

Effet magnétocalorique dans des couches minces de doubles pérovskites ferromagnétiques

par

Dominique Matte

mémoire présenté au département de Physique
en vue de l'obtention du grade de maître ès sciences (M.Sc.)

FACULTÉ DES SCIENCES
UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE

Sherbrooke, Québec, Canada, 16 décembre 2014

Le 16 décembre 2014

le jury a accepté le mémoire de Monsieur Dominique Matte dans sa version finale.

Membres du jury

Professeur Patrick Fournier
Directeur de recherche
Département de physique

Professeur René Côté
Membre interne
Département de physique

Professeur Louis Taillefer
Président rapporteur
Département de physique

*"Anything that can go wrong,
will go wrong",
Murphy's law*

*"Shut, peu importe c'que tu fais,
Pat va t'entendre!",
Anonyme*

*"Imagination is more important
than knowledge...",
Albert Einstein*

Sommaire

La réfrigération magnétique est une alternative verte et théoriquement plus efficace que les systèmes de refroidissement classiques utilisant des cycles de détente/compression de gaz nocifs pour l'environnement comme les CFC et les HCFC. Malheureusement, les meilleurs matériaux utilisés actuellement dans les prototypes de réfrigération magnétique sont très dispendieux (5000\$/kg pour le Gd) ce qui limite leur utilisation. La découverte de l'effet magnétocalorique géant en 1997 près de la température ambiante a fait exploser le nombre de publications dans le domaine. La recherche du matériau idéal était lancée. Les principales caractéristiques recherchées sont un grand effet magnétocalorique et une grande capacité réfrigérante. L'effet magnétocalorique correspond au changement d'entropie lors de l'application d'un champ magnétique. Elle est importante près des transitions magnétiques. Parmi les familles de matériaux étudiées pour leur effet magnétocalorique, on retrouve les manganites. Avec des structures cristallines apparentées, le $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ (LNMO) et le $\text{Pr}_2\text{NiMnO}_6$ (PNMO), des doubles pérovskites, possèdent des transitions magnétiques légèrement sous la température ambiante, soit 280 K et 212 K. De plus, le caractère isolant, la stabilité et le faible coût de ces matériaux leur procurent un net avantage pour leur intégration dans des systèmes de réfrigération magnétique.

Dans ce mémoire, la croissance par ablation laser pulsé de couches minces de doubles pérovskites ($\text{La}_2\text{NiMnO}_6$, $\text{Pr}_2\text{NiMnO}_6$) et d'hétérostructures de ces composés a été effectuée. Une caractérisation de la structure des échantillons à l'aide de la diffraction des rayons X a permis d'analyser les variations des paramètres de réseau en plan et hors plan en fonction de la température et de la pression d'oxygène lors de la croissance. La texture des couches a également été mesurée. La structure des échantillons a pu être mise en relation avec les propriétés magnétiques des matériaux. La variation de pression d'oxygène lors de la croissance permet de contrôler la proportion des phases ordonnée et désordonnée magnétiquement dans les échantillons de $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$. L'aimantation à sa-

turation ainsi que les températures de transition des phases ordonnée et désordonnée du LNMO sont obtenues à l'aide de mesures d'aimantation en fonction du champ magnétique et en fonction de la température respectivement.

L'effet magnéto-calorique a été mesuré sur tous les échantillons pour des gammes de températures allant de 10 K à 320 K. La variation d'entropie maximale de 2,1 J/kgK pour un champ magnétique de 0-7T est obtenue pour l'échantillon à 300 mTorr. Par contre, la présence de la phase désordonnée dans certains échantillons élargit le pic de variation d'entropie en fonction de la température augmentant ainsi la capacité réfrigérante de l'échantillon. La capacité réfrigérante est alors comparable à celle du $\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$. De plus, une variation d'entropie en forme de plateau sur une très large gamme de température (55 K à 298 K) maximise l'efficacité des cycles thermodynamiques. Un plateau s'étalant sur une aussi grande gamme de température n'avait jamais encore été observé. Une autre technique pour élargir le pic de variation d'entropie est de combiner deux matériaux possédant des transitions magnétiques rapprochées en température. Une bicouche de LNMO/PNMO et une tricouche de LNMO/LPNMO(LaPrNiMnO_6)/PNMO ont donc été déposées. Un plateau de variation d'entropie a été obtenu sur une gamme de température allant de 152 K à 298 K. Par contre, des problèmes dans la croissance du LPNMO ont nui au magnétisme et réduit grandement l'effet magnéto-calorique. La faible aimantation rémanente, le faible champ coercitif et la nature isolante des échantillons leurs procurent également un avantage pour une application dans un système de réfrigération magnétique.

Remerciements

Je voudrais d'abord remercier mon directeur de recherche, Pr. Patrick Fournier. Tout d'abord, pour m'avoir supervisé lors de mon premier stage où j'ai appris la technique de croissance par ablation laser pulsé et les différentes techniques de caractérisation. Merci pour avoir accepté par la suite de me superviser pendant toute la durée de ma maîtrise. De nombreux problèmes ont retardé le déroulement de mon projet initial, ce ne fût pas une maîtrise standard. Mais Patrick m'a accompagné et supporté dans le choix d'un second projet de recherche. En mettant ma recherche en priorité, cela nous a permis de rattraper ma maîtrise. Il a toujours été disponible, que ce soit pour résoudre des problèmes de laboratoire, pour discuter des différentes mesures à effectuer ou des résultats obtenus ainsi que pour répondre à mes questionnements sur la physique du solide.

Un grand merci également au postdoctorant, Mohammed Balli. Son arrivée dans le groupe de recherche a été salubre pour le déroulement de ma maîtrise. C'est suite à sa présentation à l'école d'été du RQEMP, il y a à peine un an, que mon nouveau projet est né. Sans lui, l'idée de changer de projet aussi tardivement dans ma maîtrise ne me serait pas venue à l'esprit et je n'aurais jamais découvert le merveilleux domaine de la réfrigération magnétique. Merci également pour toutes ses connaissances, ses conseils et ses encouragements qui m'ont permis de réaliser cette maîtrise éclair. Son enthousiasme en voyant mes résultats m'a poussé à continuer mes recherches et à comprendre plus en profondeur mes résultats.

J'aimerais remercier Alexandre Ouellet pour le travail d'exploration effectué lors de son stage un an avant le début de mon projet. La connaissance des conditions de croissance de la phase ordonnée de mes matériaux a facilité le changement de projet tardif et a permis de terminer ma maîtrise relativement rapidement.

Merci aussi à Mathieu de Lafontaine pour tous les échantillons et les mesures de diffraction des rayons X effectuées lors de son stage. Son aide a permis de faire décoller à toute vitesse mon nouveau projet.

Je remercie tous les membres du groupe de recherche de Patrick Fournier, soit Jonathan Gaudet, Maxime Dion, Guillaume Hardy et Laurent Olivier. En particulier, Jonathan Gaudet qui m'a énormément soutenu lors des moments creux de ma maîtrise ainsi que Maxime Dion pour toutes les connaissances et toutes les explications qu'il m'a transmises au cours de ma maîtrise. J'aimerais également remercier l'équipe de techniciens et d'assistants de recherche du département. En particulier, Kim Doan Nguyen Thi pour la préparation des cibles, Keven Parenteau-Cloutier pour son aide dans les salles propres et Stéphane Pelletier pour le remplissage des nombreuses bonbonnes d'hélium liquide et la réparation plutôt fréquente des appareils de laboratoire.

Je remercie tous les organismes subventionnaires qui ont rendu possible mon projet soit le conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada (CRSNG), le Fonds de recherche québécois, nature et technologies (FRQ-NT), l'Institut Canadien de Recherches Avancées (ICRA) et la Fondation canadienne pour l'innovation (FCI).

Avec les débuts difficiles de ma maîtrise, j'ai eu besoin de beaucoup de soutien moral. Le support de mes amis et de ma famille m'a vraiment aidé. Je remercie tous les membres de la promotions Mezenplus, en particulier Ken St-Arnaud, Karl Thibault et Gabriel Poulin-Lamarre. On se revoit tous au "Shack à Doom 2" l'été prochain!!! Un grand merci à toute ma famille, pour m'avoir changé les idées et me redonner le sourire. Personne ne peut résister à un neveu et une nièce débordant de joie en me voyant arriver. Un merci spécial à mes parents pour tout le support qu'ils m'ont fourni depuis toujours. Ils m'ont appuyé dans tout ce que j'ai voulu entreprendre. Ils sont des modèles pour moi en terme de valeurs et de persévérance.

Finalement, j'aimerais remercier ma blonde, Marianne, pour être entrée dans ma vie depuis bientôt un an. Elle a su m'appuyer lors du processus de rédaction de mon mémoire.

Table des matières

Table des matières	xi
Liste des tableaux	xv
Liste des figures	xvii
Introduction	1
1 Cadre théorique	5
1.1 Effet magnétocalorique	5
1.1.1 Principe de l'effet magnétocalorique	5
1.1.2 Refroidissement magnétique	8
1.1.3 Cycle de refroidissement magnétique	9
1.1.4 Thermodynamique	14
1.2 Matériaux avec effet magnétocalorique important	17
1.2.1 Gd	18
1.2.2 $Gd_5Ge_2Si_2$	18
1.2.3 Propriétés du matériau magnétocalorique idéal	19
1.3 Doubles pérovskites	20
1.3.1 Pérovskites	20
1.3.2 Structure cristalline et magnétisme	23
1.3.3 La_2NiMnO_6 et Pr_2NiMnO_6	27
2 Méthode expérimentale	31
2.1 Ablation laser	31
2.1.1 Montage d'ablation laser	31
2.1.2 Échantillons	33

2.2	Diffraction des rayons X	34
2.2.1	Description théorique	34
2.2.2	Diffractomètre	35
2.2.3	Types de mesures	37
2.2.4	Alignement	42
2.3	Magnétomètre	43
2.3.1	Fonctionnement	43
2.3.2	Types de mesures	45
2.4	Mesures d'épaisseur	48
3	Monocouches	49
3.1	$\text{La}_2\text{NiMnO}_6$	49
3.1.1	Diffraction des rayons-X	50
3.1.2	Mesures d'aimantation	64
3.1.3	Effet magnétocalorique	70
3.1.4	Capacité réfrigérante	77
3.2	$\text{Pr}_2\text{NiMnO}_6$	80
3.2.1	Diffraction des rayons X	80
3.2.2	Mesures d'aimantation	85
3.2.3	Effet magnétocalorique	88
3.2.4	Capacité réfrigérante	89
3.3	Résumé des monocouches de LNMO et de PNMO	90
4	Multicouches	93
4.1	Bicouche	93
4.1.1	Diffraction des rayons X	94
4.1.2	Mesures d'aimantation	98
4.1.3	Effet magnétocalorique	101
4.1.4	Capacité réfrigérante	104
4.2	Tricouche	106
4.2.1	Diffraction des rayons X	106
4.2.2	Mesures d'aimantation	110
4.2.3	Effet magnétocalorique	112
4.3	Résumé des multicouches	114

<i>Table des matières</i>	xiii
Conclusion	117
A Mesures d'aimantation	121
B Effet magnéto-calorique	125
Bibliographie	125

Liste des tableaux

3.1	Conditions de croissance des différents échantillons de LNMO	49
3.2	Épaisseurs des différents échantillons de LNMO pour des monocouches produites à l'aide de 18000 pulses de laser.	50
3.3	Résumé des mesures de type θ - 2θ et en bercement sur les échantillons de LNMO	56
3.4	LNMO : Résumé de la cartographie de l'espace réciproque	63
3.5	PNMO : Résumé des mesures de θ - 2θ et en bercement pour la phase désordonnée et pour la phase ordonnée de chaque échantillon.	82
3.6	PNMO : Résumé des mesures de cartographie de l'espace réciproque pour la phase désordonnée et la phase ordonnée des échantillons de PNMO. . .	85
4.1	Bicouche de LNMO/PNMO : Résumé des mesures θ - 2θ et en bercement .	95
4.2	Bicouche de LNMO/PNMO : Résumé des mesures de cartographie de l'espace réciproque et comparaison avec les monocouches	98
4.3	Bicouche de LNMO/PNMO : Résumé des mesures θ - 2θ et en bercement .	108
4.4	Tricouche de LNMO/LPNMO/PNMO : Résumé de la cartographie de l'espace réciproque.	111

Liste des figures

1.1	Principe de l'effet magnétocalorique	7
1.2	Entropie et variation d'entropie	8
1.3	Principe du refroidissement magnétique	9
1.4	Cycle d'Ericsson	11
1.5	Cycle de Brayton	11
1.6	Cycle AMRR	12
1.7	Principe de la réfrigération magnétique par un cycle AMRR	13
1.8	Structure pérovskite	21
1.9	Super-échange : LaMnO_3	23
1.10	Super-échange : LaNiO_3	24
1.11	Structure double pérovskite	25
1.12	Super-échange : $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$	25
1.13	Super-échange : A_2NiMnO_6 phase désordonnée	26
1.14	Super-échange : A_2NiMnO_6 phase ordonnée	27
2.1	Montage d'ablation laser	32
2.2	Loi de Bragg	35
2.3	Type de mesure : θ - 2θ	38
2.4	Type de mesure : Berceement	39
2.5	Type de mesure : Cartographie de l'espace réciproque	41
2.6	Magnétomètre de type SQUID	45
3.1	LNMO, 810 °C et 200 mTorr d'O ₂ : θ - 2θ	51
3.2	LNMO, 810 °C : θ - 2θ vs pression d'O ₂	52
3.3	LNMO, 200 mTorr d'O ₂ : θ - 2θ vs T	53
3.4	LNMO, 400 mTorr d'O ₂ : θ - 2θ vs T	54

3.5	LNMO, 600 mTorr d'O ₂ : $\theta-2\theta$ vs T	54
3.6	LNMO, 810 °C : Mesures en bercement vs pression d'oxygène	57
3.7	LNMO, 200 mTorr d'O ₂ : Mesures en bercement vs T	58
3.8	LNMO, 400 mTorr d'O ₂ : Mesures en bercement vs T	58
3.9	LNMO, 600 mTorr d'O ₂ : Mesures en bercement vs T	59
3.10	LNMO, 810 °C et 200 mTorr : Cartographie de l'espace réciproque, . . .	60
3.11	LNMO, 810 °C et 200 mTorr : Cartographie	61
3.12	LNMO à 810 °C : a_{IP} et a_{OOP} vs P	64
3.13	LNMO, 810 °C : M vs T	66
3.14	LNMO, 810 °C et 400 mTorr : M vs H	68
3.15	LNMO, 810 °C : M vs T à 7 T	68
3.16	LNMO, 810 °C : M_R vs T	69
3.17	LNMO, 810 °C 300 mTorr : Aimantation brute	71
3.18	LNMO, 810 °C et 300 mTorr : Aimantation de la monocouche	72
3.19	LNMO, 810 °C et 300 mTorr : EMC	74
3.20	LNMO, 810 °C : EMC, 0-1 T	76
3.21	LNMO : EMC, 0-7T	77
3.22	LNMO, 810 °C : Capacité réfrigérante	79
3.23	PNMO : $\theta-2\theta$	81
3.24	PNMO : Mesures en bercement	83
3.25	PNMO, 800 °C et 800 mTorr : Cartographie	84
3.26	PNMO, 800 °C et 800 mTorr : M vs T	86
3.27	PNMO, 800 °C et 800 mTorr : M vs H	87
3.28	PNMO, 800 °C et 800 mTorr : M_R	88
3.29	PNMO, 800 °C et 800 mTorr : EMC	89
3.30	PNMO, 800 °C et 800 mTorr : RC	90
4.1	Bicouche, LNMO/PNMO : $\theta-2\theta$	95
4.2	Bicouche, LNMO/PNMO : Mesures en bercement	96
4.3	Bicouche, LNMO/PNMO : Cartographie	97
4.4	Bicouche, LNMO/PNMO : M vs T	99
4.5	Bicouche, LNMO/PNMO : M vs H	100
4.6	Bicouche, LNMO/PNMO : M_R	101
4.7	Bicouche, LNMO/PNMO : EMC	102

4.8	Bicouche vs monocouches : EMC 0-1 T	103
4.9	Bicouche vs monocouches : EMC 0-7 T	104
4.10	Bicouche : Capacité réfrigérante	105
4.11	Tricouche, LNMO/LPNMO/PNMO : $\theta-2\theta$	107
4.12	Tricouche, LNMO/LPNMO/PNMO : Mesures en bercement	109
4.13	Tricouche, LNMO/LPNMO/PNMO : Cartographie	110
4.14	Tricouche, LNMO/LPNMO/PNMO : M vs T	112
4.15	Tricouche, LNMO/LPNMO/PNMO : M_R	113
4.16	Tricouche, LNMO/LPNMO/PNMO : EMC	114
A.1	LNMO, 200 mTorr : M vs T	121
A.2	LNMO, 400 mTorr : M vs T	122
A.3	LNMO, 600 mTorr : M vs T	122
A.4	LNMO, 810 °C : Désaimantation vs T	123
B.1	LNMO, 810 °C et 100 mTorr : EMC	125
B.2	LNMO, 810 °C et 200 mTorr : EMC	126
B.3	LNMO, 810 °C et 400 mTorr : EMC	126
B.4	LNMO, 810 °C et 600 mTorr : EMC	127

Introduction

Les technologies de refroidissement sont de plus en plus importantes. Elles sont présentes partout que ce soit dans les réfrigérateurs utilisés dans toutes les maisons jusqu'aux plus grands laboratoires de recherche en physique. L'effet magnétocalorique était surtout utilisé pour refroidir à ultra-basse température ($T < 1$ mK) par désaimantation adiabatique à l'aide de sels paramagnétiques [1]. Plus récemment, la détérioration rapide de la couche d'ozone, causée en partie par les gaz CFC et HCFC utilisés dans les systèmes de refroidissement classiques basés sur les cycles de compression et de détente de gaz, ainsi que le réchauffement climatique poussent les chercheurs à développer des systèmes de refroidissement plus écologiques applicables sur toutes les gammes de température, surtout autour de la température ambiante. Le refroidissement magnétique, basé sur les matériaux à effet magnétocalorique, est un très bon candidat. Il possède plusieurs avantages. La réversibilité de l'effet magnétocalorique lors des cycles d'aimantation et de désaimantation assure une grande efficacité pouvant atteindre théoriquement 60%, ce qui est considérablement plus important que la limite théorique des systèmes de refroidissement classiques au gaz qui est de 40%. De plus, elle permettrait d'éliminer des gaz nocifs pour l'environnement en utilisant plutôt de l'eau, de l'alcool ou de l'huile comme fluide caloporteur. Finalement, la possibilité de fabriquer des systèmes compacts de refroidissement et la large gamme de température d'utilisation permet une multitude d'applications grâce à la réfrigération magnétique [2].

Pendant plusieurs années, le seul matériau utilisé pour le refroidissement magnétique à haute température fut le Gadolinium (Gd), une terre rare dont la température de transition magnétique est à 294K. Malgré ses bonnes performances autour de la température ambiante, le Gd possède de nombreux désavantages qui limitent son utilisation dans des systèmes commerciaux. Tout d'abord, il s'agit d'un métal, ce qui augmente les pertes d'énergie liées aux courants de Foucault induits à chaque cycle magnétique. Ensuite, le

Gd s'oxyde facilement et perd ainsi ses propriétés magnétiques. Il n'est seulement efficace que sur une petite gamme de température autour de l'ambiante. Finalement, son coût très élevé d'environ 5000\$/kg empêche son utilisation pour le refroidissement destiné au grand public. Beaucoup de recherches ont été réalisées afin de trouver un matériau pouvant remplacer le gadolinium.

En 1997, l'effet magnétocalorique géant dans les composés $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$ a été découvert [3]. Le composé $Gd_5Ge_2Si_2$ possède à 276K une variation d'entropie maximale de 18 J/kgK sous un champ de 5T soit plus d'une fois et demi plus grand que le gadolinium [2]. La température du maximum d'entropie peut être ajustée en changeant la proportion de Ge et de Si du composé. Ces composés sont dispendieux à produire et possèdent un hystérésis thermique et magnétique important qui nuit à leur efficacité. Par contre, cette découverte a révolutionné la recherche dans le domaine de l'effet magnétocalorique. Depuis, l'effet magnétocalorique a été mesuré sur une multitude de matériaux afin de trouver un nouveau matériau moins dispendieux avec des performances similaires ou supérieures, chaque matériau possédant des avantages et des inconvénients. Une des familles de matériaux étudiée est celle des manganites [4]. Les matériaux étudiés dans ce mémoire sont apparentés à cette famille i.e. le La_2NiMnO_6 et le Pr_2NiMnO_6 qui sont aussi appelés les doubles pérovskites.

L'objectif principal de ce projet est de démontrer que la plage d'efficacité de l'effet magnétocalorique peut être agrandie, entre autres en combinant deux matériaux dans une hétérostructure grâce au grand contrôle de la qualité cristalline des couches minces déposées par ablation laser pulsée. L'effet magnétocalorique n'est pas mesuré fréquemment avec des couches minces puisque la faible intensité du signal magnétique rend la mesure très difficile. De plus, l'effet magnétocalorique sur le La_2NiMnO_6 et le Pr_2NiMnO_6 reste à caractériser.

Dans le chapitre 1, la théorie de l'effet magnétocalorique ainsi que son application au refroidissement magnétique sont présentés. Les propriétés des meilleurs matériaux magnétocaloriques et du matériau idéal y sont décrites. La structure double pérovskite, le magnétisme lié à l'interaction de super-échange ainsi que les propriétés des matériaux étudiées sont exposés également.

Au chapitre 2, les différents montages expérimentaux et les méthodes utilisés pour

produire et caractériser la structure cristalline ainsi que les propriétés magnétiques des différents échantillons sont présentés. La croissance par ablation laser pulsé est d'abord abordé. Ensuite, le montage de diffraction des rayons X ainsi que les différents type de mesures (θ - 2θ , mesure en berceement, cartographie de l'espace réciproque, balayage en ϕ)y sont présentés. Le fonctionnement du magnétomètre de type SQUID est ensuite décrit ainsi que les différents types de mesures effectuées (M vs T, M vs H, effet magnétocalorique).

Les résultats sont présentés dans les chapitre 3 et 4. Les résultats obtenus pour les différentes monocouches de $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ et $\text{Pr}_2\text{NiMnO}_6$ ainsi que leurs analyses sont présentés au chapitre 3. La texture ainsi que les paramètres en plan et hors plan ont été mesurés en fonction de la température et de la pression d'oxygène lors de la croissance. La structure des échantillons a pu être mise en relation avec les propriétés magnétiques des matériaux. La variation de pression d'oxygène lors de la croissance permet de contrôler la proportion de phase ordonnée et désordonnée magnétiquement dans les échantillons de $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$. L'effet magnétocalorique a été mesuré sur tous les échantillons pour des gammes de températures allant de 10 K à 320 K. La présence de la phase désordonnée augmente la largeur du pic de variation d'entropie en fonction de la température ce qui augmente la capacité réfrigérante de l'échantillon. L'échantillon à 600 mTorr, ayant des phases ordonnées et désordonnées dans des proportions similaires, possède une variation d'entropie en forme de plateau en fonction de la température à haut champ magnétique ce qui est très avantageux lors de l'application au refroidissement magnétique. Le plateau est très étendu en température (55-298 K) ce qui n'avait encore jamais été observé. Malgré une faible amplitude de variation d'entropie (1,2 J/kgK), l'échantillon possède la capacité réfrigérante la plus élevée soit de 234 J/kg pour un champ de 0-7T, ce qui est comparable à celle du $\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$. La faible aimantation rémanente, le faible champ coercitif et la nature isolante des échantillons leur procurent également un avantage lors de l'application dans un système de réfrigération magnétique.

Une autre technique pour élargir le pic de variation d'entropie est de combiner deux matériaux possédant des transitions magnétiques rapprochées en température. Une bicouche de LNMO/PNMO ainsi qu'une tricouche de LNMO/LPNMO/PNMO ont été déposées. La caractérisation et l'analyse de ces multicouches sont présentées au chapitre 5. Dans la bicouche, deux transitions magnétiques donnent lieu à deux pics distincts

de variations d'entropie à des températures de 204 K et 255 K lors des mesures d'effet magnétocalorique à faible champ magnétique. À haut champ magnétique, les deux pics se confondent et forme un plateau à une amplitude de 1,7 J/kgK sur une gamme de température de 152 à 298 K. Sa capacité réfrigérante de 196 J/kg pour un champ magnétique de 7T est plus élevée que celle des couches qui composent la bicouche. L'ajout d'une couche de LaPrNiMnO_6 (LPNMO), ayant une transition magnétique située entre le LNMO et le PNMO pour former une tricouche de LNMO/LPNMO/PNMO a été tenté afin d'améliorer le plateau à faible champ. Malheureusement, des problèmes dans la croissance du LPNMO ont nuit au magnétisme et réduit grandement l'effet magnétocalorique.

Finalement, une conclusion résumant les principaux résultats importants est présentée. Les échantillons produits possèdent des propriétés magnétocaloriques exceptionnelles qui font d'eux des excellents candidats pour le refroidissement magnétique. Les prochaines étapes dans la suite de ce projet y sont également présentées.

Chapitre 1

Cadre théorique

Dans ce chapitre, le principe de l'effet magnétocalorique et de son application à la réfrigération magnétique sont d'abord expliqués. Ensuite, les propriétés de certains bons matériaux magnétocaloriques seront présentées ainsi que les propriétés du matériau magnétocalorique idéal. Finalement, les propriétés structurales et magnétiques de la famille des pérovskites seront abordées. Les matériaux étudiés dans ce mémoire font partie de cette famille.

1.1 Effet magnétocalorique

Dans cette section, le principe de l'effet magnétocalorique sera d'abord expliqué. Son application au refroidissement magnétique ainsi que les cycles thermodynamiques utilisés seront ensuite détaillés. Finalement, une analyse thermodynamique permettra d'obtenir les équations nécessaires afin de mesurer l'effet magnétocalorique d'un matériau.

1.1.1 Principe de l'effet magnétocalorique

L'effet magnétocalorique est défini comme le changement de température de certains matériaux magnétiques dû à la variation d'un champ magnétique extérieur. Il est le résultat de la variation de l'entropie magnétique du solide provenant du couplage entre les moments magnétiques et le champ magnétique extérieur. L'entropie totale du solide se divise en trois parties. Premièrement, il y a l'entropie du réseau S_R qui provient de la présence de phonons thermiques. Deuxièmement, l'entropie électronique S_E qui provient des électrons (très faible pour les matériaux isolants) et finalement, l'entropie magnétique

provenant de la distribution des spins dans le matériau. Dans la plupart des matériaux, l'application d'un champ magnétique extérieur ne change pas (ou peu) le réseau cristallin ni son comportement électronique. L'entropie du réseau et l'entropie électrique sont indépendantes du champ magnétique H appliqué. L'entropie magnétique tant qu'à elle, dépend fortement du champ H . L'entropie peut être exprimée en fonction du nombre d'états accessibles Ω comme suit :

$$S(E, N, V, H, \dots) = k_B \ln \Omega(E, N, V, H, \dots) \quad (1.1)$$

où E est l'énergie du système, N le nombre de particules, V le volume et k_B la constante de Boltzmann. L'application d'un champ magnétique aligne les moments magnétiques des matériaux magnétiques ce qui diminue leur nombre d'états accessibles et ainsi diminue leur entropie magnétique (fig. 1.1). Si le matériau magnétique est en contact avec un réservoir de chaleur, le processus est isotherme ($T = \text{constante}$) et l'entropie du matériau diminue (fig. 1.1a) au profit de l'augmentation de l'entropie du réservoir. À une température T constante et pour une variation de champ ΔH , nous avons donc une variation $\Delta S_M(T, \Delta H)$ de l'entropie magnétique tandis que S_R et S_E demeurent constantes.

Par contre, si le système est isolé, le processus est adiabatique et l'entropie totale doit demeurer constante ($\Delta S = 0$). L'entropie du réseau et des électrons doit compenser pour la perte d'entropie magnétique ($\Delta S_M = -\Delta(S_R + S_E)$). En d'autres mots, la perte d'agitation magnétique des spins est compensée par l'augmentation de l'agitation thermique du réseau et des électrons. Il y a donc une augmentation ou une diminution de la température du système dépendamment du signe de la variation de champ magnétique ΔH (fig. 1.1b). Ce changement de température est appelé variation de température adiabatique $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$ et est l'effet central d'intérêt pour les systèmes de réfrigération magnétique.

Dans le diagramme présenté à la fig. 1.2a, deux courbes d'entropie totale en fonction de la température sont représentées pour deux champs magnétiques différents. La courbe d'entropie à plus faible champ magnétique est à des valeurs d'entropie plus élevées que celle à plus grand champ magnétique. Les deux processus mentionnés précédemment sont représentés par les lignes pointillées. Tout d'abord, le processus isotherme permet de passer d'une courbe à l'autre de façon verticale (en changeant l'entropie, ΔS_M) en variant le champ magnétique. Le processus adiabatique permet de passer horizontalement (en changeant la température de ΔT_{ad}) d'une courbe à l'autre. Ces processus sont d'autant

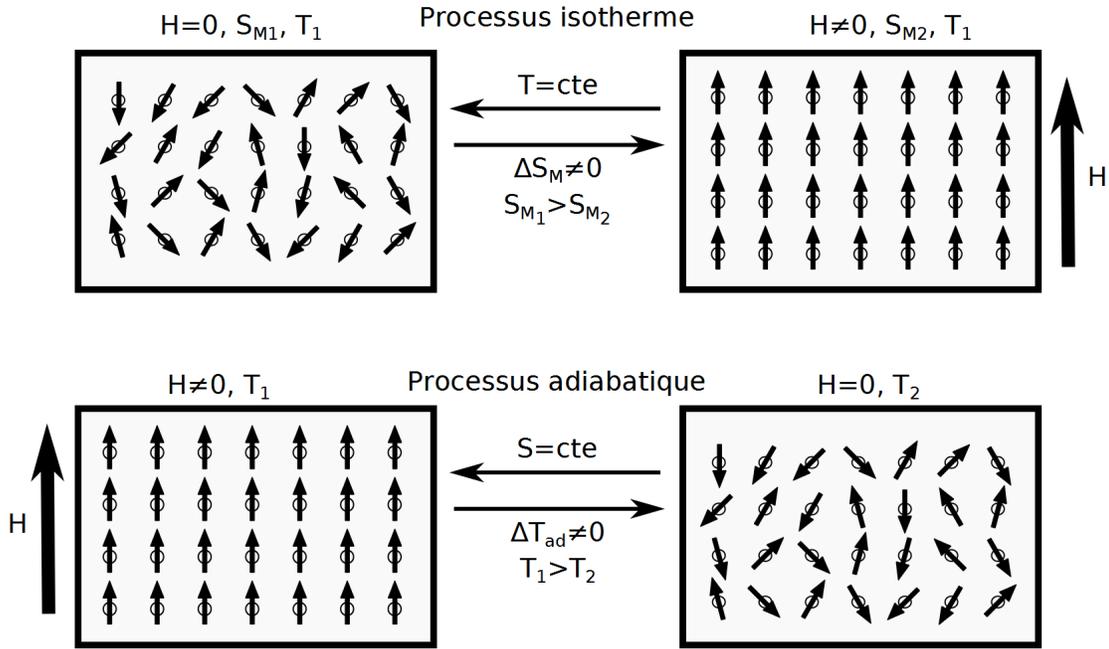


FIGURE 1.1 – **Principe de l’effet magnétocalorique** : Lorsque le système est maintenu à température constante, l’apparition ou la disparition d’un champ magnétique extérieur a pour effet de diminuer ou d’augmenter l’entropie magnétique du système (ΔS_{ad}). Par ailleurs, si le processus est adiabatique, c’est la température du système qui changera (ΔT_{ad}) sous l’effet de l’apparition ou la disparition du champ magnétique extérieur.

plus importants que la différence entre les deux courbes est grande. Pour maximiser cette différence, le champ H_i est choisi nul ($H_i=0$) et le champ H_f est élevé (entre 1T et 7T). Cette différence d’entropie magnétique est représentée par le diagramme de la fig. 1.2b en fonction de la température. La variation d’entropie passe par un maximum à la température de transition magnétique (T_C). Elle diminue rapidement au-dessus et au-dessous de la transition. La largeur à mi-hauteur de la variation d’entropie est représentée par ΔT_S . Elle permet de calculer la capacité réfrigérante (RC) évaluée à partir de la variation d’entropie magnétique qui est donnée par :

$$RC(S) = \int_{\Delta T_S} \Delta S_M \times dT. \quad (1.2)$$

Il s’agit d’une des propriétés les plus importantes d’un matériau magnétocalorique. Plus la capacité réfrigérante est élevée, plus le refroidissement magnétique sera important.

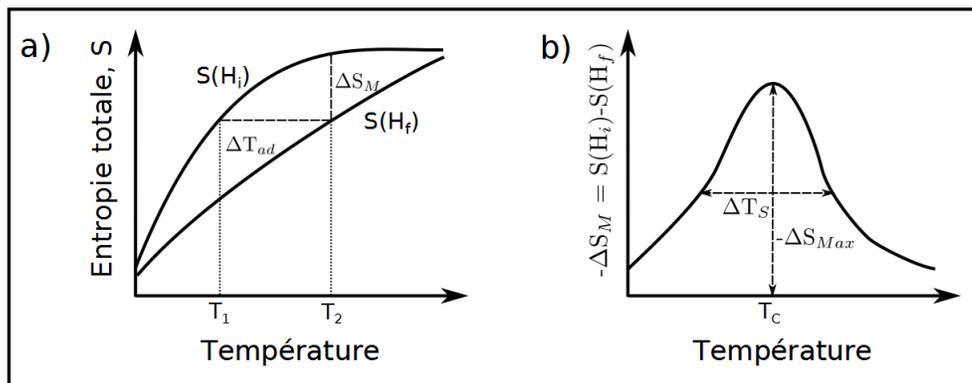


FIGURE 1.2 – **Entropie et variation d'entropie** : a) Diagramme de l'entropie totale en fonction de la température pour deux champs magnétiques différents H_i et H_f ($H_i < H_f$). Le ΔS_M représente la variation d'entropie dans le processus isotherme de variation de champ magnétique et le ΔT_{ad} représente la variation de température lors du processus adiabatique. b) Diagramme de la variation d'entropie magnétique en fonction de la température qui passe par un maximum (ΔS_{max}) à la température de Curie (T_C) du matériau. ΔT_S est la largeur à mi-hauteur en température du pic de ΔS .

Transition du 1^{er} vs 2^e ordre La capacité réfrigérante dépend donc de l'amplitude de la variation d'entropie ainsi que de la largeur à mi-hauteur du pic de variation d'entropie. Lors d'une transition du 1^{er} ordre, la transition magnétique est très rapide. La variation d'entropie est donc très grande à la température de transition. Par contre, le pic de variation d'entropie est très étroit. La plage d'utilisation d'un tel matériau pour la réfrigération magnétique serait donc très limitée en température. De plus, il y a souvent un hystérésis thermique qui nuit au cycle de refroidissement lors de l'application de ces matériaux pour la réfrigération magnétique. Pour les transitions du 2^e ordre, la transition magnétique est beaucoup plus large en température. Le ΔS_{max} demeure élevé sur une plus large gamme de température ce qui permet d'obtenir de grandes capacités réfrigérantes. De plus, l'hystérésis thermique est inexistante contrairement aux transitions du 1^{er} ordre.

1.1.2 Refroidissement magnétique

Les deux processus présentés plus tôt (isotherme, adiabatique) permettent d'effectuer le refroidissement magnétique. La fig. 1.3 permet de voir simplement comment y arriver. Tout d'abord, le matériau magnéto-calorique (réfrigérant) est placé en contact avec le matériau à refroidir (échantillon)(a). Un gaz d'échange maintient la température constante. Un champ magnétique est appliqué à température constante (processus isotherme) afin d'aimanter le matériau magnéto-calorique (b). Le gaz d'échange est ensuite

enlevé afin d'isoler thermiquement le système (c). Le champ magnétique est alors diminué (à zero)(d). Le matériau à refroidir fournit l'énergie nécessaire à la désaimantation du matériau magnéto-calorique ce qui diminue sa température (processus adiabatique).

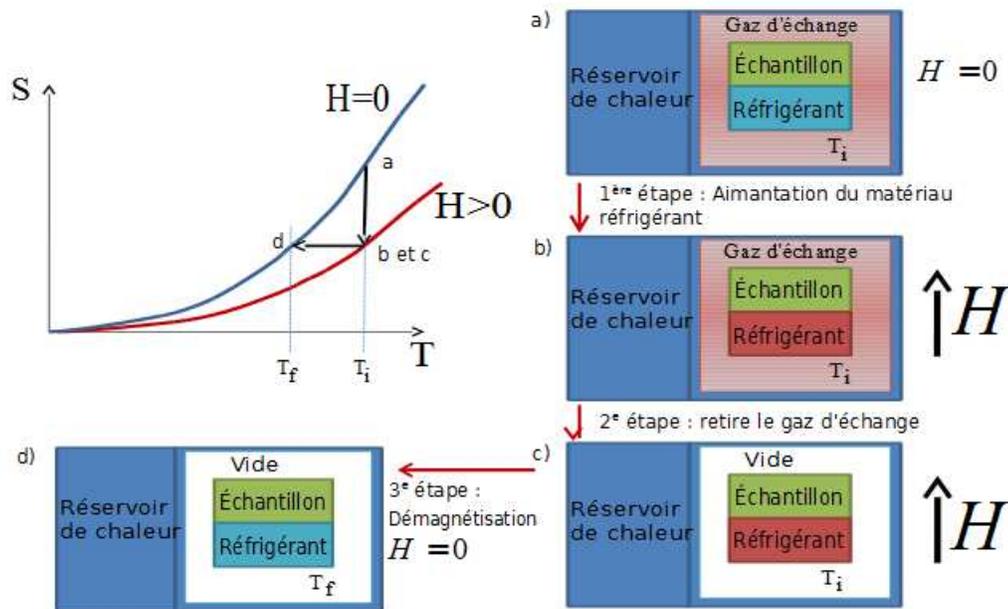


FIGURE 1.3 – **Principe du refroidissement magnétique** : a) L'échantillon à réfrigérer est en contact avec le matériau magnéto-calorique. b) Un champ magnétique est appliqué à température constante (processus isotherme) c) Le gaz d'échange est retiré afin d'isoler thermiquement le système. d) Le champ magnétique est retiré (processus adiabatique). La température de l'échantillon diminue grâce au contact thermique avec le matériau magnéto-calorique.

1.1.3 Cycle de refroidissement magnétique

Il est possible d'effectuer des cycles thermodynamiques pour maximiser le refroidissement. De nombreux cycles thermodynamiques existent. Les cycles de Carnot, d'Ericsson, de Brayton et de Stirling en font partie. Les seuls utilisables autour de la température de la pièce sont les cycles d'Ericsson et de Brayton [2]. Pour augmenter la variation de température, des cycles à régénération AMRR (Active Magnetic Regenerative Refrigeration) [5] peuvent être utilisés. Le matériau magnéto-calorique est alors soumis à une série de cycles d'aimantation et de désaimantation. Ces trois techniques de refroidissement magnétique seront brièvement expliquées dans les sections qui suivent.

Cycle d'Ericsson

Le cycle d'Ericsson est composé de deux processus isothermes et deux processus iso-champs. La fig. 1.4 représente les différentes étapes du cycle d'Ericsson. Tout d'abord, lors du processus isotherme (AB), le matériau est aimanté et une quantité de chaleur $Q_{AB}=T_c(\Delta S_{AB})$ est transférée à un réservoir chaud. Lors du processus iso-champ (BC), le matériau passe d'une température T_c à T_f en perdant une quantité de chaleur $Q_{BC}=\int_{S_C}^{S_B} TdS$. Lors du second processus isotherme (CD), le champ magnétique est supprimé et le matériau absorbe une quantité de chaleur $Q_{CD}=T_f(\Delta S_{DC})$ d'un réservoir froid. Finalement, la température est variée de T_f à T_c et une quantité de chaleur $Q_{DA}=\int_{S_D}^{S_A} TdS$ est gagnée lors du processus iso-champ (DA). L'efficacité d'un réfrigérateur est définie par le rapport entre la chaleur donnée à la source chaude et le travail fait de l'extérieur [6]. L'efficacité est donc :

$$\eta = \frac{|Q_{AB}|}{\omega} = \frac{|Q_{AB}|}{|Q_{AB}| - |Q_{CD}|} = \frac{1}{1 - \frac{|Q_{CD}|}{|Q_{AB}|}} = \frac{1}{1 - \frac{|T_f * \Delta S_{CD}|}{|T_c * \Delta S_{AB}|}}. \quad (1.3)$$

Le maximum d'efficacité est atteint lorsque les variations d'entropie sont égales c'est-à-dire lorsque $\Delta S_{AB}=\Delta S_{DC}$. L'efficacité maximale est donc donnée par :

$$\eta = \frac{1}{1 - \frac{T_f}{T_c}} = \frac{T_c}{T_c - T_f}. \quad (1.4)$$

De plus, lorsque la variation d'entropie est constante entre les courbes à champ nul et à champ non nul i.e. les deux courbes sont parallèles, la quantité de chaleur perdue lors du processus BC compense la quantité de chaleur absorbée par le matériau lors du processus DA. Seuls les échanges de chaleur avec les réservoirs de chaleur sont alors importants.

Cycle de Brayton

Le cycle de Brayton comporte deux processus adiabatiques et deux processus iso-champs. La fig. 1.5 représente les différentes étapes de ce cycle de Brayton. Lors du premier processus adiabatique (AB), le champ magnétique est appliqué ce qui entraîne une augmentation de la température du matériau magnétique. Lors du premier processus iso-champ (BC), le matériau cède une quantité de chaleur correspondant à la surface ABFE et voit sa température et son entropie diminuer. Lors du second processus adiabatique (CD), le champ magnétique est supprimé et la température du matériau diminue.

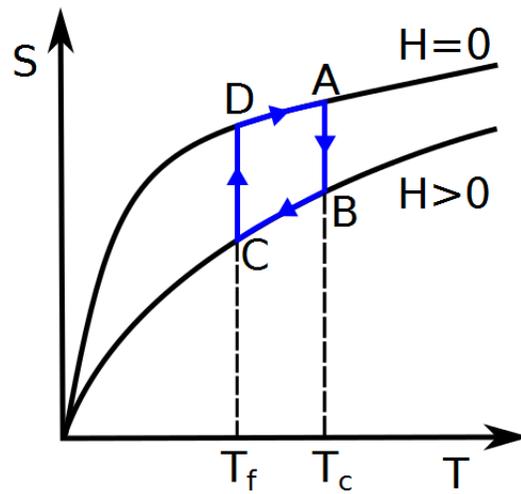


FIGURE 1.4 – Cycle d'Ericsson

Durant le processus à champ magnétique nul (DA), le matériau absorbe une quantité de chaleur correspondant à la surface DCFE. L'avantage du cycle de Brayton est que le cycle peut être appliqué à répétition afin d'élargir la différence de température entre le réservoir froid et le réservoir chaud. Il s'agit alors du cycle AMRR.

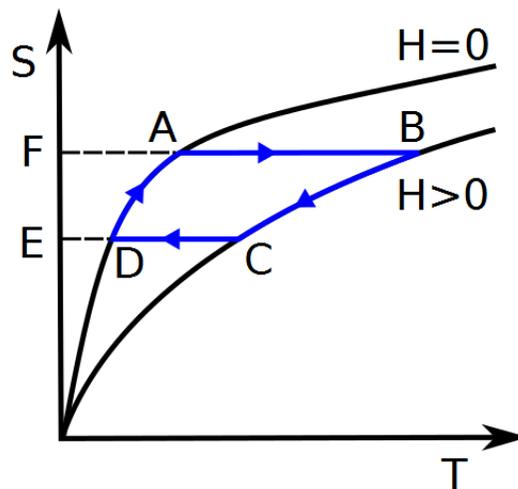


FIGURE 1.5 – Cycle de Brayton

Cycle AMRR

L'exploitation directe de l'effet magnéto-calorique ne permet pas d'obtenir de grandes variations de température autour de la température ambiante. Par contre, le cycle AMRR (Active Magnetic Regenerative Refrigeration) permet d'accroître considérablement cette variation de température. Ce cycle est actuellement utilisé dans la plupart des prototypes de réfrigérateurs magnétiques autour de la température ambiante. La fig. 1.6 représente les cycles thermodynamiques présents dans le cycle AMRR et la fig. 1.7 représente les différentes étapes du processus.

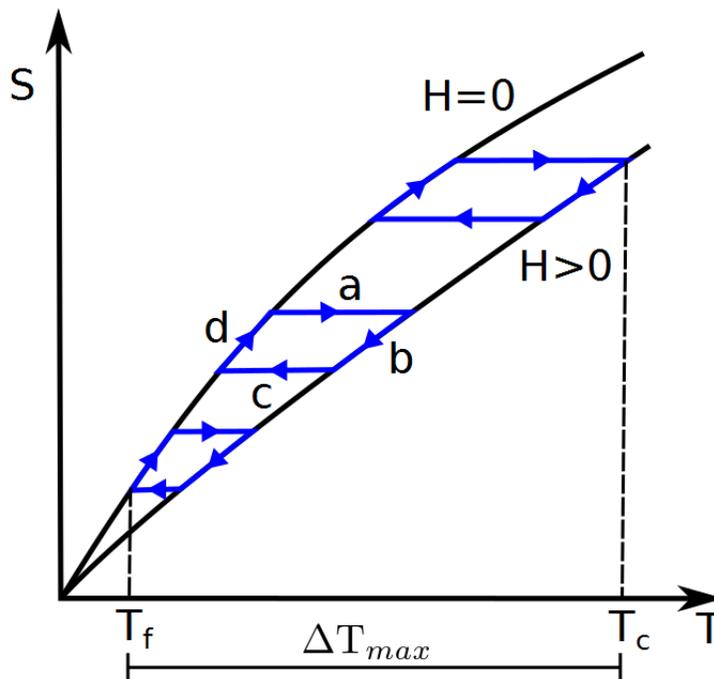


FIGURE 1.6 – Cycle AMRR

Le cycle AMRR comprend 4 étapes dont deux processus adiabatiques (fig. 1.7a,c) et deux processus isochamps (fig. 1.7b,d). La première étape est un processus adiabatique dans lequel le matériau magnéto-calorique est aimanté. Chaque partie du matériau voit sa température augmenter de ΔT . La deuxième étape est un processus isochamp dans lequel un fluide circule du réservoir froid au réservoir chaud afin d'évacuer la chaleur produite par l'aimantation du matériau. Une quantité de chaleur est retirée du fluide chaud lors de ce processus. La troisième étape est un processus adiabatique durant lequel le champ magnétique est supprimé. Chaque point du matériau voit sa température diminuer d'une valeur de ΔT . La quatrième et dernière étape est un processus isochamp dans lequel

le fluide circule de la source chaude à la source froide afin de récupérer cette baisse de température liée à la désaimantation. Comme le matériau possède un gradient de température, le cycle AMRR correspond à une série de cycles de Brayton connectés thermiquement entre eux par le transfert de chaleur via le fluide. Cette succession de cycles de Brayton dans le matériau permet d'élargir la différence de température entre la source froide et la source chaude. À chaque répétition du cycle, la température du réservoir froid diminue et celle du réservoir chaud augmente jusqu'à atteindre une valeur maximale dépendante du matériau magnéto-calorique.

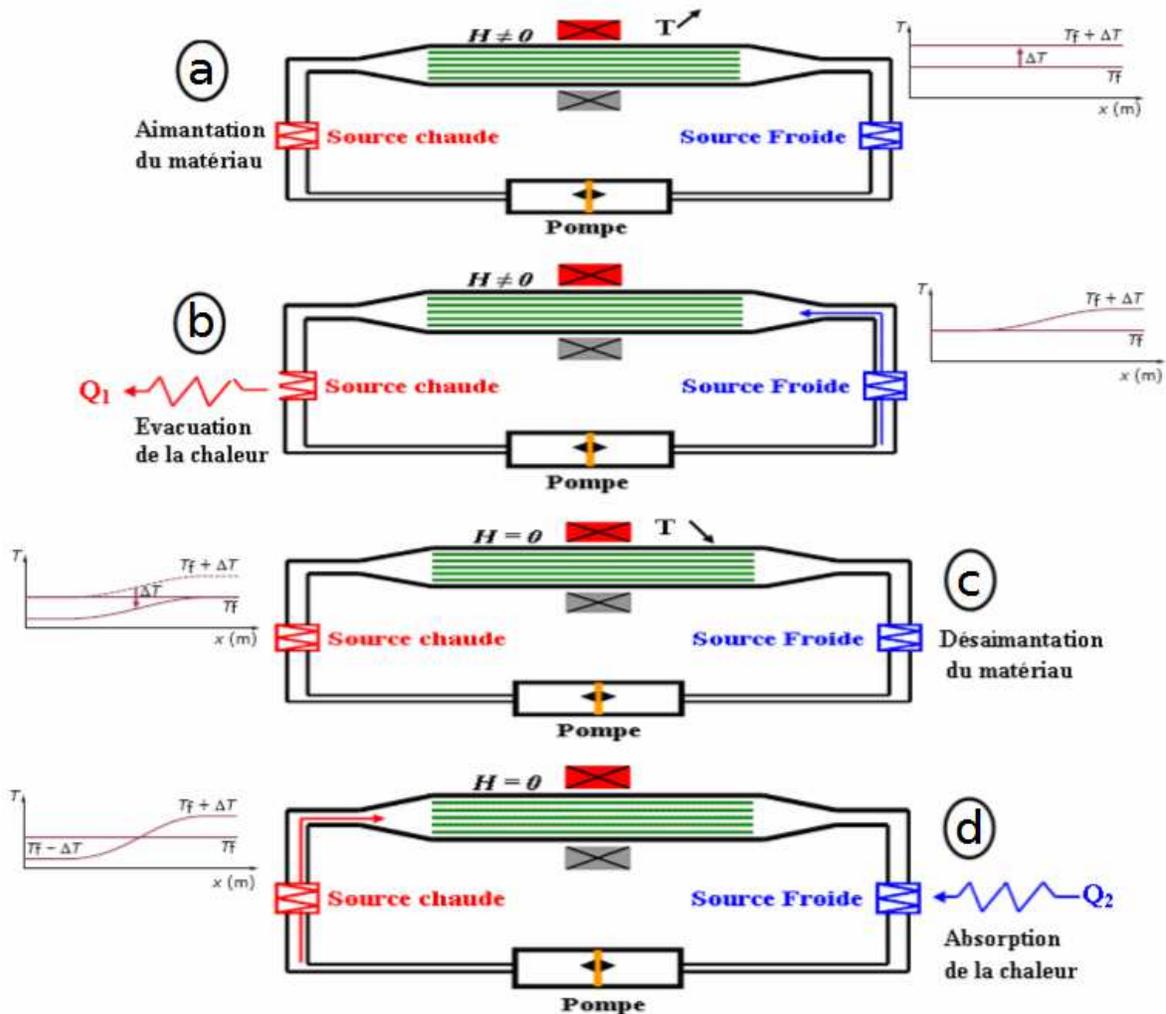


FIGURE 1.7 – Principe de la réfrigération magnétique par un cycle AMRR [2]

Il est plus difficile de le démontrer dans le cycle AMRR que dans le cycle d'Ericsson,

mais l'efficacité du cycle est également plus grande lorsque la variation d'entropie est constante sur la gamme de température d'utilisation [7] [8]. Puisque la répétition successive du cycle AMRR permet d'élargir la différence de température entre la source chaude et la source froide, la puissance de refroidissement dépendra de la fréquence de répétition du cycle AMRR. Dans la plupart des systèmes de refroidissement, le champ magnétique est fixe et c'est le matériau qui est déplacé à l'intérieur (aimantation) et à l'extérieur (désaimantation) du champ magnétique. Pour déplacer le matériau à travers le champ magnétique, une force doit être appliquée pour contrebalancer la force magnétique. De plus, pour les matériaux magnéto-caloriques métalliques, des courants de Foucault apparaissent afin de contrebalancer la variation de flux magnétique. Une force s'opposant au déplacement du matériau en résulte. Il faut donc appliquer une force supplémentaire afin de rentrer le matériau à l'intérieur du champ magnétique et de l'en sortir. La force nécessaire pour insérer le matériau dans le champ magnétique peut augmenter de 25% comme dans le cas du LaFeCoSi [9]. Cette force supplémentaire est de plus en plus importante avec l'augmentation de la fréquence du cycle aimantation/désaimantation. De plus, les courants de Foucault circulant dans le matériau métallique tendent à augmenter sa température par effet Joule. L'augmentation de la fréquence entraîne donc une augmentation de température du matériau liée aux courants de Foucault et nuit considérablement au refroidissement magnétique. Les matériaux métalliques ont donc plusieurs limitations pour ce qui est de la fréquence du cycle AMRR lors de l'application dans un système de refroidissement magnétique. La puissance de refroidissement sera alors réduite. Il devient alors naturel d'explorer l'intégration d'isolants ferromagnétiques pour contourner ses problèmes.

1.1.4 Thermodynamique

Pour caractériser le refroidissement magnétique, il est important de bien comprendre la thermodynamique du système. Elle permet d'établir les expressions qui seront utilisées lors de l'analyse des données d'aimantation afin d'obtenir l'amplitude de l'effet magnéto-calorique des échantillons. Ces expressions sont dérivées directement des lois de la thermodynamique qui suivent :

0. Si deux systèmes sont en équilibre thermique avec un troisième système, ils seront en équilibre thermique entre eux.

1. Il existe une fonction, l'énergie interne, qui ne dépend que de l'état macroscopique du système. Elle possède deux propriétés importantes. Premièrement, pour un système isolé subissant des changements internes arbitraires, elle demeure constante. Deuxièmement, si le système interagit avec l'extérieur et change d'état macroscopique, le changement d'énergie interne s'écrit

$$\Delta E = Q - W \quad (1.5)$$

où Q est la quantité de chaleur absorbée par le système et W est le travail macroscopique fait par le système dû au changement de paramètres extérieurs.

2. Il existe une fonction, l'entropie, qui ne dépend que de l'état macroscopique du système. Elle possède plusieurs propriétés. Lorsqu'un système isolé thermiquement change d'état macroscopique, l'entropie totale ne diminue jamais. De plus, si le système n'est pas isolé et qu'il subit un changement quasi-statique infinitésimal dans lequel il absorbe une quantité de chaleur δQ , la variation d'entropie résultante est :

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (1.6)$$

où T est une fonction d'état, la température absolue.

3. L'entropie S d'un système a la propriété que

$$\lim_{T \rightarrow 0^+} S = S_0 \quad (1.7)$$

où S_0 est une constante indépendante de tous les paramètres du système.

L'effet magnéto-calorique correspond à la variation d'entropie du matériau soumis à une variation de champ magnétique extérieur. À l'aide de la première loi de la thermodynamique (éq. 1.5), la variation d'énergie interne pour un système dépendant du volume et de l'aimantation peut s'écrire ainsi :

$$dE = TdS - PdV + HdM \quad (1.8)$$

où P est la pression, V le volume, H le champ magnétique extérieur et M l'aimantation du matériau. L'énergie libre qui est fonction du champ magnétique appliqué, de la pression

et de la température est l'énergie libre de Gibbs qui est donnée par :

$$G = E - TS + PV - MH. \quad (1.9)$$

En prenant la différentielle de l'éq. 1.9 et en remplaçant la différentielle de l'énergie 1.8, la différentielle de l'énergie libre de Gibbs devient :

$$dG = -SdT + VdP - MdH \quad (1.10)$$

Le volume, l'entropie et l'aimantation sont donnés par les dérivées partielles de l'énergie libre de Gibbs :

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{H,T}, \quad (1.11)$$

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{H,P}, \quad (1.12)$$

$$M = - \left(\frac{\partial G}{\partial H} \right)_{P,T}. \quad (1.13)$$

En dérivant M dans l'éq. 1.13 et en utilisant l'éq. 1.12, on obtient l'équation de Maxwell :

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P,H} = - \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial H} \right)_{P,T} \right)_{P,H} = - \left(\frac{\partial}{\partial H} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,H} \right)_{P,T} = \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{P,T}. \quad (1.14)$$

La variation d'entropie en fonction de la variation d'aimantation lors d'une variation du champ magnétique extérieur de $H_1=0$ à $H_2=H$ peut donc être évaluée :

$$-\Delta S_M(T, 0 \rightarrow H) = - \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P,H'} dH'. \quad (1.15)$$

La variation d'entropie ne dépend pas seulement de la variation du champ magnétique extérieur, mais également de la variation de l'aimantation en fonction de la température. Cet effet sera maximal lorsque $\frac{\partial M}{\partial T}$ sera grand, entre autres à proximité d'une transition de phase magnétique. Les matériaux magnétocaloriques seront efficaces pour le refroidissement magnétique seulement autour de leurs transitions magnétiques. La nature de la transition magnétique exerce donc une grande influence sur la variation d'entropie. Une transition du 1^{er} ordre possèdera une plus grande variation d'entropie qu'une transition du 2^{ième} ordre.

Dans ce mémoire, les mesures d'aimantation en fonction de H (valeurs de champs discrètes) seront présentées pour différentes températures fixes. L'intégrale peut alors être approximée par une sommation :

$$\Delta S_M(T, 0 \rightarrow H) = \sum_i \frac{M_{i+1}(T_{i+1}, H) - M_i(T_i, H)}{T_{i+1} - T_i} \Delta H. \quad (1.16)$$

Cette relation (éq. 1.16) permet de calculer la variation d'entropie à partir de mesures magnétiques discrètes.

En partant de l'éq. 1.6, il est possible également de déterminer la variation d'entropie en remplaçant la variation de chaleur par la chaleur spécifique multipliée par la variation de la température. En l'intégrant par rapport à la température, l'entropie devient :

$$S(T, H) = S_0 + \int_0^T \frac{C_P(T, H)}{T} dT. \quad (1.17)$$

La variation d'entropie correspondant à une variation d'induction magnétique H de 0 à H est donnée par l'éq. suivante :

$$\Delta S_M(T, 0 \rightarrow H) = \int_0^T \frac{C_P(T, H) - C_P(T, 0)}{T} dT \quad (1.18)$$

où $C_P(T, H)$ et $C_P(T, 0)$ représentent les chaleurs spécifiques à pression constante et sous des champs magnétiques H et 0. Il suffit d'effectuer des mesures de chaleurs spécifiques à champ nul et sous un champ H pour des températures allant de ~ 0 K à la température T pour déterminer la variation de l'entropie à température T .

1.2 Matériaux avec effet magnétocalorique important

Depuis la découverte de l'effet magnétocalorique géant près de la température de la pièce dans le composé $\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$ en 1997 par V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner Jr. [3], une multitude de travaux ont été effectués afin de découvrir le matériau idéal pour la réfrigération magnétique [10] [11] [4]. Les maganites font partie des familles étudiées en ce moment. Par contre, les deux matériaux les plus connus pour leur effet magnétocalorique sont le Gd et le $\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$. Une brève description de ces matériaux

est présentée dans ce qui suit, suivie des caractéristiques du matériau magnétocalorique idéal.

1.2.1 Gd

Le gadolinium est la seule terre rare à présenter une transition magnétique près de la température de la pièce. Il s'agit d'un métal possédant une transition du 2^{ème} ordre (paramagnétique - ferromagnétique) autour de 293 K [12]. Cette température de transition près de la température ambiante ainsi que son effet magnétocalorique important ont fait du gadolinium le matériau le plus utilisé (actuellement) dans les prototypes de réfrigérateur magnétique. La variation d'entropie maximale est d'environ ~ 10 J/(kgK) pour une variation de champ magnétique de 5T. Sa capacité réfrigérante est d'environ 410 J/kg pour un champ de 5T. Il ne possède pas d'hystérésis thermique ni magnétique. Il se cristallise dans une structure hexagonale compacte. Il possède un moment angulaire total de $J=7/2$. Le moment magnétique théorique par atome de gadolinium est de $7\mu_B$. Le prix du gadolinium est cependant très élevé soit près de 5000\$/kg, ce qui représente un obstacle majeur pour son application en réfrigération magnétique.

1.2.2 Gd₅Ge₂Si₂

Le Gd₅Ge₂Si₂ est le premier matériau possédant un effet magnétocalorique géant à avoir été découvert. Il s'agit d'un métal et il possède deux transitions magnétiques. La première, à une température de 299 K, est une transition paramagnétique-ferromagnétique (I) du 2^{ème} ordre. La deuxième, à 277 K, est une transition ferromagnétique (I) - ferromagnétique (II) du 1^{er} ordre. Dans la structure du Gd₅Ge₂Si₂, les atomes de gadolinium se situent sur 5 sites qui ne sont pas équivalents. Deux sites s'ordonnent lors de la première transition tandis que les trois autres s'ordonnent lors de la deuxième. Le ferromagnétisme (II) est induit par le champ magnétique appliqué. Lorsque le champ magnétique appliqué est réduit à zéro, le matériau revient dans son état ferromagnétique (I). La deuxième transition mène à un effet magnétocalorique géant. La variation d'entropie maximale obtenue est de 18 J/(kgK) [2] ce qui est plus de 50% plus élevé que le gadolinium. Par contre, puisqu'il s'agit d'une transition du 1^{er} ordre, une hystérésis thermique de ~ 2 K [3] est présente. Il possède également une grande hystérésis magnétique lors de la transition du premier ordre qui diminue grandement l'efficacité de l'effet magnétocalorique. Il possède une capacité réfrigérante tenant compte de l'hystérésis magnétique de 235 J/(kgK) [13].

Par contre, l'ajout d'une faible quantité de fer dans la structure permet d'éliminer la majeure partie de l'hystérésis magnétique. Le pic de variation d'entropie est alors plus faible, mais il possède une capacité réfrigérante supérieure soit de 355 J/(kgK) due principalement à l'élargissement de la transition du premier ordre par le désordre.

1.2.3 Propriétés du matériau magnétocalorique idéal

Plusieurs critères déterminent l'efficacité d'un matériau magnétique pour la réfrigération magnétique [4] :

1. Un grand changement d'entropie et une grande température adiabatique (c.-à-d. un large effet magnétocalorique).
2. Une grande densité d'entropie magnétique, ce qui est important pour l'efficacité du refroidissement magnétique du matériau ; un ferroaimant avec un moment effectif important, $P = J(J+1)^{1/2}$.
3. Une faible entropie du réseau (c.-à-d. une grande température de Debye), surtout pour les réfrigérants à la température de la pièce.
4. L'effet magnétocalorique doit avoir un grand changement d'entropie magnétique sur toute la gamme de température du cycle de refroidissement.
5. Une hystérésis magnétique pratiquement nulle, ce qui est important pour l'efficacité du refroidissement magnétique du matériau.
6. Une faible hystérésis thermique, ce qui est nécessaire pour la réversibilité de l'effet magnétocalorique.
7. Une faible capacité calorifique et une grande conductivité thermique, pour s'assurer un grand changement de température et un échange thermique rapide.
8. Une grande résistance électrique pour éviter les pertes d'énergie et le chauffage résultant de la présence de courants de Foucault.

9. Une grande stabilité chimique et une synthèse simple.

Le Gd possède un grand effet magnétocalorique, mais possède également quelques désavantages. Il est métallique, ce qui entraîne la présence de courants de Foucault qui limitent la fréquence du cycle thermodynamique lors de son application dans un système de refroidissement. Il s'oxyde très facilement et coûte très cher (5000\$/kg). Ces éléments compliquent son utilisation à grande échelle (climatisation résidentielle par exemple). Le $\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$ tant qu'à lui possède un effet magnétocalorique géant. Par contre, il est également métallique. Il possède un hystérésis thermique qui nuit à la réversibilité du cycle thermodynamique. Il possède également un large hystérésis magnétique. Son coût demeure similaire au gadolinium. Ces désavantages nous incitent à rechercher des matériaux possédant de grands effets magnétocaloriques tout en étant stables chimiquement, moins coûteux, et non métalliques, i.e. des isolants ferromagnétiques.

1.3 Doubles pérovskites

Les doubles pérovskites font partie d'une famille de matériaux isolants ferromagnétiques très intéressante pour l'étude de l'effet magnétocalorique. Certaines de leurs caractéristiques permettraient d'améliorer les performances de réfrigérateurs magnétiques (isolant, faible hystérésis, etc). De plus, il est possible de contrôler le magnétisme en changeant la taille de la terre rare dans la structure ce qui agrandit la gamme de température d'utilisation de ces matériaux. Le contrôle de la croissance permet également de combiner différents matériaux pour améliorer l'efficacité du refroidissement. Dans cette section, les familles des pérovskites et des doubles pérovskites seront d'abord décrites à l'aide de leurs propriétés structurales et magnétiques. Ensuite, la structure et le magnétisme provenant du super-échange des doubles pérovskites seront abordés. Finalement, les propriétés des matériaux étudiés dans ce mémoire, le $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ et le $\text{Pr}_2\text{NiMnO}_6$, seront présentées.

1.3.1 Pérovskites

La grande famille des pérovskites est une catégorie de matériaux grandement étudiée et possédant une multitude de propriétés. Ce sont des oxydes ayant une formule chimique simple ABO_3 . Le site A peut être occupé par un alcalino-terreux ou encore une terre rare. Pour ce qui est du site B, il s'agit d'un métal de transition 3d, 4d ou 5d.

Cette grande variété d'éléments pour les sites A et B permet de produire une multitude de matériaux différents. De plus, la possibilité de doper les matériaux, la présence de magnétisme, de distorsions structurales du type Jahn-Teller ainsi que l'ouverture de gaps entre les bandes d'énergie accroissent encore davantage les diverses propriétés observées dans cette famille de matériaux [14] [15]. Ils présentent du ferromagnétisme et de l'antiferromagnétisme, des caractères métallique, supraconducteur et isolant, de la ferroélectricité, de la magnéto-résistance colossale, de la magnéto-capacitance, etc. Certains pérovskites possèdent même des combinaisons intéressantes comme les multiferroïques possédant des ordres magnétiques et électriques intéressants pour des applications industrielles.

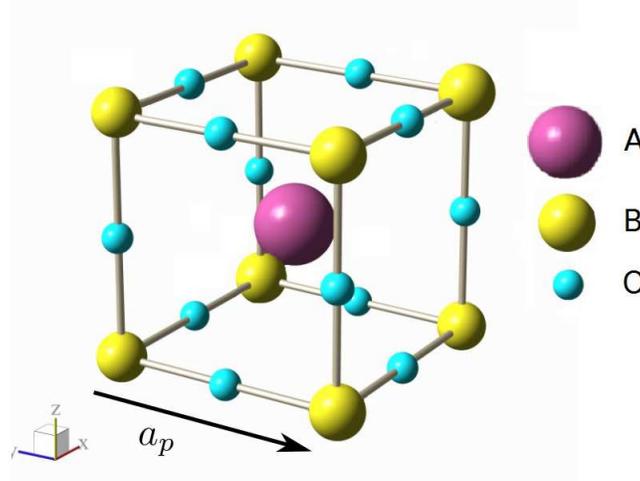


FIGURE 1.8 – **Structure pérovskite** où a_p est le paramètre pseudocubique.

Structure

La structure pérovskite représentée à la fig. 1.8 consiste en un atome A au centre d'un cube, des atomes B aux sommets du cube et des octaèdres d'oxygène autour du site B. La structure idéale possède une symétrie cubique. La plupart du temps, la structure est déformée. Les octaèdres d'oxygènes peuvent être inclinés autour de plusieurs axes en alternance, ce qui définit une cellule unité comprenant souvent plusieurs fois la formule unité ABO₃. Malgré les nombreuses combinaisons d'éléments au site A et au site B, ce ne sont pas toutes les combinaisons qui sont favorables à la structure pérovskite. En effet, un critère dimensionnel a été introduit par V. M. Goldschmidt, appelé facteur de tolérance (t), afin de déterminer si une combinaison est stable ou non. Elle consiste en un rapport

des différents rayons ioniques (R_A , R_B et R_O) des éléments qui composent la structure comme suit :

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)}. \quad (1.19)$$

La structure cristalline dépend notamment de la valeur du facteur de tolérance (t). Lorsqu'il est entre $0,75 \leq t \leq 1,06$, le matériau sera stable dans la structure pérovskite. Pour un facteur de tolérance de $0,75 \leq t \leq 0,95$, la structure aura une distorsion orthorhombique et lorsqu'il se trouve entre $0,95 \leq t \leq 0,99$, la structure sera rhomboédrique. Finalement, pour $0,99 \leq t \leq 1,06$, la structure sera cubique [16].

Magnétisme : Super-échange

Les propriétés magnétiques des pérovskites sont très intéressantes. Elles proviennent du super-échange, une interaction magnétique entre les moments magnétiques sur les sites (des métaux de transition) via des électrons p_σ des atomes d'oxygène. Les règles semi-empiriques de Kanamori-Goodenough permettent d'expliquer l'idée générale du super-échange. Cette règle prédit que pour des liens à 180° (l'angle entre les liens ions magnétique-ligand-ion magnétique), le super-échange entre deux ions magnétiques avec des orbitales d partiellement remplies est fortement anti-ferromagnétique. Les orbitales d sont divisées en deux groupes soit les orbitales $d\gamma = e_g$ ($d(x^2-y^2)$, $d(3z^2-r^2)$) et $d\epsilon = t_{2g}$ ($d(xy)$, $d(yz)$, $d(xz)$). Les orbitales $d\gamma$ sont généralement plus élevées en énergie que les orbitales $d\epsilon$ dans les pérovskites. Le super-échange s'effectue lorsqu'il y a un recouvrement des orbitales p_σ de l'oxygène et des orbitales $d_\gamma : d(x^2-y^2)$ de l'atome du site B qui pointent dans la direction de l'atome d'oxygène. La fig. 1.9 représente le cas du LaMnO_3 . Le manganèse est dans l'état d'oxydation Mn^{3+} et possède quatre électrons $3d^4$. En suivant la règle de Hund, les électrons sont placés dans des orbitales différentes (trois dans les orbitales $d\epsilon$ et un dans une orbitale $d\gamma$) et possèdent tous le même spin. La configuration du Mn^{3+} est donc $3d^4 : t_{2g}^3 e_g^1$. Le transfert de charge s'effectue entre l'orbitale p_σ de l'oxygène et l'orbital d_γ du manganèse. Selon la règle de Hund, l'électron ajouté à l'atome de Mn doit avoir le même spin que les autres électrons déjà présents dans les orbitales $3d$. L'interaction de super-échange est donc antiferromagnétique. Le LaMnO_3 est antiferromagnétique et possède une température de Néel de 140K [15].

La fig. 1.10 représente le cas du LaNiO_3 . Dans ce matériau, le nickel est dans un état d'oxydation Ni^{3+} . Il possède donc sept électrons $d : 3d^7$. Le Ni^{3+} est particulier

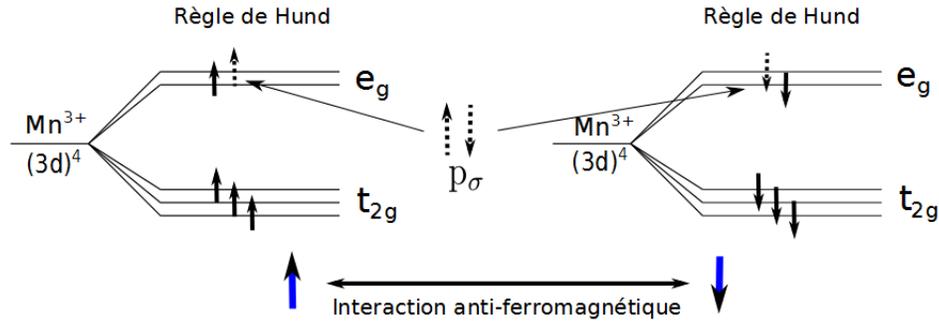


FIGURE 1.9 – **Super-échange LaMnO₃** : Dans le LaMnO₃, le manganèse est dans l'état d'oxydation Mn³⁺. L'interaction de super-échange est antiferromagnétique entre les atomes de manganèse voisins.

puisqu'il est affecté par d'autres contributions que l'énergie de Hund. En effet, il y a deux contributions en énergie qui déterminent le positionnement relatif en énergie des niveaux énergétiques 3d soit l'énergie de Hund et l'énergie du champ cristallin [17]. Premièrement, l'énergie de Hund qui sépare les niveaux de spin "up" et les niveaux de spin "down". Elle permet de diminuer l'énergie de répulsion entre les électrons de spins différents dans une même orbitale atomique. L'énergie du champ cristallin sépare les niveaux d'énergie des orbitales t_{2g} et ceux des orbitales e_g. Les orbitales ayant le plus de recouvrement avec les orbitales des atomes d'oxygène voisins verront leur niveau d'énergie augmenter par rapport à celles possédant un plus faible recouvrement. Dans notre cas, les orbitales t_{2g} possèdent le plus faible recouvrement que les niveaux e_g. Les niveaux t_{2g} sont donc décalés vers le bas par rapport au niveau e_g. Pour la majorité des métaux de transition 3d, l'énergie de Hund est habituellement beaucoup plus grande que l'énergie du champ cristallin. Par contre, dans le cas du Ni dans la structure pérovskite du LaNiO₃, l'énergie du champ cristallin est supérieure à l'énergie de Hund. Les niveaux t_{2g} sont donc remplis complètement en premier. La configuration électronique du Ni³⁺ est donc 3d⁷ : t_{2g}⁶e_g¹. En respectant la règle de Hund pour le transfert de charge entre l'oxygène et le nickel, l'interaction de super-échange entre deux atomes de Ni via l'atome d'oxygène est aussi antiferromagnétique.

1.3.2 Structure cristalline et magnétisme

La structure double pérovskite consiste en la combinaison de deux matériaux ayant des structures pérovskites ABO₃ et AB'O₃ pour former une structure A₂BB'O₆ où B et B' s'ordonnent dans la structure. La structure double pérovskite parfaitement ordonnée est

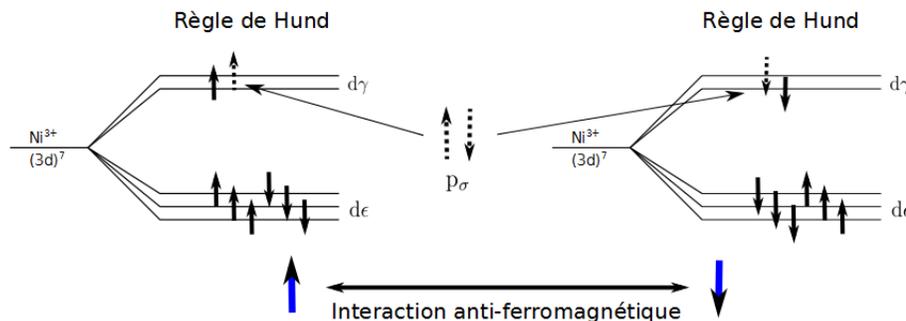


FIGURE 1.10 – **Super-échange LaNiO₃** : Dans le LaNiO₃, le Ni est dans l'état d'oxydation 3+. L'interaction de super-échange est antiferromagnétique.

représentée à la fig. 1.11a. Chaque atome B et B' est entouré d'un octaèdre d'oxygène. Chaque atome B est entouré de six atomes B' et vice-versa. La structure double pérovskite peut en fait être ordonnée ou désordonnée grâce à un contrôle des conditions de croissance. Dans la phase ordonnée, il y a alternance des atomes B et B' dans la structure. Il n'y a donc que des liens B-O-B'. Dans la phase désordonnée, les atomes B et B' sont distribués aléatoirement dans la structure. Il y a donc plusieurs liens B-O-B et B'-O-B' en plus des liens B'-O-B. Les propriétés du matériau peuvent grandement être affectées par la distribution des deux phases dans le matériau. Par exemple, l'état d'oxydation peut différer dans les deux phases. Lorsqu'elle diffère, cela change l'interaction de super-échange qui est l'interaction qui domine le magnétisme dans ces matériaux (exemples : La₂CoMnO₆ et A₂NiMnO₆ présentés plus loin). Des matériaux avec des A et des B différents peuvent également être combinés pour former une structure de type AA'BB'O₆ où les atomes A et A' s'ordonnent dans une structure cubique ainsi que les atomes B et B'.

Contrairement aux simples pérovskites, les doubles pérovskites peuvent posséder une interaction de super-échange ferromagnétique. Cette interaction dépend de la configuration électronique des atomes des sites B et B'. Par exemple, prenons le cas du La₂CoMnO₆ dans lequel les atomes de cobalt et de manganèse sont dans un état d'oxydation Co²⁺ et Mn⁴⁺ pour la phase ordonnée [18]. L'interaction de super-échange est représentée à la fig. 1.12. Pour les deux atomes, la règle de Hund est respectée. Pour le Mn⁴⁺, les trois électrons sont placés dans les niveaux t_{2g}. La configuration électronique du Mn⁴⁺ est donc 3d³ : t_{2g}³e_g⁰. Pour le Co²⁺, les cinq électrons de même spin sont d'abord placés suivis de deux électrons de spin opposé. Ceux-ci se trouvent dans les niveau t_{2g}. La configuration électronique du Co²⁺ est donc 3d⁷ : t_{2g}⁵e_g². L'interaction de super-échange se faisant à

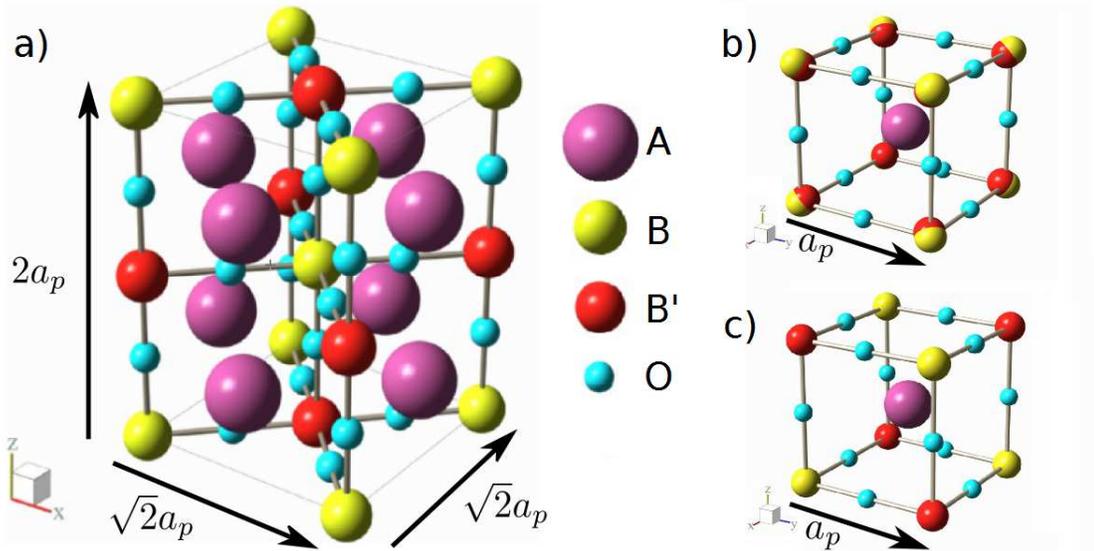


FIGURE 1.11 – Structure double pérovskite où a_p est le paramètre pseudocubique.

l'aide de l'atome d'oxygène est fortement ferromagnétique. La température de Curie du $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ est de 245K [19].

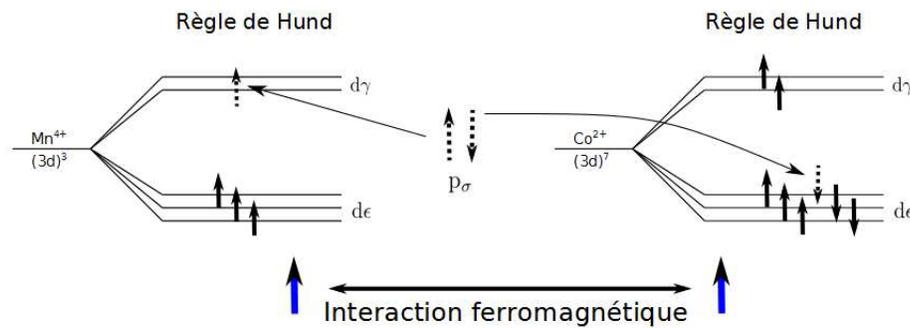


FIGURE 1.12 – **Super-échange $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$** : Dans la phase ordonnée du double pérovskite $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$, le Co et le Mn sont dans des états d'oxydation 2+ et 4+ respectivement. L'interaction de super-échange est fortement ferromagnétique.

A_2NiMnO_6

Une autre famille de doubles pérovskites possédant des interactions de super-échange ferromagnétique est celle ayant une structure A_2NiMnO_6 où $\text{A}=(\text{Y}, \text{Ho}, \text{Dy}, \text{Tb}, \text{Gd}, \text{Sm}, \text{Nd}, \text{Pr}, \text{La})$. Les matériaux étudiés dans ce mémoire appartiennent à cette famille soit le $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ et le $\text{Pr}_2\text{NiMnO}_6$.

Super-échange

Dans les doubles pérovskites de type A_2NiMnO_6 , les interactions magnétiques sont dominées par le super-échange à 180° [20] provenant des liens entre l'oxygène et les ions Ni (e_g) et Mn (e_g) partiellement remplis. Deux transitions magnétiques sont observées et sont associées à la phase ordonnée et désordonnée. La force de l'interaction de super-échange dépend de ces configurations. Dans la phase désordonnée de $ANi_{0.5}Mn_{0.5}O_3$, l'interaction de super-échange se fait entre les liens $Ni^{3+}-O-Mn^{3+}$ dilués dans le matériau (fig. 1.13). La configuration électronique du Ni^{3+} est $3d^7 : t_{2g}^6 e_g^1$ à faible spin et du Mn^{3+} est $3d^4 : t_{2g}^3 e_g^1$ à fort spin [21]. De plus, dans les structures désordonnées, une grande proportion des liens sont de types $Ni^{3+}-O-Ni^{3+}$ et $Mn^{3+}-O-Mn^{3+}$ qui sont antiferromagnétiques ce qui diminue le champ local moyen et ainsi diminue la température de transition. La phase désordonnée possède donc une transition ferromagnétique à plus basse température.

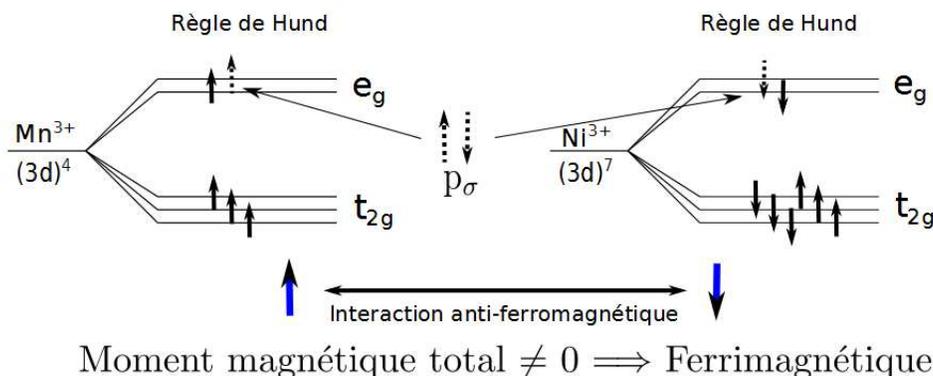


FIGURE 1.13 – **Super-échange A_2NiMnO_6 , phase désordonnée** : Dans la phase désordonnée du double pérovskite A_2NiMnO_6 , le Ni et le Mn sont dans des états d'oxydation 3+. L'interaction de super-échange est faiblement ferromagnétique.

Dans la phase ordonnée, l'interaction de super-échange est représentée à la fig. 1.14. L'atome de Ni^{2+} possède des niveaux t_{2g} remplis et deux électrons dans les niveaux e_g . La configuration électronique du Ni^{2+} est donc $3d^8 : t_{2g}^6 e_g^2$. L'atome de Mn^{4+} possède trois électrons dans les niveaux t_{2g} . La configuration électronique du Mn^{4+} est donc $3d^3 : t_{2g}^3 e_g^0$. L'interaction de super-échange entre les liens $Ni^{2+}-O-Mn^{4+}$ est fortement ferromagnétique. Puisque la phase ordonnée ne possède que des liens Ni-O-Mn ferromagnétiques, sa transition magnétique est à plus haute température.

Température de Curie

La température de Curie (T_C) de la transition paramagnétique-ferromagnétique des

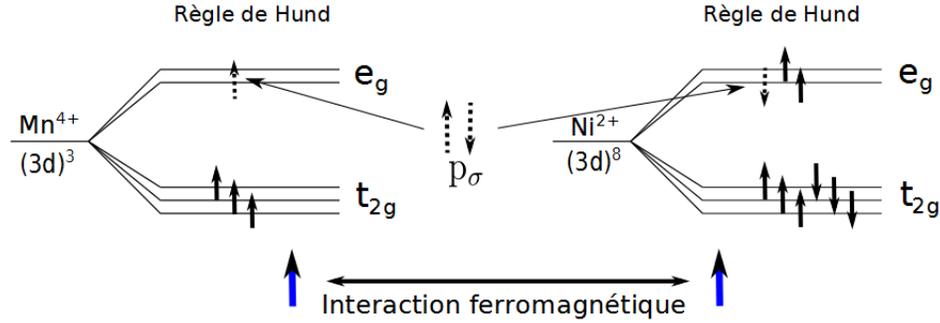


FIGURE 1.14 – **Super-échange A_2NiMnO_6 , phase ordonnée** : Dans la phase ordonnée du double pérovskite A_2NiMnO_6 , le Ni et le Mn sont dans des états d'oxydation 2+ et 4+ respectivement. L'interaction de super-échange est fortement ferromagnétique.

doubles pérovskites de type A_2NiMnO_6 ($A =$ terre rare) varie énormément selon le rayon ionique de la terre rare, A . Les températures de Curie varient de 79 K pour le Y_2NiMnO_6 (la plus petite terre rare) jusqu'à 280 K pour le La_2NiMnO_6 (la terre rare la plus volumineuse) [22]. Puisque l'étude de l'effet magnétocalorique vise une application près de la température de la pièce, les matériaux étudiés dans le présent mémoire sont le La_2NiMnO_6 , le Pr_2NiMnO_6 ainsi qu'une combinaison de ces matériaux en hétérostructures. Les terres rares n'interagissent pas au niveau magnétique. C'est pourquoi le moment magnétique à saturation pour les double-pérovskites $A_2BB'O_6$ est déterminé par les interactions Ni-O-Mn. Le moment effectif du réseau de Ni-Mn peut être calculé à l'aide des états des différents atomes qui sont Mn^{3+} ($S=2$), Ni^{3+} ($S=3/2$), Mn^{4+} ($S=3/2$) et Ni^{2+} ($S=1$). En utilisant $g=2$ pour le Mn et $g=2,2$ pour le Ni, le moment magnétique effectif peut être calculé ($\mu_{eff} = \sqrt{\sum g_i^2 S_i(S_i + 1)}$). On obtient $\mu_{eff} = 6,50$ pour la phase $Ni^{3+}-Mn^{3+}$ et $\mu_{eff} = 4,97$ pour la phase $Ni^{2+}-Mn^{4+}$. Donc pour la phase ordonnée, le moment magnétique à saturation sera de $5\mu_B/f.u.$ pour le La_2NiMnO_6 et le Pr_2NiMnO_6 [22].

1.3.3 La_2NiMnO_6 et Pr_2NiMnO_6

Un fait intéressant avec les doubles pérovskites, est que chaque pérovskite séparément n'est pas ferromagnétique, mais lorsqu'ils sont combinés, l'interaction de super-échange permet d'obtenir du ferromagnétisme. Par exemple, le $LaMnO_3$ est antiferromagnétique et le $LaNiO_3$ est un métal paramagnétique et lorsqu'ils sont combinés dans la structure double pérovskites La_2NiMnO_6 , ils forment un isolant ferromagnétique. Le fait que le

$\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ soit isolant est un gros avantage pour le refroidissement magnétique puisque les cycles d'aimantation/désaimantation n'induiront pas de courants de Foucault. Le matériau ne s'échauffe pas par effet Joule et la force nécessaire pour déplacer le matériau dans un champ magnétique est plus faible. La fréquence des cycles de refroidissement ne sera donc pas limitée par ces courants de Foucault.

Structure cristalline

Le LaNiO_3 est un pérovskite ayant une structure rhomboédrique et le LaMnO_3 possède une structure orthorhombique [23]. Ces deux structures dérivent en fait d'une structure cubique de base (ABO_3) où les atomes de métaux de transition 3d occupent les sommets (fig. 1.8). La symétrie cristalline définitive est déterminée par les déformations structurales (surtout les rotations relatives des octaèdres BO_6 et $\text{B}'\text{O}_6$) distinguant certains de ces matériaux. Cependant, la distance B-B demeure la même (ou presque) peu importe la symétrie cristalline. Puisque ces deux composants ne possèdent pas la même structure, lorsqu'ils sont combinés pour former $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ plusieurs structures sont possibles. À haute température, le $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ est rhomboédrique et se transforme en structure orthorhombique (Pbnm) ou monoclinique ($\text{P2}_1/\text{n}$) à basse température [24]. La phase orthorhombique correspond à une phase désordonnée dont la formule cristalline plus réaliste est $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$. Dans cette phase désordonnée, les atomes de Ni et Mn sont disposés aléatoirement résultant en des liens Ni-O-Mn (ferrimagnétique), Ni-O-Ni et Mn-O-Mn (antiferromagnétique). La phase monoclinique correspond à la phase ordonnée de $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$. Les monocristaux de $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ s'ordonnent dans une structure de type double perovskite $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ où les octaèdres de NiO_6 et de MnO_6 s'organisent selon une structure alternée de type NaCl [23] [24]. Les phases rhomboédrique et orthorhombique/monoclinique coexistent sur une large gamme de température autour de la température ambiante.

La structure cristalline du $\text{Pr}_2\text{NiMnO}_6$ est très similaire à celle du $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$. Par contre, la réduction du rayon de la terre rare, passant du La au Pr, a pour effet de diminuer légèrement les paramètres de réseau de la structure cristalline. De plus, puisque la distance entre les atomes de Mn/Ni et les atomes d'oxygène ne varie pas beaucoup en fonction de la terre rare, la réduction du paramètre de réseau entraîne une diminution de l'angle des liens Ni-O-Mn. En d'autres mots, l'inclinaison des octaèdres d'oxygène augmente.

Température de transition para-ferromagnétique

Dans ces deux matériaux, les interactions magnétiques sont dominées par l'interaction de super-échange. Ces matériaux peuvent croître dans la phase ordonnée ou désordonnée. La température de transition pour la phase ordonnée est d'environ 280K pour le $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$. Pour la phase désordonnée la température de transition magnétique du $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ est de 138K. Elle est donc à plus basse température que la phase ordonnée. Pour le $\text{Pr}_2\text{NiMnO}_6$, l'augmentation de l'inclinaison des octaèdres d'oxygène diminue le recouvrement des orbitales de l'oxygène avec celles du Ni et du Mn, ce qui réduit la force de l'interaction de super-échange. La force du magnétisme est donc réduite ce qui diminue les températures des transitions magnétiques par rapport à celle du $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$. La température de transition de la phase ordonnée du $\text{Pr}_2\text{NiMnO}_6$ est de 212 K tandis que celle de la phase désordonnée ($\text{PrNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$) est de 126K.

La température de transition magnétique de la phase ordonnée du $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ est très près de la température ambiante ce qui est très intéressant pour les applications de l'effet magnétocalorique à la réfrigération magnétique. Une étude de l'effet magnétocalorique à donc été effectuée sur des échantillons de $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ ayant des proportions de phases ordonnée/désordonnée différentes. Afin d'élargir la gamme de température ayant un effet magnétocalorique important, une bicouche de $\text{La}_2\text{NiMnO}_6/\text{Pr}_2\text{NiMnO}_6$ et une tricouche de $\text{La}_2\text{NiMnO}_6/(\text{La,Pr})\text{NiMnO}_6/\text{Pr}_2\text{NiMnO}_6$ ont été obtenues et caractérisées. Comme nous verrons plus loin, le $(\text{La,Pr})\text{NiMnO}_6$ possède une température de transition intermédiaire entre le $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ et le $\text{Pr}_2\text{NiMnO}_6$.

Chapitre 2

Méthode expérimentale

Dans ce chapitre, les différentes techniques expérimentales utilisées pour la réussite de ce projet seront abordées. Tout d'abord, la technique de croissance par ablation laser pulsé sera présentée ainsi que les différents types d'échantillons qui seront étudiés. Ensuite, les différentes techniques de caractérisation des échantillons seront détaillées, soit la diffraction des rayons X et les différentes mesures d'aimantation.

2.1 Ablation laser

La technique utilisée pour faire croître les matériaux à l'étude dans ce mémoire est la croissance par ablation laser pulsé (PLD : *Pulsed laser deposition*). Il s'agit d'une technique de croissance de couches minces épitaxiales utilisant un laser à impulsion courte. Une description du montage et de la technique de croissance par ablation laser sera présentée ainsi que la procédure utilisée pour la croissance des échantillons produits dans le cadre de ce projet.

2.1.1 Montage d'ablation laser

La PLD est une technique de croissance utilisant un laser à impulsion courte de très forte puissance afin d'éjecter des atomes d'un matériau cible qui se déposeront sur un substrat cristallin placé en face de la cible. La source utilisée est un laser excimer à Krypton/Fluor qui émet à une longueur d'onde de 248 nm. Chaque impulsion possède une durée d'environ 20 ns et une énergie maximale de 1,4 J. La fréquence du laser peut varier entre 1 Hz et 50 Hz. Le laser passe à travers une série de composantes optiques pour

être focalisé sur une cible à l'intérieur d'une chambre à atmosphère contrôlée. À la sortie du laser, le premier filtre permet de conserver seulement la partie la plus intense et la plus uniforme du faisceau laser (fig. 2.1). Le faisceau laser est ensuite focalisé à l'aide d'une première lentille. Un filtre spatial, composé de deux fentes (verticale et horizontale), est disposé au point focal de la lentille ce qui permet d'éliminer les hautes fréquences spatiales et d'obtenir un faisceau uniforme sur la cible. Une deuxième lentille focalise le faisceau sur la cible. Elle contrôle la forme, donc la densité d'énergie, ainsi que la position du faisceau sur la cible. La cible tourne sur elle-même pour utiliser une plus grande surface de la cible.

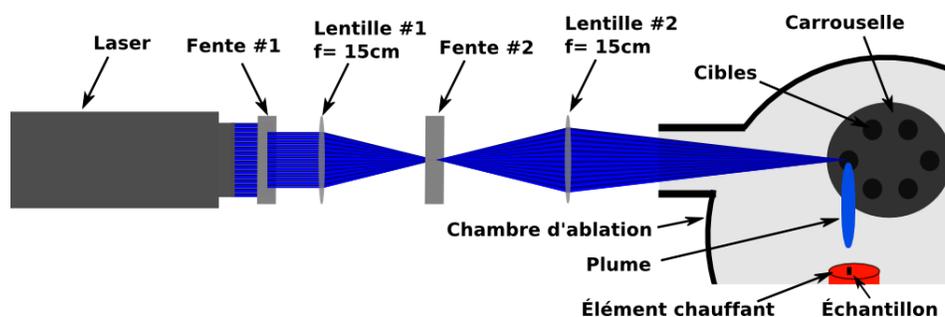


FIGURE 2.1 – **Chemin optique pour l'ablation laser** : La partie la plus intense conservée par la première fente est focalisée à l'aide d'une lentille sur une seconde fente qui filtre les hautes fréquences spatiales. Le faisceau est ensuite focalisé par une deuxième lentille sur la cible située à l'intérieur de la chambre d'ablation.

Les cibles utilisées sont des poudres comprimées possédant la stoechiométrie du matériau désiré et recuites à haute température. L'atmosphère de la chambre d'ablation est contrôlée à des pressions d'oxygène allant de 100 à 800 mTorr. Lorsque le faisceau laser atteint la cible, la cible surchauffe et un jet de matière ionisée est éjecté perpendiculairement à la cible. Les ions éjectés à très grande vitesse sont ensuite ralentis par l'atmosphère de la chambre qu'ils ionisent générant ainsi un plasma lumineux appelé plume. Le substrat sur lequel croît le matériau est disposé à 8 cm en face de la cible sur un élément chauffant. La forme de la plume peut être contrôlée en ajustant la pression à l'intérieur de la chambre d'ablation ainsi que la densité d'énergie du faisceau. Si la pression est trop faible, les atomes ne sont pas suffisamment ralentis et ils gravent le substrat plutôt que de se déposer de façon ordonnée. Par contre, si la pression est trop élevée, très peu d'atomes atteignent le substrat et le taux de croissance est grandement réduit.

Les substrats obtenus de la compagnie Crystec Gbmh possèdent des dimensions de

10 mm par 5mm de surface et 0,5 mm d'épaisseur. À l'aide d'une pointe à diamant, les substrats sont clivés en quatre pièces de grandeurs similaires. Un substrat est collé à l'aide de laque d'argent sur un porte-échantillon pouvant être chauffé jusqu'à 850 °C. Le collage du substrat est très important afin d'obtenir un bon contact thermique sur toute la surface du substrat. Le matériau pourra alors croître de façon uniforme et de façon reproductible d'une ronde de croissance à la suivante. La température est alors montée jusqu'à 100 °C pour évaporer la laque d'argent et figer le substrat en position. L'élément chauffant est alors inséré dans la chambre d'ablation qui est alors scellée. Une pompe turbo-moléculaire aidée d'une pompe mécanique permet de faire le vide dans la chambre d'ablation pouvant atteindre les 10^{-6} Torr. Ceci permet d'éliminer les agents contaminants de la chambre. Un ordinateur permet de contrôler la vitesse de la pompe turbo et la température de l'élément chauffant. La température de l'échantillon est alors augmentée jusqu'à haute température (700 °C à 850 °C selon la température de dépôt choisie). Un gaz, ici de l'oxygène (O_2), est ensuite injecté et la pression est ajustée manuellement pour atteindre la pression désirée (100 à 800 mTorr). Après la stabilisation de la température et de la pression, la cible désirée parmi les six cibles que contient le carrousel est exposée au laser. Une préablation est effectuée pour préparer la surface de la cible. Celle-ci consiste en une série de pulses (3000 à 10 000 pulses) à une fréquence de 10 Hz pendant laquelle le substrat est protégé par une cache. Elle permet d'éliminer la contamination provenant des ablations précédentes sur des cibles différentes situées à proximité ainsi que l'oxydation de la surface de la cible. La cache protégeant le substrat est ensuite enlevée permettant le dépôt sur le substrat. Le nombre de pulses effectués est contrôlé par un ordinateur. Une fois le dépôt terminé, la pompe turbo est arrêtée, la pression est ajustée à environ 300 Torr et la température est diminuée jusqu'à la température de la pièce. L'élément chauffant est alors sorti de la chambre d'ablation et l'échantillon est décollé à l'aide d'une lame de rasoir.

2.1.2 Échantillons

Dans ce projet, les matériaux crus sont des oxydes de la famille des doubles pérovskites A_2NiMnO_6 , soit $(La, Pr)_2NiMnO_6$. Des substrats de $SrTiO_3$ (STO, $a = b = c = 3,905 \text{ \AA}$), et de $(LaAlO_3)_{0,3}-(Sr_2AlTaO_6)_{0,7}$ (LSAT, $a = b = c = 3,87 \text{ \AA}$), avec une orientation (001), ont été utilisés puisque leurs paramètres de réseau en plan s'approchent de ceux des doubles pérovskites. Ainsi, les contraintes mécaniques sont réduites, ce qui favorise la

croissance épitaxiale de ces matériaux. La croissance de ces oxydes est effectuée sous une pression d'O₂ pour éviter que les couches aient des lacunes en oxygène. Le refroidissement des échantillons est fait à un rythme de 10 °C par minute sous une pression de 300 Torr d'O₂ ce qui permet de saturer en oxygène les couches. La température de croissance a été variée de 760 °C à 830 °C et la pression de 100 mTorr à 800mTorr. La densité d'énergie a été maintenue constante pour tous les échantillons.

2.2 Diffraction des rayons X

Plusieurs techniques permettent de sonder la structure cristalline des matériaux. La diffraction des rayons X permet d'obtenir de l'information sur la périodicité d'un cristal. Dans le cas des couches minces, elle nous permet aussi de juger de la qualité de l'épitaxie. La longueur d'onde de la radiation incidente doit être inférieure ou de l'ordre des paramètres de réseaux pour que les phénomènes de diffraction apparaissent. On peut alors observer de nombreux faisceaux diffractés à des angles différents de l'angle d'incidence.

2.2.1 Description théorique

Un cristal peut être représenté par les vecteurs fondamentaux de la maille élémentaire de son réseau cristallin soit \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} . À ce réseau cristallin, on peut y associer un réseau réciproque correspondant dont les vecteurs fondamentaux \vec{A} , \vec{B} et \vec{C} perpendiculaires à certains plans d'atomes sont donnés par :

$$\vec{A} = 2\pi \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}}, \quad \vec{B} = 2\pi \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}}, \quad \vec{C} = 2\pi \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}}. \quad (2.1)$$

L'ensemble des noeuds du réseau réciproque est donné par

$$\vec{G} = h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C} \quad (2.2)$$

où h, k, l sont des entiers appelés les indices de Miller qui définissent aussi les familles de plans d'atomes perpendiculaires à ce vecteur (hkl). Dans les expériences de diffraction, le faisceau incident sur le cristal qui possède un vecteur d'onde \vec{k} est diffracté par celui-ci (fig. 2.2). Le faisceau diffracté possède un vecteur d'onde \vec{k}' de même amplitude, $|\vec{k}| = |\vec{k}'| = \frac{2\pi}{\lambda}$ puisqu'il s'agit d'une diffusion élastique.

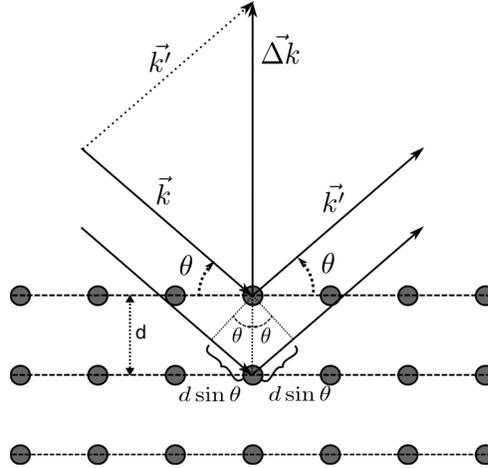


FIGURE 2.2 – **Loi de Bragg** :Le faisceau de rayons X (\vec{k}) parallèles incident sur le cristal est diffracté (\vec{k}') par une série de plans atomiques espacés d'une distance d . Il y aura une interférence constructive seulement lorsque la distance supplémentaire parcourue par les faisceaux correspond à un multiple de la longueur d'onde λ . Ceci se produit lorsque le vecteur de diffusion $\Delta\vec{k}$ correspond à un vecteur du réseau réciproque \vec{G} .

Il y aura une interférence constructive du faisceau diffracté lorsque les chemins parcourus par les différents faisceaux correspondent à un multiple de la longueur d'onde. Il s'agit de la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda. \quad (2.3)$$

Cette interférence constructive se produit seulement lorsque la différence entre \vec{k} et \vec{k}' , le vecteur de diffusion, correspond à un vecteur du réseau réciproque \vec{G}_{hkl} ,

$$\vec{G}_{hkl} = \Delta\vec{k}. \quad (2.4)$$

De l'éq. 2.4, on peut démontrer que la distance entre les plans pour une structure orthorhombique est donnée par $d(hkl) = \frac{2\pi}{|\vec{G}_{hkl}|}$ soit :

$$d = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2}}. \quad (2.5)$$

2.2.2 Diffractomètre

Le diffractomètre utilisé est un D8 Discover de la compagnie Bruker. L'appareil possède plusieurs composants qui peuvent être séparés en trois sections, soit le chemin

optique primaire contenant la source, le chemin optique secondaire contenant le détecteur et le porte-échantillon. Les chemins optiques primaire et secondaire sont disposés sur des bras mécanisés indépendants pouvant tourner dans un axe autour de l'échantillon.

Chemin optique primaire

Le chemin optique primaire se trouve sur un bras mécanique pouvant tourner autour de l'échantillon sur une gamme d'angle allant de -10° à 50° par rapport au point pivot situé sur l'échantillon. Tout d'abord, les rayons X sont émis par une source au cuivre. Le cuivre possède trois raies d'émission, soit $K_{\alpha_1} = 1,5405 \text{ \AA}$, $K_{\alpha_2} = 1,5443 \text{ \AA}$ et $K_{\beta} = 1,39 \text{ \AA}$. Un carrousel de feuillets de cuivre servant d'atténuateur permet de diminuer d'un facteur 1, 9.4, 88.5 ou 7898.5 le faisceau sortant de la source pour éviter de saturer et d'endommager le détecteur. Un miroir de Göebel parallélise et redirige le faisceau de rayons X dans une fente de 0,2 mm. Puisque chaque raie du cuivre est redirigée dans une direction différente selon sa longueur d'onde pour ce miroir, la raie K_{β} est ainsi éliminée par la fente. Ensuite, un monochromateur à deux cristaux permet d'éliminer la majeure partie de la raie K_{α_2} et de conserver uniquement le parallélisme du faisceau contenant K_{α_1} . Le rapport d'intensité de la raie K_{α_1} et K_{α_2} passe alors de 2 :1 à 1000 :1.

Porte-échantillon

L'échantillon est disposé sur un support en teflon situé sur un plateau motorisé. L'échantillon est maintenu sur place grâce à une fine couche de graisse à vide. Une caméra située au-dessus du plateau permet de centrer l'échantillon sur le point pivot du système. Ce plateau peut bouger dans une multitude de directions. Tout d'abord, il permet de déplacer l'échantillon selon les trois axes X, Y, Z et permet entre autres de cartographier l'homogénéité de l'échantillon sur toute sa surface. Le plateau peut également s'incliner dans deux directions perpendiculaires appelées Zeta et Xi. Tout le porte-échantillon se trouve sur un rail pouvant bouger sur un demi-cercle perpendiculaire au plan de diffraction. Cet angle de mesure est appelé Psi. Finalement, le plateau peut effectuer une rotation autour d'un axe vertical : l'angle de rotation autour de cet axe est appelé Phi.

Chemin optique secondaire

Le chemin optique secondaire se trouve sur un bras mécanisé pouvant tourner autour de l'échantillon sur une gamme d'angles allant de -10° à 50° par rapport au point pivot situé sur l'échantillon. Il est composé de trois éléments. Premièrement, une fente ajustable électroniquement, appelée la fente du détecteur, qui peut être ajustée entre 4 mm à 0,1 mm. Ensuite, trois options sont disponibles : 1) on peut utiliser un dispositif à plaques parallèles et horizontales appelé "soller slits" pour s'assurer de capter seulement les faisceaux parallèles provenant de l'échantillon ; 2) on peut utiliser un monochromateur à trois cristaux pour séparer davantage les raies K_{α_1} et K_{α_2} du cuivre ; 3) on peut utiliser une deuxième fente ajustable électroniquement, appelée fente variable, qui peut être ajustée de 9 mm à 0,1 mm. Finalement, le faisceau atteint le détecteur qui est un scintillateur au NaI qui compte le nombre de photons incidents à l'intérieur d'un temps d'intégration choisi par l'utilisateur via le programme d'acquisition.

2.2.3 Types de mesures

Puisque chaque composante du diffractomètre peut être contrôlée indépendamment, plusieurs types de mesures peuvent être effectués (θ - 2θ , bercement, cartographie de l'espace réciproque, ϕ , ψ , etc). Chaque mesure permet d'obtenir des informations différentes sur la structure cristalline et la qualité des matériaux. Certains types de mesures seront expliqués dans ce qui suit.

θ - 2θ : la méthode des poudres

Les mesures en position θ - 2θ sont les plus courantes. Dans ce mode de mesure, l'angle d'incidence du faisceau de rayons X par rapport à la surface de la couche (θ) est égale à l'angle du faisceau collecté par le détecteur (fig. 2.3). La source et le détecteur sont déplacés en sens opposé au même rythme ce qui fait varier les angles d'incidence et de diffraction. En changeant ainsi la direction de \vec{k} et \vec{k}' , toutes les valeurs possibles de $\Delta\vec{k}$ perpendiculaires à la surface sont sondées. Il y aura interférence constructive seulement lorsque l'éq. 2.4 est respectée. Ces mesures sondent donc la périodicité dans la direction perpendiculaire à la surface de l'échantillon. L'éq. 2.5 permet d'obtenir le paramètre hors plan de notre échantillon. S'il y a une distribution de paramètres hors plan, le signal aura la même distribution. Les contraintes liées à la différence des paramètres de réseau en plan entre le substrat et la couche mince des matériaux peuvent modifier la position du

pic de diffraction par rapport aux attentes (valeurs observées pour les monocristaux) et donc du paramètre hors plan de la couche mince. Les forces de contraintes peuvent être évaluées en comparant la position du pic de la couche par rapport à sa position théorique. Il est possible de voir la présence de différents domaines dans le substrat et même de voir la distribution des domaines en balayant l'échantillon en X et Y. Il est à noter que lorsque l'échantillon est plus petit que le faisceau de rayons X, des pics de diffraction de faible intensité (entre autres autour de $2\theta=43^\circ$) peuvent être détectés. Ils proviennent du porte-échantillon en téflon et il ne faut pas les confondre avec les phases secondaires possibles des échantillons. Ces pics de diffraction ont été pleinement caractérisés sans échantillon et seront laissés dans les traces présentées plus loin.

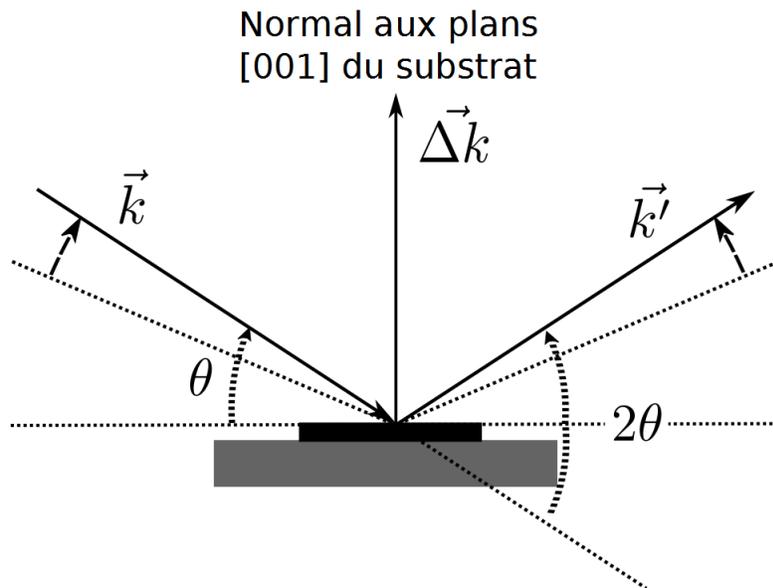


FIGURE 2.3 – **Mode θ - 2θ** : Lors d'une mesure en mode θ - 2θ , l'angle d'incidence (θ) est égal à l'angle de diffraction. La source et le détecteur se déplacent en sens opposé à la même vitesse, ce qui correspond à la même variation de l'angle d'incidence de \vec{k} et l'angle de diffraction de \vec{k}' , par rapport à la surface des couches.

Mesure en bercement

Un deuxième type de mesure couramment effectuée est la mesure dite en bercement (*rocking curve*) (fig. 2.4). Lors d'une mesure en bercement, l'angle entre la source et le détecteur est maintenu constant (2θ). La source et le détecteur bougent simultanément dans le même sens afin de garder l'angle 2θ fixe entre les deux. Elle balaye la direction

du vecteur de diffusion pour une grandeur fixe donc pour une distance interplan fixe d . Ainsi effectuée sur un pic de diffraction observé en θ - 2θ , la mesure en berceement permet de sonder les petites variations dans l'angle des plans de différents domaines de notre échantillon. Elle permet donc de quantifier le degré d'orientation d'une certaine distance interplan ce qu'on appelle la texture de l'échantillon.

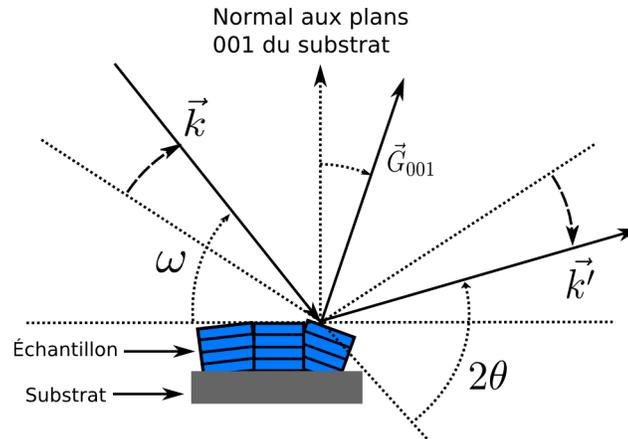


FIGURE 2.4 – **Mode en berceement** : L'angle entre le faisceau incident et celui diffracté est maintenu constant à 2θ . La source et le détecteur se déplacent dans le même sens à vitesse constante.

Cartographie de l'espace réciproque

Une des mesures les plus intéressantes que permet de faire le diffractomètre D8 Discover de la compagnie Bruker est la cartographie de l'espace réciproque. Elle permet d'obtenir les paramètres en plan et hors plan des couches minces produites. La structure de la cellule unité des matériaux ainsi que son volume sont ainsi obtenus. Le fait d'obtenir les paramètres en plan ainsi que le volume de la cellule unité permet de mieux analyser la croissance des matériaux.

Habituellement, lorsque les paramètres de réseau en plan du substrat sont plus grands que ceux de la couche mince, la couche sera étirée dans le plan ce qui diminuera les paramètres hors plan afin de conserver le volume constant occupé par les atomes de la cellule unité. Par contre, cette hypothèse peut mener à de mauvaises conclusions sur la croissance et les propriétés physiques sans des mesures de cartographie de l'espace réciproque. Cette cartographie consiste en des mesures de type θ - 2θ effectuées sur une famille de plans inclinés par rapport à la surface de l'échantillon, par exemple, la famille de plan (102) représentée à la fig. 2.5. Il y a donc un décalage angulaire ou inclinaison

(offset) (α) introduit dans la mesure de θ - 2θ . Cette inclinaison est différente selon les valeurs des paramètres en plan et hors plan de la structure cristalline. C'est pourquoi plusieurs mesures de type θ - 2θ sont effectuées avec des angles α légèrement différents. Le substrat de STO, ayant une structure cubique, possède un angle $\alpha = 18,43495^\circ$ pour la famille de plans (103). Puisque les matériaux déposés en couches minces possèdent des paramètres en plan similaire à ceux du substrat, ils croissent habituellement selon la même orientation que le substrat. L'angle α pour la couche mince sera donc près de celui du substrat. Il est donc possible de faire une série de mesures de type θ - 2θ avec différents angles α autour de l'angle du substrat afin d'obtenir une cartographie de l'espace réciproque englobant les pics du substrat et de la couche mince. Pour obtenir les paramètres en plan et hors plan à l'aide des mesures de cartographie, il est nécessaire de faire certaines manipulations mathématiques. Tout d'abord, une analyse géométrique de l'angle α (fig. 2.5) permet d'obtenir l'équation suivante :

$$\cos(\alpha) = \frac{d}{c/l}. \quad (2.6)$$

En isolant la distance d dans les éq. 2.3 et 2.6 et en les égalant, la distance interplan c peut s'écrire ainsi :

$$c = \frac{l\lambda}{2 \sin(\theta) \cos(\alpha)}. \quad (2.7)$$

En insérant l'éq. 2.7 dans l'éq. 2.5, la distance interplan devient :

$$d = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{2 \sin(\theta) \cos(\alpha)}{\lambda}\right)^2}}.$$

L'équation se simplifie lorsque la famille de plans analysée inclut seulement un paramètre en plan, par exemple, $k=0$. En insérant $k=0$, en mettant au carré et en inversant les fractions, l'inverse de la distance interplan au carré est donné par :

$$\frac{1}{d^2} = \left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{2 \sin(\theta) \cos(\alpha)}{\lambda}\right)^2.$$

En isolant le paramètre en plan $\frac{h}{a}$,

$$\left(\frac{h}{a}\right)^2 = \frac{1}{d^2} - \left(\frac{2 \sin(\theta) \cos(\alpha)}{\lambda}\right)^2$$

En remplaçant d à partir de l'éq. 2.4

$$\begin{aligned} &= \left(\frac{2 \sin(\theta)}{\lambda}\right)^2 - \left(\frac{2 \sin(\theta) \cos(\alpha)}{\lambda}\right)^2 \\ &= \left(\frac{2 \sin(\theta)}{\lambda}\right)^2 (1 - \cos^2(\alpha)) \\ &= \left(\frac{2 \sin(\theta)}{\lambda}\right)^2 (\sin^2(\alpha)) \\ &= \left(\frac{2 \sin(\theta) \sin(\alpha)}{\lambda}\right)^2. \end{aligned}$$

En isolant le paramètre en plan a , nous obtenons donc finalement l'équation suivante :

$$a = \frac{h\lambda}{2 \sin(\theta) \sin(\alpha)}. \tag{2.8}$$

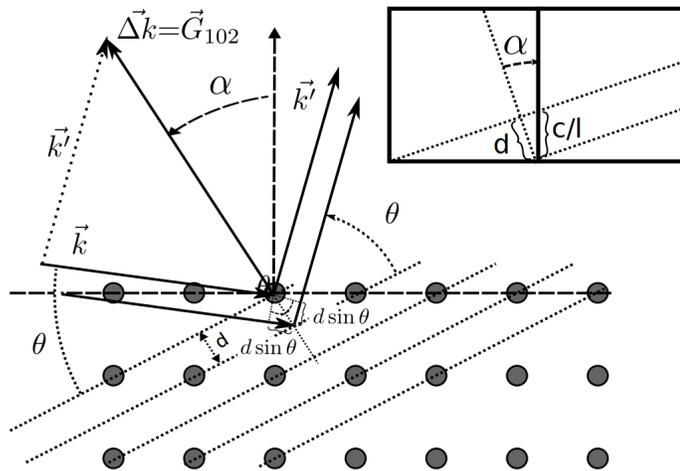


FIGURE 2.5 – **Cartographie de l'espace réciproque** : Il s'agit de mesures de type θ - 2θ sur une famille de plans d'atomes inclinés d'un angle α . Des mesures de type θ - 2θ sont effectuées en variant l'inclinaison α afin d'obtenir une cartographie de l'espace réciproque pour une famille de plans d'atomes donnée, par exemple pour la famille de plans (102).

Balayage en ϕ (“ ϕ -scan”)

Le ϕ -scan est une mesure faite sur un pic de l'espace réciproque correspondant à une famille de plans ayant une composante selon l'axe a et/ou b du cristal. Il y a donc une inclinaison entre l'angle du détecteur et l'angle de la source. Contrairement aux mesures de θ - 2θ qui ne dépendent pas de la direction des axes a et b de l'échantillon puisqu'elles ne sondent que l'axe c, le ϕ -scan est fortement dépendant de leurs directions. Lors d'un ϕ -scan, les positions du détecteur et de la source sont fixées sur le pic de diffraction désiré par exemple ceux observés dans la cartographie de l'espace réciproque. Ensuite, l'échantillon est tourné sur lui-même autour d'un axe vertical. Puisque les pics de diffraction ciblés correspondent à des familles de plans d'atomes qui ne sont pas parallèles à la surface (les mêmes que ceux utilisées en cartographie de l'espace réciproque), des pics d'intensité seront présents seulement lorsque la direction des axes a et b seront alignés avec le plan de diffraction (incluant la source, l'échantillon et le détecteur). Cette mesure permet de sonder la symétrie cristalline des couches minces et leur orientation par rapport aux axes cristallins du substrat, confirmant hors de tout doute la qualité de l'épitaxie.

2.2.4 Alignement

Pour effectuer les différentes mesures énumérées ci-dessus, un alignement de grande précision est nécessaire. Il faut tout d'abord s'assurer que la source et le détecteur sont bien alignés à l'aide d'une mesure de l'intensité en fonction de la position du détecteur. Ensuite, en gardant la source et le détecteur alignés à 0° , une mesure de l'intensité en fonction de la hauteur z de l'échantillon permet d'obtenir une première approximation de la position de l'échantillon. Une fois l'échantillon positionné en z, un ajustement de l'angle de l'échantillon selon l'axe perpendiculaire au plan de diffraction (Zeta) afin d'obtenir un maximum d'intensité. Ensuite, l'échantillon est tourné de 90° afin d'ajuster l'autre angle (Xi). Un réajustement de la hauteur z est alors effectué. Par la suite, un réajustement fin des angles Zeta et Xi sera effectué sur le pic du substrat lors de l'alignement pour la mesure de type θ - 2θ . Pour la cartographie de l'espace réciproque, l'ouverture de la fente du détecteur est augmentée de 0,1 mm à 0,5 mm. L'angle phi doit être ajusté pour aligner les plans d'atomes avec la source et le détecteur. Pour les mesures de ϕ -scan, un ajustement encore plus précis des angles Zeta et Xi est nécessaire afin d'obtenir des intensités équivalentes pour chaque pic représentant la structure cristalline.

2.3 Magnétomètre

L'appareil de mesure utilisé pour les mesures d'aimantation est un magnétomètre de type SQUID (*Superconducting QUantum Interference Device*), le MPMS (Magnetic Properties Measurement System) de Quantum Design. Le fonctionnement du système sera d'abord décrit, suivi des types de mesures effectuées.

2.3.1 Fonctionnement

Appareillage

L'échantillon est placé dans un porte-échantillon fabriqué avec un morceau de paille de très faible susceptibilité magnétique qui est ensuite inséré dans une paille. La paille est placée au bout d'une tige permettant de positionner l'échantillon dans l'espace à température variable au centre d'une bobine supraconductrice baignant dans l'hélium liquide (fig. 2.6a). La bobine est allongée pour permettre d'obtenir un champ très uniforme sur une grande plage de positions autour de son centre. Le champ magnétique généré par la bobine supraconductrice peut être varié de -7T à 7T . La température de l'échantillon est contrôlée par le module fourni par la compagnie qui ajuste le débit d'hélium gazeux circulant autour de la cavité où se trouve l'échantillon. Elle peut être variée de 2K à 400K . L'espace où se trouve l'échantillon est entouré d'une bobine de détection. Celle-ci est reliée à une autre bobine située à l'extérieur de la zone de champ magnétique intense. Lorsque l'échantillon aimanté se déplace par rapport à cette bobine de détection, un courant circule dans celle-ci et dans la bobine externe. Cette deuxième bobine est couplée à un SQUID qui permet d'amplifier le faible courant y circulant. Le signal du SQUID en fonction de la position de l'échantillon est mesuré duquel le moment magnétique est déduit grâce à une calibration de l'appareil. Cette technique permet d'obtenir une précision pouvant atteindre 10^{-7}emu selon le type de mesure. Le moment magnétique maximal pouvant être mesuré est de 5emu .

Mesures RSO

Dans une mesure conventionnelle avec ce magnétomètre, l'échantillon est déplacé à vitesse constante à travers la bobine de détection. La variation de flux à travers la bobine permet de déduire l'aimantation. Le flux magnétique passant à travers une bobine est

donné par

$$\phi = B(t) \times A \quad (2.9)$$

où B est le champ magnétique et A l'aire de la bobine. La variation de flux engendrera un courant dans la bobine. La tension mesurée est alors donnée par

$$\begin{aligned} V &= -\frac{\partial\phi}{\partial t} \\ &= -\frac{\partial\phi}{\partial x} \times \frac{\partial x}{\partial t} \\ &= -A \frac{\partial B}{\partial x} \times v \end{aligned}$$

puisque la vitesse est maintenue constante sur un certain déplacement en x . Le voltage lu aux bornes de l'amplificateur (SQUID) est donc donné par

$$V(x) = CAvmf(x) \quad (2.10)$$

où C est une constante de proportionnalité entre la variation du champ et l'aimantation ainsi que la constante de couplage entre la bobine et le SQUID, A est l'aire de la bobine de détection, v est la vitesse de déplacement de l'échantillon et m est le moment magnétique recherché. La fonction $f(x)$ est toujours la même (la forme est fixée par la configuration des bobines de détection). La constante C est déterminée grâce à une mesure de référence faite avec un cylindre de Palladium. Une mesure du voltage induit dans le SQUID en fonction de la position de l'échantillon permet donc d'obtenir le moment magnétique du matériau mesuré. La forme de la bobine permet d'obtenir un patron particulier pour ce qui est du voltage en fonction de la position de l'échantillon (fig. 2.6b,c). En effectuant une mesure sur 4 cm, il est possible de centrer l'échantillon au centre de la bobine de détection. L'utilisation du système RSO (*Reciprocating Sample Option*) permet de mesurer le moment magnétique avec deux approches différentes où le déplacement de l'échantillon est restreint. La première consiste à faire osciller l'échantillon autour du maximum de $V(x)$ sur une distance de 0,5 cm. Plusieurs cycles sont effectués rapidement et une moyenne du maximum du moment magnétique mesuré est calculée. La deuxième technique consiste à faire osciller sur 0,5 cm l'échantillon autour de la pente maximale située entre le maximum et le minimum du signal $V(x)$ illustré à la fig. 2.6c. Après plusieurs cycles, une régression linéaire est ensuite tracée. Comme l'amplitude maximale de $V(x)$ est directement reliée à la pente maximale, le moment magnétique peut être

déterminé à partir de la régression linéaire. La première technique est moins précise que la seconde. Par contre, lorsque la température est variée, la paille se dilate et le centrage de l'échantillon est modifié. Cette dérive versus la température peut être corrigée en suivant le maximum d'intensité de $V(x)$, mais ce n'est pas possible avec les mesures de pentes maximales : le programme d'acquisition permet de suivre cette dérive et appliquera les corrections en position. Les deux techniques seront utilisées selon le type de mesures effectuées.

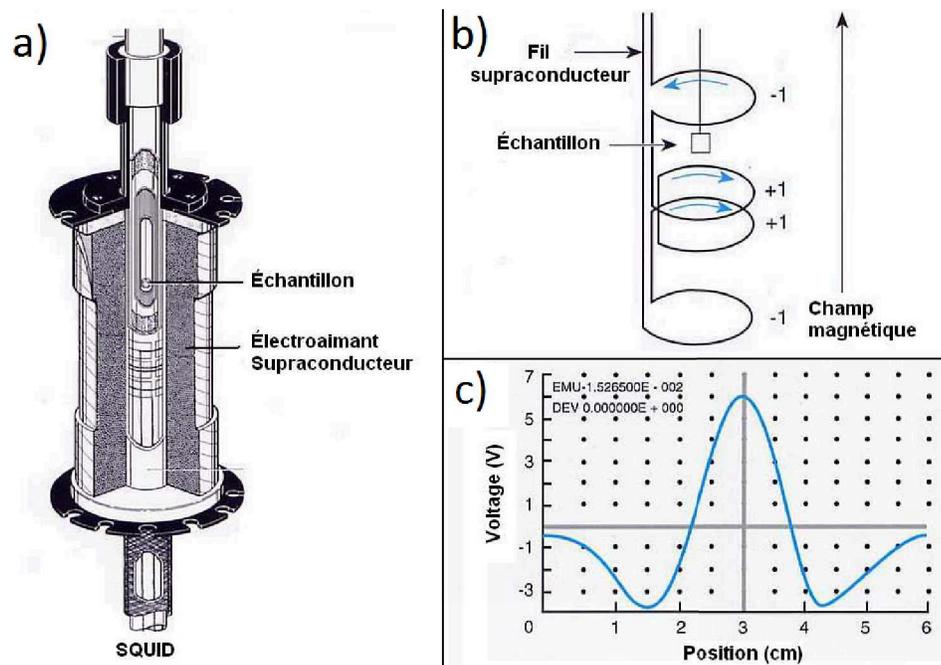


FIGURE 2.6 – **Magnétomètre de type SQUID** : a) L'échantillon est situé dans une cavité à température contrôlée entourée d'une bobine supraconductrice baignant dans l'hélium liquide. La géométrie de la bobine de détection (b) permet d'obtenir un patron particulier du voltage induit en fonction de la position de l'échantillon.

2.3.2 Types de mesures

Différents types de mesures ont été effectués afin de sonder différentes propriétés des matériaux. Les mesures qui seront expliquées dans ce qui suit sont les mesures de l'aimantation en fonction de la température, de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué et finalement, les mesures permettant de déterminer l'effet magnéto-calorique.

M vs T

Les mesures de l'aimantation en fonction de la température permettent de déterminer la température de transition ferromagnétique-paramagnétique des échantillons. Elles permettent également de déterminer s'il s'agit d'une phase ordonnée ou désordonnée, la phase désordonnée possédant une température de transition beaucoup plus faible que la phase ordonnée. Pour effectuer cette mesure, un champ magnétique relativement faible est appliqué à haute température. Ensuite, l'échantillon est refroidi sous champ magnétique jusqu'à 5 K. L'échantillon est centré et la mesure est effectuée avec la technique du maximum d'aimantation. La température est balayée à un rythme de 2 °C/min de 5 K à 320 K. Le centrage de l'échantillon est modifié entre chaque mesure pour tenir compte de la dilatation thermique de la paille qui déplace l'échantillon. On doit porter une attention particulière au choix du champ magnétique auquel la mesure est effectuée. Si le champ est plus faible que le champ coercitif du matériau à basse température, l'allure de la courbe peut être grandement modifiée et peut mener à une mauvaise interprétation des résultats. Par exemple, lorsque le champ est trop faible, il peut sembler y avoir une double transition caractéristique d'un échantillon ayant de la phase désordonnée et ordonnée. Mais en augmentant légèrement le champ, l'aimantation montre seulement une transition ordonnée. Par contre, plus on utilise un champ élevé, plus la transition magnétique est élargie en température. Il faut donc utiliser un champ magnétique tout juste plus élevé que le champ coercitif à basse température pour un matériau donné.

M vs H

Les mesures de l'aimantation en fonction du champ magnétique (M vs H) permettent de déterminer le champ coercitif (H_c) et l'aimantation à saturation (M_{sat}) à une certaine température. Les mesures ont été effectuées à 5 K pour obtenir les valeurs maximales de H_c et M_{sat} . Durant une mesure typique, le champ magnétique est varié de -7 T à 7 T et retourné à -7 T. Les mesures sont effectuées après que le champ soit stabilisé à la valeur désirée. Le champ est varié à intervalle régulier en diminuant le pas en champ magnétique à faible champ pour bien identifier le champ coercitif et l'aimantation rémanente. Comme la température est maintenue constante, la mesure est effectuée en utilisant la technique de la pente maximale. Cette mesure est importante puisqu'elle a permis de constater qu'une série de substrats produits par le fournisseur Crystec possédait un caractère magnétique inhabituel à basse température, ce qui faussait l'interprétation

des données de M vs T . Elle permet également de bien faire les mesures de M vs T en contournant les problèmes reliés au champ coercitif.

Magnétocalorie

Lors des mesures de l'effet magnétocalorique sur les matériaux produits, plusieurs problèmes ont été rencontrés, la plupart étant liés à la faiblesse du moment magnétique de la couche par rapport au substrat et à la paille du porte-échantillon. Une séquence particulière a alors été développée pour limiter les erreurs expérimentales. Tout d'abord, la mesure consiste en des balayages en champ magnétique de 0 à 7 T à différentes températures autour de la température de transition magnétique du matériau. Puisque les matériaux peuvent posséder d'autres transitions magnétiques, comme pour la phase désordonnée par exemple, les mesures ont été effectuées de 10 K à 320 K à chaque 10 K excepté autour de la transition où la température varie avec un pas de 4 K de 50 K sous la transition à 50 K au-dessus de la transition. Puisque chaque courbe de M vs H est effectuée à température constante, la technique de mesure de la pente maximale a été utilisée.

Par contre, une dérive de l'aimantation provoquée par le changement du centrage avec le changement de T faisait apparaître une constante dans le calcul du ΔS puisqu'il implique la différence entre les courbes. Malgré la faible variation de la température, le déplacement de l'échantillon dû à la dilatation thermique de la paille était suffisant pour fausser les mesures faites avec la pente maximale. Le recentrage de l'échantillon pour chaque température permet d'éliminer ce problème.

Un autre problème rencontré est relié au fait que les couches minces possèdent une très faible valeur de moment magnétique et que le bruit était de l'ordre de la différence entre les courbes à deux températures différentes de 4K. Le calcul de ΔS devenait complètement erroné et rien ne pouvait être conclu des résultats. Pour réduire l'incertitude des mesures, une moyenne de plusieurs mesures (5 à faible champ et 20 à champ magnétique élevé) a été effectuée. De plus, le choix du champ pour le recentrage de l'échantillon influence la mesure. Puisque le porte-échantillon présente un comportement diamagnétique et que la contribution de la couche au signal total diminue en proportion avec la température qui augmente, le signal peut accidentellement devenir nul lors du recentrage ce qui fausse toutes les mesures suivantes. Il n'était pas toujours possible de choisir un champ de recentrage pour lequel l'intensité ne passait jamais par zéro. La mesure était alors effectuée en plusieurs sections permettant de contourner cette difficulté. Par contre, puisque la

routine de centrage à des champs différents ne centre pas exactement l'échantillon au même endroit (plus sur l'échantillon ou plus sur le porte-échantillon), un décalage apparaît souvent entre les courbes d'aimantation de sections différentes. Pour éviter un pic dans le ΔS à la jonction des différentes sections, les mesures d'une section sont choisies de telle sorte qu'elles se chevauchent sur celles de la section précédente sur une gamme de températures de 10 K.

2.4 Mesures d'épaisseur

Afin de quantifier les mesures magnétiques (on évaluera l'entropie par unité de volume ou de masse), l'épaisseur des couches minces doit être obtenue. Pour ce faire, les échantillons sont partiellement gravés à l'aide d'une solution piranha (H_2SO_4 - H_2O_2 3 :1). Pour protéger une partie de la couche mince, un cache mécanique est déposé sur celle-ci. La solution piranha affectant que la couche et non le substrat permet d'obtenir une marche entre le dessus de la couche masquée et le substrat. Ensuite, une mesure à l'aide d'un profilomètre permet d'obtenir l'épaisseur de la couche mince.

Chapitre 3

Monocouches

Tout d'abord, des monocouches de $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ (LNMO) et de $\text{Pr}_2\text{NiMnO}_6$ (PNMO) ont été obtenues sur des substrats de SrTiO_3 (100) et de LSAT (100). Un travail d'optimisation de la croissance explorant les conditions favorisant la stabilisation de la phase ordonnée était nécessaire pour ce projet. Plusieurs températures et pressions d' O_2 ont été utilisées lors de la croissance des échantillons de LNMO et de PNMO. Dans ce chapitre, la caractérisation à l'aide de mesures de diffraction des rayons X et d'aimantation pour chaque monocouche produite sera exposée. La croissance cristalline et leurs propriétés magnétiques seront analysées séparément, préparant ainsi l'analyse des données obtenues pour les hétérostructures présentées au chapitre suivant.

3.1 $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$

Différentes conditions de croissance ont été utilisées afin d'optimiser la croissance du $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ (LNMO). Celles-ci sont représentées dans le tableau 3.1. La température a été variée de 760°C à 830°C et la pression de dioxygène, dans la chambre d'ablation, de 100 mTorr à 800 mTorr.

Température	Pression d' O_2 (mTorr)					
	100	200	300	400	600	800
760°C					X	
810°C	X	X	X	X	X	X
830°C		X		X		

TABLEAU 3.1 – Conditions de croissance des différents échantillons de LNMO

Température (°C)	Pression d'O ₂ (mTorr)	Épaisseur (nm)
810	100	210 ± 20
810	200	224 ± 20
810	300	231 ± 20
810	400	248 ± 20
810	600	262 ± 20
810	800	100 ± 20
830	200	214 ± 20
830	400	215 ± 20

TABLEAU 3.2 – Épaisseurs des différents échantillons de LNMO pour des monocouches produites à l'aide de 18000 pulses de laser.

Les épaisseurs des échantillons ont été mesurées à l'aide d'un profilomètre. Elles sont présentées dans le tableau 3.2. Toutes les monocouches de LNMO sont produites à l'aide de 18000 pulses laser à une fréquence de 10 Hz. L'augmentation de la pression d'oxygène semble augmenter le taux de dépôt sauf pour l'échantillon obtenu sous une pression de 800 mTorr d'oxygène alors que l'augmentation de la température tend à réduire le taux de croissance.

Les échantillons ont été caractérisés à l'aide de mesures de type θ - 2θ , en bercement et de cartographie de l'espace réciproque prises avec le diffractomètre à rayons X ainsi que des mesures de l'aimantation (M) en fonction de la température et du champ magnétique appliqué prises avec le magnétomètre de type SQUID. Ces mesures sont présentées dans ce qui suit.

3.1.1 Diffraction des rayons-X

Mesures de θ - 2θ

Une mesure de type θ - 2θ du nombre de comptes, en échelle logarithmique, en fonction de l'angle 2θ de 20 ° à 80 ° est présentée à la fig. 3.1 pour l'échantillon de La₂NiMnO₆ déposé à une température de 810 °C et une pression d'O₂ de 200 mTorr. Le grand rapport signal sur bruit des mesures permet d'avoir une grande précision sur la position du pic de diffraction. Les pics correspondant aux plans (001), (002) et (003) du substrat sont exactement aux valeurs attendues théoriquement soit 22,754 °, 46,472 ° et 72,567 ° respectivement à une précision de 0,008 °. La présence des pics du substrat très intenses, piqués et aux valeurs attendues, indique que l'alignement a été bien effectué. Trois pics de LNMO

sont présents correspondant aux plans (001), (002) et (003) (indices utilisant la structure pseudocubique de base). L'absence d'autres pics sur tous les échantillons produits indique qu'il n'y a qu'une seule phase dans les échantillons (aucune phase parasite).

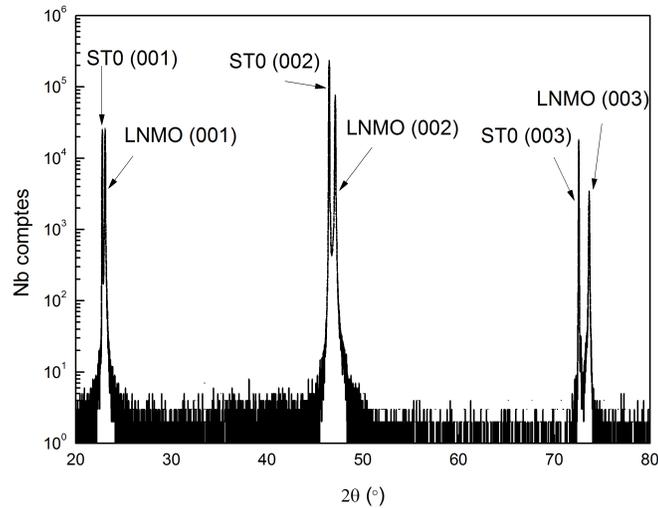


FIGURE 3.1 – LNMO à 810 °C et 200 mTorr d'O₂, θ -2 θ : Mesure de diffraction des rayons X en mode θ -2 θ pour l'échantillon de $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ déposé à une température de 810 °C et sous une pression d'O₂ de 200mTorr pour des valeurs de 2 θ allant de 20 ° à 80 ° .

Tous les échantillons de LNMO, peu importe les conditions de croissance, ne comportent qu'une seule phase. La fig. 3.2 présente une comparaison des mesures de type θ -2 θ , autour du pic d'intensité le plus élevé situé entre 45 ° et 50 °, d'échantillons de LNMO déposés sous différentes pressions d'O₂ à une température de 810 °C. La position du pic du substrat est identique pour tous les échantillons et se trouve à $46,475 \pm 0,008$ ° ce qui correspond à la valeur attendue de 46,472 ° pour la raie k_{α_1} du cuivre. La forme et la position du pic de diffraction de l'échantillon varient toutefois selon la pression d'O₂ lors de la croissance. Tout d'abord, pour des pressions allant de 100 mTorr à 400 mTorr, le pic de diffraction de l'échantillon est très étroit. Il y a donc un seul paramètre hors plan dans toute la monocouche ce qui est signe de la grande qualité cristalline de la croissance. La largeur à mi-hauteur est de 0,07 ° ce qui est très similaire à ce qui a été obtenu par Guo et al. [24] soit 0,077 °. Par contre, pour une pression de 600 mTorr, le pic commence à s'élargir signalant la présence d'une distribution de paramètres hors plan. À une pression de 800 mTorr, le pic de diffraction se trouve sous le pic du substrat de la raie k_{α_2} et est visible seulement en raison de sa grande largeur. Sa position exacte est donc difficile à

déterminer. Il est intéressant également d'analyser le comportement de la position du pic de diffraction de l'échantillon. À une pression de 100 mTorr, le pic se trouve à des angles plus faibles ce qui correspond à une plus grande valeur du paramètre hors plan. Le pic se déplace rapidement vers les angles plus élevés lorsque la pression passe de 100 mTorr à 200 mTorr. C'est à cette pression que le paramètre hors plan est le plus grand. Par la suite, l'augmentation de la pression de 200 mTorr à 800 mTorr entraîne une diminution graduelle de l'angle de diffraction du pic de l'échantillon ce qui correspond à une augmentation graduelle du paramètre hors plan. Le changement brusque de paramètre hors plan entre l'échantillon à 100 mTorr et celui à 200 mTorr laisse présager un changement structural et comportemental de la monocouche. De plus, le fait que les échantillons à 100 mTorr et 800 mTorr possèdent le même paramètre hors plan, mais ne possède pas la même forme, laisse présager qu'il ne s'agit pas de la même phase.

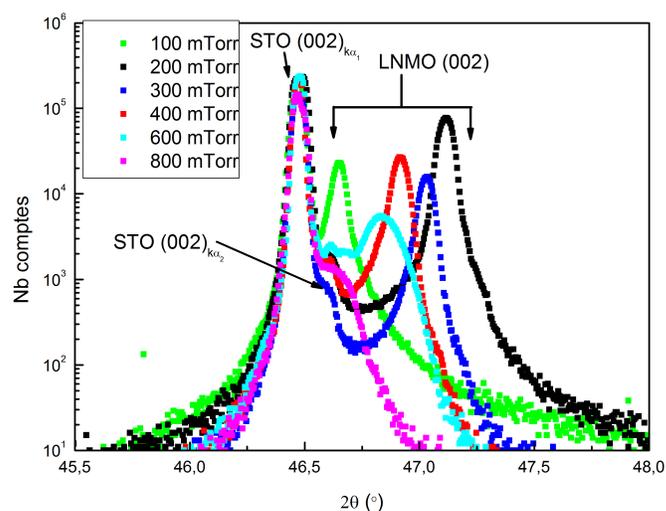


FIGURE 3.2 – LNMO à 810 °C, θ - 2θ en fonction de la pression d'O₂ : Mesure de diffraction des rayons X en mode θ - 2θ pour les échantillons de La₂NiMnO₆ déposés à une température de 810 °C et sous une pression d'O₂ de 100, 200, 300, 400, 600 et 800 mTorr pour des valeurs de 2θ allant de 45 ° à 48 °.

Par la suite, la température de croissance à différentes valeurs de pression d'O₂ a été variée. Tout d'abord, la température a été augmentée de 810 °C à 830 °C pour des pressions de 200 mTorr (fig. 3.3) et 400 mTorr (fig. 3.4). Pour les échantillons à 200 mTorr d'O₂, l'augmentation de la température a pour effet de diminuer l'angle du pic de diffraction du LNMO et donc d'augmenter le paramètre hors plan de la monocouche. En

comparant avec l'étude de la position du pic en fonction de la pression, il est difficile de dire si l'augmentation de la température agit comme une augmentation ou une diminution de la pression puisque l'échantillon déposé à une température de 810 °C et une pression de 200 mTorr possède le pic à l'angle de diffraction le plus élevé. Par contre, l'augmentation de la température ne semble pas avoir affecté la qualité cristalline du LNMO puisque la forme du pic est demeurée la même.

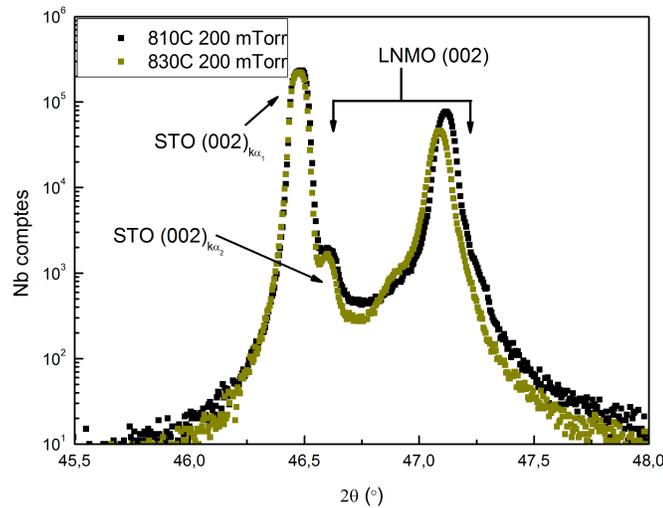


FIGURE 3.3 – LNMO à 200 mTorr d'O₂, θ -2 θ vs T : Mesure de diffraction des rayons X en mode θ -2 θ pour les échantillons de $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ déposés à une pression de 200 mTorr d'O₂ et des températures de 810 °C et 830 °C pour des valeurs de 2θ allant de 45 ° à 48 °.

Pour les échantillons de LNMO déposés à une pression de 400 mTorr, l'augmentation de la température (fig. 3.4) a pour effet de déplacer le pic de diffraction vers les angles plus élevés, ce qui correspond à une diminution du paramètre hors plan. En comparant avec le comportement des pics de diffraction en fonction de la pression, l'augmentation de 20 °C de la température agit comme une diminution de la pression d'environ 40 mTorr d'O₂. De plus, le pic conserve la même forme et donc est de même qualité cristalline.

Des échantillons de LNMO ont été déposés à des températures de 760 °C et 810 °C pour une pression de 600 mTorr. Les mesures de θ -2 θ (fig. 3.5) montrent qu'une diminution de la température par rapport à la température de référence de 810 °C a pour effet de diminuer l'angle du pic de diffraction. C'est le même comportement qu'une augmentation de la pression (fig. 3.2). Il s'agit du même comportement observé dans les échantillons à 400 mTorr de pression d'O₂. En changeant la température, la distribution en paramètre

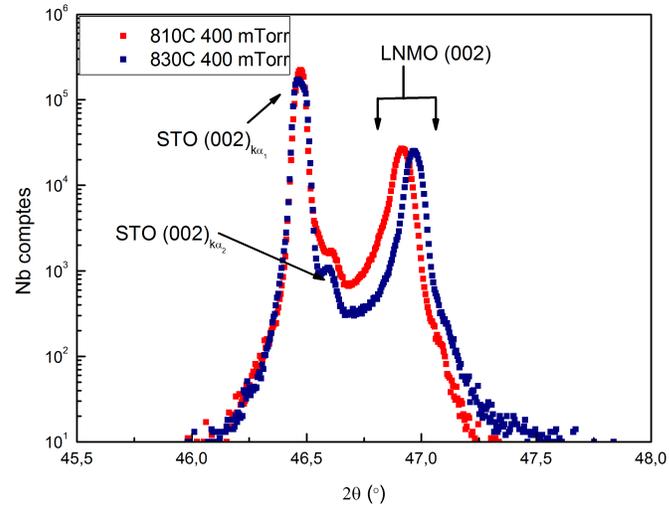


FIGURE 3.4 – LNMO à 400 mTorr d'O₂, θ -2 θ vs T : Mesure de diffraction des rayons X en mode θ -2 θ pour les échantillons de La₂NiMnO₆ déposés à une pression de 400 mTorr d'O₂ et des températures de 810 °C et 830 °C pour des valeurs de 2 θ allant de 45 ° à 48 °.

hors plan est demeurée la même.

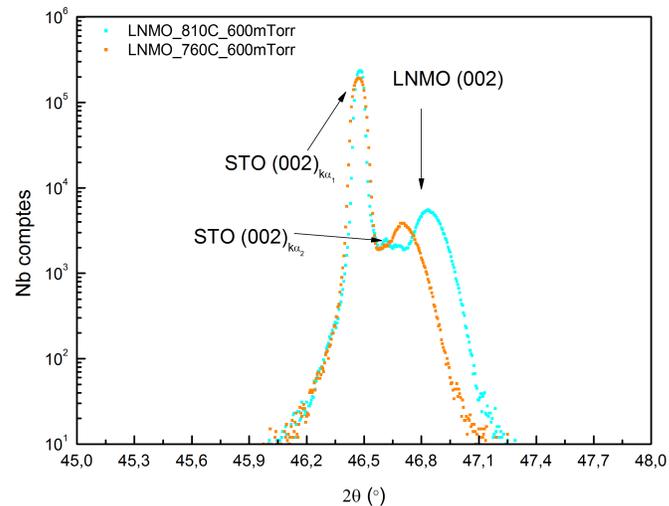


FIGURE 3.5 – LNMO à 600 mTorr d'O₂, θ -2 θ vs T : Mesure de diffraction des rayons X en mode θ -2 θ pour les échantillons de La₂NiMnO₆ déposés à une pression de 600 mTorr d'O₂ et des températures de 760 °C et 810 °C pour des valeurs de 2 θ allant de 45 ° à 48 °.

Le tableau 3.3 résume toutes les mesures en mode θ -2 θ des échantillons de LNMO.

Il est intéressant de comparer les valeurs des paramètres hors plan obtenues avec celles attendues par la théorie pour voir l'effet des contraintes du substrat, de la température et de la pression sur la croissance des monocouches de LNMO. Le LNMO possède normalement une structure de type double pérovskite ayant des paramètres en plan de $a = 5.5099 \text{ \AA}$ et $b = 5.4562 \text{ \AA}$ et un paramètre hors plan de $c = 7.7703 \text{ \AA}$ en plus d'avoir un angle légèrement différent de 90° , $\beta = 89.82^\circ$ [22]. Pour ramener ces paramètres à une forme pseudocubique et ainsi les comparer avec nos résultats, il faut diviser par la racine de deux les deux premiers paramètres et par deux le paramètre c , ce qui donne : $a^* = 3,896 \text{ \AA}$, $b^* = 3,858 \text{ \AA}$ et $c^* = 3,885 \text{ \AA}$. Puisque le substrat de STO (001) possède une structure cubique avec un paramètre de $3,905 \text{ \AA}$, il y aura des contraintes sur les paramètres en plan du LNMO. Pour diminuer ces contraintes, la croissance devrait s'effectuer avec les paramètres pseudocubiques a^* et c^* dans le plan et le paramètre b^* hors plan. Les paramètres en plan du LNMO seront étirés (surtout selon l'axe c^*) pour s'ajuster aux paramètres du substrat ce qui devrait provoquer normalement une contraction dans la direction hors plan. Ceci permet de garder constant le volume de la cellule unité. Par contre, si la couche mince est en mesure de relaxer les contraintes liées au substrat, les paramètres en plan et hors plan seront relaxés et reprendront des valeurs similaires aux monocristaux. En regardant les paramètres hors plan obtenus pour les différents échantillons, pratiquement tous les paramètres hors plan sont supérieurs au paramètre pseudocubique b^* . Seuls les échantillons à 200 et 300 mTorr d' O_2 semblent posséder des paramètres hors plan correspondant aux paramètres b^* . Les paramètres hors plan obtenus ainsi que la faible distribution en paramètres hors plan se rapprochent de ceux obtenus par H. Guo et al. [24] de $3,868 \text{ \AA}$ pour une couche mince de 170 nm de LNMO sur un substrat de STO déposée par PLD. Pour ce qui est de la variation des paramètres hors plan, sa diminution rapide entre l'échantillon à 100 mTorr et celui à 200 mTorr et son augmentation lente entre 200 et 800 mTorr, ainsi que leurs valeurs plus élevées qu'attendues pourraient être causées par le changement d'orientation cristalline de la croissance. En effet, le substrat de STO avec sa structure cubique peut forcer le LNMO à adopter une structure tétragonale au lieu d'être monoclinique comme les monocristaux et ainsi influencer le volume de la cellule unité. Une analyse des paramètres en plan permettra d'approfondir notre discussion sur la croissance du LNMO et sa structure cristalline dans les monocouches.

T (°C)	P d'O ₂	2θ	FWMH	a _{00P} (Å)	FWMH	ω (°)
810	100 mTorr	46,65 ± 0,01	0,06	3,891 ± 0,001	0,005	23,32 ± 0,03
810	200 mTorr	47,12 ± 0,01	0,07	3,855 ± 0,001	0,006	23,56 ± 0,02
810	300 mTorr	47,03 ± 0,01	0,07	3,861 ± 0,001	0,006	23,52 ± 0,04
810	400 mTorr	46,91 ± 0,01	0,07	3,871 ± 0,001	0,006	23,45 ± 0,04
810	600 mTorr	46,83 ± 0,01	0,16	3,876 ± 0,001	0,013	23,42 ± 0,03
810	800 mTorr	46,62 ± 0,01	0,19	3,893 ± 0,001	0,015	23,32 ± 0,06
830	200 mTorr	47,09 ± 0,01	0,07	3,857 ± 0,001	0,006	23,54 ± 0,04
830	400 mTorr	46,99 ± 0,01	0,07	3,865 ± 0,001	0,005	23,48 ± 0,03
760	600 mTorr	46,70 ± 0,01	0,17	3,887 ± 0,001	0,014	23,35 ± 0,06

TABLEAU 3.3 – Résumé des mesures de type θ - 2θ et en bercement sur les échantillons de LNMO

Mesures en bercement

Une autre mesure de la qualité cristalline des échantillons est la mesure de diffraction des rayons X en bercement sur le pic de diffraction de la monocouche, situé près de 47° obtenu lors des mesures en mode θ - 2θ (fig. 3.2). Elle a été effectuée sur tous les échantillons. La fig. 3.6 présente les résultats des mesures en bercement des échantillons de LNMO déposés à une température de 810 °C sous différentes pressions d'O₂. La position du pic correspond environ à la moitié de l'angle de diffraction du pic de diffraction en mode θ - 2θ . Cette mesure permet d'évaluer le niveau de texture des monocouches. Plus le pic de diffraction est étroit, plus la monocouche est de grande qualité. L'échantillon ayant le moins de texture est définitivement celui déposé à une pression de 200 mTorr. La qualité est exceptionnelle et est comparable à celle du substrat. L'augmentation très rapide de l'intensité près du pic de diffraction pour les échantillons déposés à une pression d'O₂ de 100 mTorr et de 600 mTorr montre leur très grande qualité et leur faible texture. Le pic de diffraction est légèrement évasé pour les échantillons déposés à 300 mTorr et 400 mTorr d'O₂. Ils ont donc une texture un peu plus grande, mais demeurent de très bonne qualité. Finalement, l'échantillon déposé à 800 mTorr d'O₂ possède une texture beaucoup plus grande et semble posséder deux domaines distincts qui expliqueraient la présence de deux pics dans la mesure. Il est intéressant de noter que l'échantillon déposé à 600 mTorr d'O₂ est d'une excellente qualité structurale (faible texture) malgré une grande distribution de paramètres hors plan (mesure de θ - 2θ).

Il est intéressant de regarder l'effet de la température de croissance sur la texture des monocouches de LNMO à une pression fixe. Tout d'abord, à une pression de 200 mTorr, la température a été augmentée à 830 °C (fig. 3.7). La texture a doublé par rapport

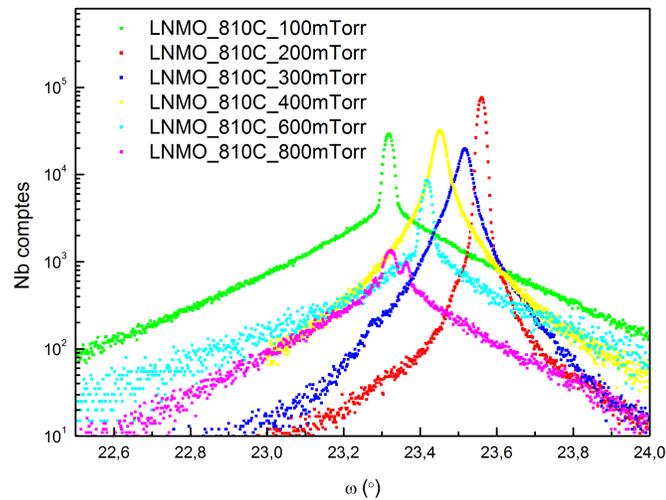


FIGURE 3.6 – LNMO à 810 °C, mesures en bercement en fonction de la pression d'O₂ : Mesures de diffraction des rayons X en bercement pour les échantillons de $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ déposés à une température de 810 °C et des pressions variant entre 100 mTorr et 800 mTorr pour des angles ω allant de 22,5 ° à 24 ° .

à l'échantillon à 810 °C. L'augmentation de la température a donc nui à la croissance cristalline, mais elle conserve tout de même une très grande qualité. Puisqu'il est difficile d'améliorer la qualité cristalline de l'échantillon déposé à une température de 810 °C et sous une pression de 200 mTorr d'O₂, ces conditions de croissance sont probablement très près des conditions optimales de croissance pour ce qui est de la qualité structurale.

L'augmentation de la température à 830 °C pour les échantillons déposés sous une pression de 400 mTorr d'O₂ (fig. 3.8) a un tout autre effet. Elle augmente la qualité cristalline de l'échantillon en réduisant la texture de la monocouche de LNMO. Donc, l'augmentation de la température réduit la texture et diminue le paramètre hors plan de la monocouche.

Finalement, une diminution de la température à 760 °C à une pression de 600 mTorr a pour effet d'augmenter considérablement la texture de l'échantillon (fig. 3.9). De plus, la difformité du pic pourrait être causée par la présence de deux domaines très rapprochés. En résumé, la diminution de la pression permet d'obtenir un paramètre en plan très précis et l'augmentation de la température semble améliorer la structure cristalline des échantillons en diminuant la texture sauf près des conditions optimales de 810 °C et 200 mTorr d'O₂.

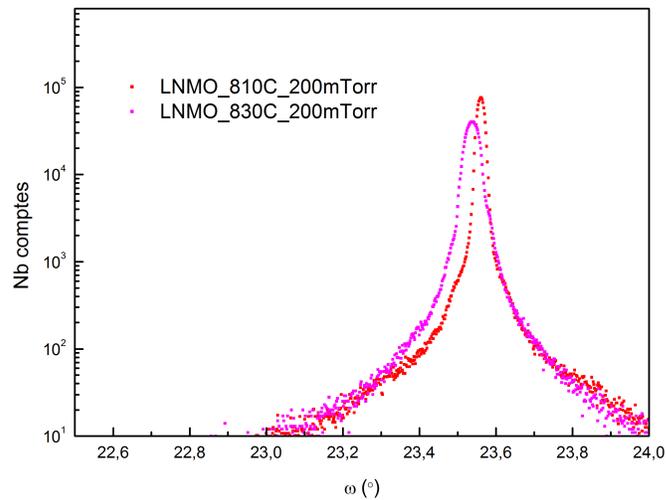


FIGURE 3.7 – LNMO à 200 mTorr d'O₂, mesures en bercement vs T : Mesures de diffraction des rayons X en bercement pour les échantillons de La₂NiMnO₆ déposés à une pression de 200 mTorr et une température de 810 °C et 830 °C pour des angles ω allant de 22,5 ° à 24 ° .

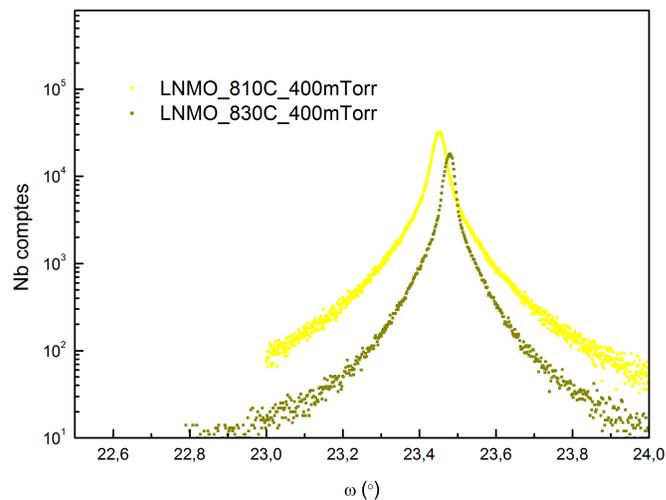


FIGURE 3.8 – LNMO à 400 mTorr d'O₂, mesures en bercement vs T : Mesures de diffraction des rayons X en mode en bercement pour les échantillons de La₂NiMnO₆ déposés à une pression de 400 mTorr et une température de 810 °C et 830 °C pour des angles ω allant de 22,5 ° à 24 ° .

Cartographie de l'espace réciproque

Pour bien caractériser la structure des échantillons, il faut déterminer leurs paramètres en plan. À l'aide du diffractomètre à rayon X, une cartographie de l'espace réciproque

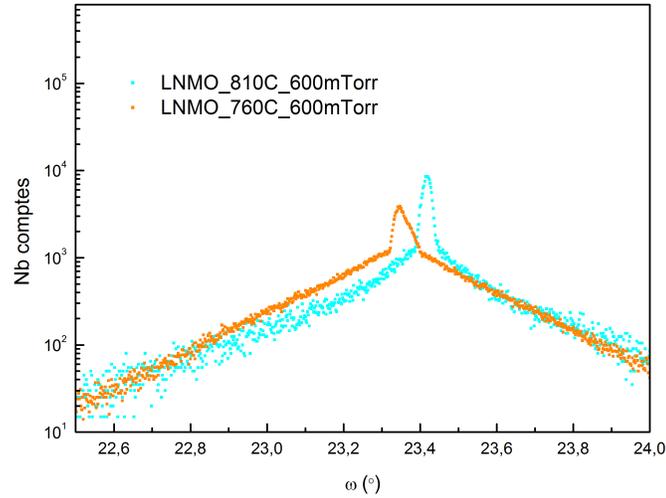


FIGURE 3.9 – **LNMO à 600 mTorr d’O₂, mesures en bercement vs T** : Mesures de diffraction des rayons X en mode en bercement pour les échantillons de $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ déposés à une pression de 600 mTorr et une température de 760 °C et 810 °C pour des angles ω allant de 22,5 ° à 24 ° .

a été effectuée près du pic (103) du substrat de STO sur tous les échantillons produits. Les monocouches de LNMO possèdent un pic dans la même région que celle du substrat, si la croissance est épitaxiale, ce qui permet de cartographier les deux pics en même temps. La fig. 3.10 représente la cartographie de l’espace réciproque de l’échantillon de LNMO déposé à une température de 810 °C et sous une pression de 200 mTorr d’O₂. La position du pic du substrat à $\alpha = 18,435 \pm 0,001^\circ$ et $2\theta = 77,174 \pm 0,008^\circ$ correspond parfaitement avec la position attendue de $\alpha = 18,43495^\circ$ et $2\theta = 77,18^\circ$ ce qui assure la précision de l’alignement.

Chaque cartographie de l’espace réciproque peut être ramenée dans l’espace direct à l’aide des éq. 2.7 et 2.8 ce qui permet d’obtenir une cartographie des paramètres de réseaux en plan (a_{IP}) et hors plan (a_{OOP}) des échantillons. Le paramètre hors plan des monocouches a pu de nouveau être confirmé et les paramètres en plan ont été déterminés. La fig. 3.11 présente les données transformées pour l’échantillon de LNMO déposé à 810 °C et 200 mTorr. Le pic du substrat, qui est le plus intense, se situe à $a_{OOP}=3,906 \pm 0,003 \text{ \AA}$ et $a_{IP}=3,901 \pm 0,006 \text{ \AA}$ ce qui correspond bien à la valeur théorique de 3,905 Å pour les paramètres en plan et hors plan du STO (structure cristalline cubique). Pour ce qui est du pic de LNMO, le paramètre hors plan est de $a_{OOP}=3,856 \pm 0,003 \text{ \AA}$ et concorde avec la valeur obtenue en utilisant la mesure de θ - 2θ de $3,855 \pm 0,001 \text{ \AA}$. Ceci confirme le bon

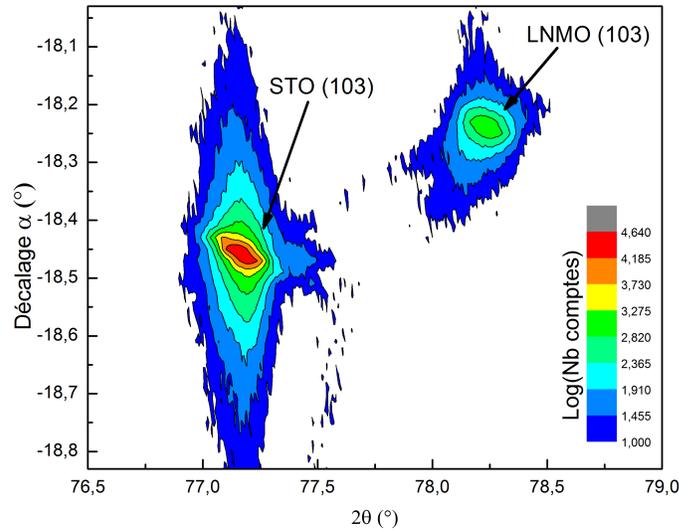


FIGURE 3.10 – LNMO à 810 °C et 200 mTorr, cartographie de l'espace réciproque : Mesures de l'échantillon de LNMO déposé à 810 °C et 200 mTorr d'O₂ pour des angles α allant de -18 ° à 18,9 ° et des angles 2θ allant de 76,5 ° à 79 °. Le pic de STO est situé à $\alpha = 18,45 \pm 0,01^\circ$ et $2\theta = 77,172 \pm 0,008^\circ$ tandis que le pic de LNMO est situé à $\alpha = -18,24 \pm 0,01^\circ$ et $2\theta = 78,232 \pm 0,008^\circ$.

alignement du diffractomètre à rayons X pour la cartographie. Cette valeur est un peu plus faible que les paramètres pseudocubiques du LNMO qui sont $a^* = 3,896 \text{ \AA}$, $b^* = 3,858 \text{ \AA}$ et $c^* = 3,885 \text{ \AA}$. Pour le paramètre en plan, une valeur de $a_{IP} = 3,902 \pm 0,006 \text{ \AA}$ est obtenue, ce qui se rapproche du paramètre a^* , mais loin du paramètre c^* . En fait, il correspond à celui du substrat de STO. Ceci indique que les contraintes dues au substrat ne sont pas relâchées malgré l'épaisseur importante de la couche. Le paramètre en plan de la couche de LNMO est donc dilaté pour s'adapter aux paramètres de réseau du substrat de STO qui est de $3,905 \text{ \AA}$. En dilatant le paramètre en plan, le paramètre hors plan du LNMO est contracté afin de conserver le volume de la cellule unité relativement constant. Il s'agit du résultat attendu. Les valeurs obtenues pour les paramètres du LNMO correspondent bien aux valeurs obtenues par Hashisaka et al. [25]. Par contre, selon Ranno et al. [14], une épaisseur de 50-100 nm est nécessaire pour relaxer les contraintes du STO. Les monocouches produites ici ont une épaisseur supérieure à 200 nm. Elles devraient être relaxées mais ne le sont pas. C'est très inhabituel. On a déjà observé cela dans des monocouches de PNMO, mais c'est un phénomène très rare.

La cartographie de l'espace réciproque a été effectuée sur tous les échantillons. Le

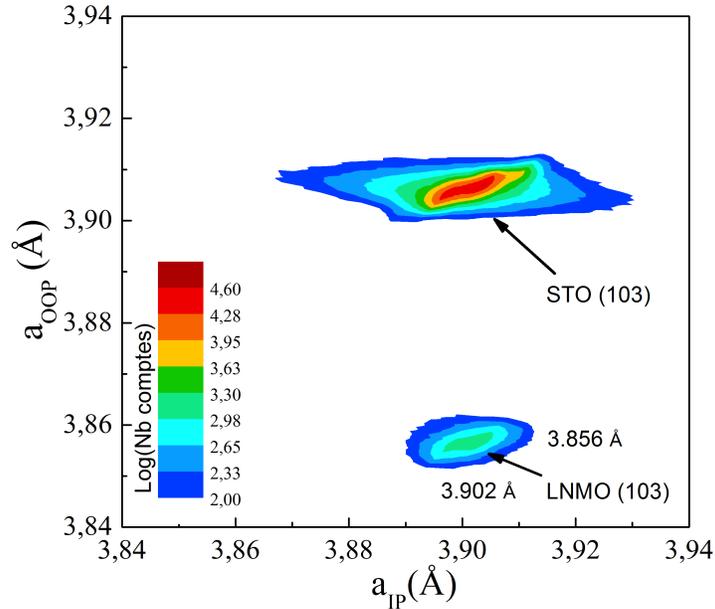


FIGURE 3.11 – LNMO à 810 °C et 200 mTorr, cartographie : Cartographie du réseau direct de l'échantillon de LNMO déposé à 810 °C et 200 mTorr d'O₂. Le pic de STO est situé à $a_{OOP}=3,906 \pm 0,003$ Å (paramètre hors plan) et $a_{IP}=3,901 \pm 0,006$ Å (paramètre en plan), tandis que le pic de LNMO est situé à $a_{OOP}=3,856 \pm 0,003$ Å et $a_{IP}=3,902 \pm 0,006$ Å .

tableau 3.4 résume les valeurs de paramètres en plan et hors plan obtenues ainsi que le volume de la cellule unité correspondante. Les paramètres hors plan correspondent bien à ceux obtenus à l'aide des mesures de θ - 2θ . Premièrement, il est intéressant de constater que la largeur des pics est deux à quatre fois plus grande pour les paramètres en plan (a_{IP}) que pour les paramètres hors plan (a_{OOP}), ce qui indique une plus grande distribution des paramètres en plan que hors plan. Deuxièmement, il est étonnant de remarquer que malgré que le paramètre en plan demeure constant autour du paramètre du substrat de STO, le paramètre hors plan diminue avec la diminution de la pression de 800 mTorr à 200 mTorr et augmente soudainement lorsque la pression passe de 200 mTorr à 100 mTorr. De plus, la distribution des paramètres hors plan est faible pour des pressions de 100 mTorr et 200 mTorr. Elle augmente en augmentant la pression de 200 mTorr à 800 mTorr. L'échantillon à 800 mTorr possède une grande incertitude puisque le pic de diffraction de la couche de LNMO se confond avec le pic du substrat de la raie K_{α_2} .

L'effet de la température peut être observé en comparant les échantillons déposés à 810 °C et 830 °C ainsi que celui à 760 °C. Pour les échantillons à 200 mTorr et 400

mTorr, l'augmentation de la température n'influence pas le paramètre en plan qui demeure contraint tandis que le paramètre hors plan augmente légèrement. En abaissant la température à 760 °C à une pression de 600 mTorr, le paramètre hors plan augmente également, par contre le paramètre en plan diminue. La couche semble avoir relâché les contraintes du substrat. Ceci peut être expliqué par la mauvaise qualité de la couche. En effet, comme la couche possède beaucoup de défauts, les contraintes du substrat peuvent être plus rapidement relâchées.

Les volumes de la cellule unité des différentes couches de LNMO sont légèrement plus élevés que le volume théorique de la cellule unité du LNMO qui est de $233,60 \pm 0,05 \text{ \AA}^3$ et varie de la même façon que le paramètre hors plan. La lente baisse du paramètre hors plan en abaissant la pression de 800 mTorr à 200 mTorr malgré la constance des paramètres en plan peut être expliquée par un passage graduel de la valence $\text{Mn}^{3+}\text{-Ni}^{3+}$ à $\text{Mn}^{4+}\text{-Ni}^{2+}$. En effet, à haute pression la structure cristalline possède davantage de lien $\text{Mn}^{3+}\text{-Ni}^{3+}$ ce qui maximise la répulsion coulombienne entre les atomes de manganèse et de nickel. Ceci peut expliquer pourquoi les valeurs obtenues pour le paramètre hors plan sont plus élevées qu'attendues. En diminuant la pression d' O_2 , la structure aurait tendance à s'ordonner ce qui change la valence des liens $\text{Mn}^{4+}\text{-Ni}^{2+}$. La répulsion coulombienne devient plus faible ce qui permet au paramètre hors plan de diminuer graduellement avec le changement de valence des atomes. De plus, il est possible que la structure passe graduellement d'une phase tétragonale à haute pression à une phase monoclinique à basse pression ce qui correspond davantage à la structure des monocristaux et irait dans la même direction que la variation d'énergie coulombienne. La variation rapide du paramètre hors plan entre 100 et 200 mTorr peut tant qu'à elle provenir d'une transition rapide de la phase monoclinique (200 mTorr) à la phase tétragonale (100 mTorr). Puisque l'angle β d'inclinaison demeure très près de 90° , il n'est pas possible (pour l'instant) de distinguer par la diffraction des rayons X l'apparition de la symétrie monoclinique. Une variation du paramètre hors plan similaire est observée par Hashisaka et al. [25] pour une pression variant de 100 mTorr à 180 mTorr d'oxygène. Elle coïncide avec une augmentation de l'aimantation à saturation du matériau. Des mesures magnétiques sont nécessaires pour déterminer la présence de phase ordonnée et désordonnée dans les échantillons et appuyer cette hypothèse.

Résumé de la caractérisation du LNMO

En résumé, la caractérisation de la structure des couches de LNMO déposées sous différentes conditions de croissance a été effectuée grâce au diffractomètre à rayons X.

T (°C)	P d'O ₂	a _{IP} (Å)	FWMH	a _{OOIP} (Å)	FWMH	V (Å ³)
810	100 mTorr	3,912 ± 0,006	0,012	3,893 ± 0,003	0,005	238,3 ± 0,4
810	200 mTorr	3,902 ± 0,006	0,009	3,856 ± 0,003	0,006	234,8 ± 0,3
810	300 mTorr	3,908 ± 0,006	0,016	3,862 ± 0,003	0,005	236,0 ± 0,5
810	400 mTorr	3,906 ± 0,006	0,018	3,871 ± 0,003	0,007	236,2 ± 0,6
810	600 mTorr	3,909 ± 0,006	0,03	3,876 ± 0,003	0,010	237,0 ± 0,9
810	800 mTorr	3,90 ± 0,01	0,1	3,89 ± 0,01	0,1	236 ± 5
830	200 mTorr	3,904 ± 0,006	0,008	3,857 ± 0,003	0,004	235,2 ± 0,3
830	400 mTorr	3,907 ± 0,006	0,02	3,865 ± 0,003	0,005	235,9 ± 0,6
760	600 mTorr	3,881 ± 0,006	0,05	3,887 ± 0,003	0,013	234 ± 2

TABLEAU 3.4 – LNMO : Résumé de la cartographie de l'espace réciproque

Le paramètre hors plan est, dans la plupart des échantillons, plus grand que la valeur théorique et diminue lentement en diminuant la pression d'oxygène de 800 mTorr à 200 mTorr (fig. 3.12). Par contre, il y a une rapide augmentation lorsque la pression passe de 200 mTorr à 100 mTorr d'oxygène comme s'il y avait un changement dans la structure. Par contre, le paramètre en plan est contraint par le substrat de STO pour pratiquement tous les échantillons et demeure à 3,905 Å. L'échantillon avec la plus grande qualité cristalline est celui qui a été déposé à 810 °C et 200 mTorr d'oxygène. Tous les échantillons ont une grande qualité cristalline sauf l'échantillon à haute pression (800 mTorr) et celui à basse température (760 °C). Les échantillons à des pressions entre 100 et 400 mTorr ont une très faible distribution de paramètres hors plan tandis que les échantillons à 600 mTorr ont une grande distribution de paramètres hors plan. L'augmentation de la température améliore la qualité cristalline (diminue la texture) pour des pressions entre 600 et 200 mTorr d'oxygène. Les volumes de la cellule unité sont tous légèrement plus élevés que ceux prévus théoriquement pour le LNMO et varient en fonction de leurs paramètres hors plan, soit une diminution du volume avec la diminution de la pression de 800 mTorr à 200 mTorr et une brusque augmentation de 200 mTorr à 100 mTorr. Les variations de paramètres en plan de 200 mTorr à 800 mTorr peuvent provenir d'une variation de la proportion des phases ordonnée et désordonnée en plus d'une variation de la structure cristalline de monoclinique à tétragonale. La variation rapide du paramètre hors plan entre 200 mTorr et 100 mTorr peut aussi provenir d'une variation rapide de la structure cristalline de monoclinique à tétragonale. Ces transitions demeurent cependant très difficiles à confirmer compte tenu du faible changement d'inclinaison (β) entre les deux structures.

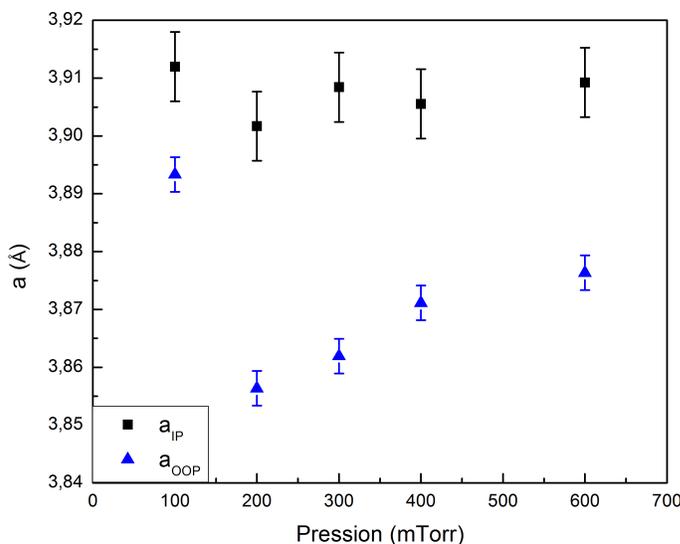


FIGURE 3.12 – LNMO à 810 °C, a_{IP} et a_{OOP} vs P : Résumé des paramètres a_{IP} et a_{OOP} en fonction de la pression d'O₂ lors de la croissance pour les échantillons de LNMO déposés à une température de 810 °C.

3.1.2 Mesures d'aimantation

Pour caractériser les propriétés magnétiques des couches de LNMO, plusieurs types de mesures magnétiques ont été effectués sur les différents échantillons à l'aide d'un magnétomètre de type SQUID. Tout d'abord, une mesure de l'aimantation en fonction de la température permet de déterminer la température de transition ainsi que la présence de phase désordonnée. Ensuite, une mesure d'aimantation à saturation a été effectuée sur quelques échantillons afin de déterminer le moment magnétique moyen par cellule unité. Finalement, des mesures d'effet magnétocalorique ont été effectuées pour les échantillons déposés à 810 °C et de 100 à 600 mTorr d'oxygène.

M vs T

Des mesures de l'aimantation par formule unité en fonction de la température ont été effectuées sur tous les échantillons de LNMO pour des températures allant de 5 K à 350 K. La fig. 3.13 présente les mesures effectuées sous un champ magnétique de 200 Oe pour les couches minces déposées à 810 °C sous une pression d'oxygène variant de 100 mTorr à 800 mTorr. Les températures de transition ainsi que l'allure des courbes va-

rient énormément. Tout d'abord, les températures de transition sont difficiles à identifier puisque le champ magnétique appliqué élargit la transition. Les valeurs sont approximatives mais permettent quand même de comparer les échantillons entre eux. L'échantillon à 100 mTorr, qui était particulier au niveau de sa structure, possède la température de transition la plus faible soit autour de 254 K. Il n'y a qu'une transition qui est relativement étendue en température et entraînant un changement d'aimantation de faible en amplitude. Ensuite, l'échantillon à 200 mTorr, qui possédait la meilleure structure et le volume le plus faible, possède une température de transition étonnamment faible soit 262 K. La transition est plus rapide, n'est pas arrondie sous la transition, mais demeure de faible amplitude. L'échantillon déposé à 300 mTorr possède la température de transition la plus élevée soit 269 K. Elle est brusque et de grande amplitude. Elle se rapproche beaucoup de la température de transition obtenue par Guo et al. [24] pour une couche mince (170 nm) de LNMO sur STO qui est de 270 K. Par contre, en regardant attentivement autour de 100-120 K, une remontée de l'aimantation est visible, signe qu'il y a une faible présence de phase parasite désordonnée dans la couche. Par la suite, en augmentant la pression d'oxygène, la température de transition diminue et la phase désordonnée gagne en importance. En effet, la température de transition de la couche à 400 mTorr est de 264 K. La forme de la transition est très similaire à l'échantillon à 300 mTorr, par contre la phase désordonnée est plus abondante et semble transiter autour de 125 K. Pour l'échantillon à 600 mTorr, la transition redevient très large en température et commence autour de 262 K. La transition de la phase désordonnée se trouve autour de 140 K et est d'amplitude similaire à celle de la phase ordonnée. Finalement, l'échantillon déposé à 800 mTorr possède une transition très large qui englobe les phases ordonnée et désordonnée. Elle survient à la même température que l'échantillon à 100 mTorr. Ces données semblent appuyer l'hypothèse sur la variation de la structure cristalline du LNMO soit que la diminution du paramètre hors plan est liée à la diminution de la phase désordonnée. De plus, les températures de transition pour les échantillons à 100 mTorr et 800 mTorr semblent similaires et ils possèdent le même paramètre hors plan. Ceci peut laisser entendre qu'ils possèdent la même structure (tétragonale) et que les autres échantillons, ayant des températures de transition plus élevées et un paramètre hors plan plus faible, ont une structure monoclinique.

L'effet de la température a été exploré pour quelques pressions. Pour les échantillons déposés sous une pression de 200 mTorr d'oxygène (Annexe A.1), l'augmentation de la température de 810 °C à 830 °C a pour effet d'augmenter légèrement la température

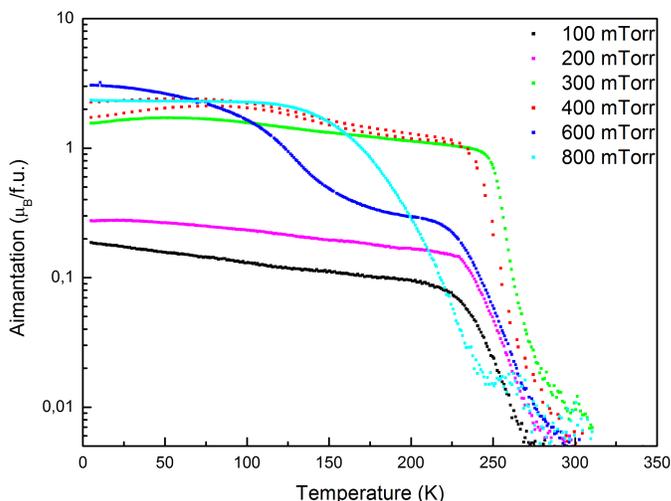


FIGURE 3.13 – LNMO à 810 °C, **M vs T** : Mesures d'aimantation en fonction de la température de 5 K à 350 K pour des monocouches de LNMO déposées à une température de 810 °C sous des pressions d'oxygène allant de 100 mTorr à 800 mTorr. Les températures de transition pour la phase ordonnée varient beaucoup. La température de transition la plus élevée est donnée par l'échantillon déposé à 300 mTorr. La phase désordonnée apparaît pour l'échantillon à 300 mTorr et elle est plus abondante en augmentant la pression durant la croissance.

de transition magnétique et l'amplitude de la transition. À une pression de 400 mTorr, cette même augmentation de la température a pour effet d'augmenter la température de transition et de diminuer la proportion de phase désordonnée (Annexe A.2). Ceci concorde avec la diminution du paramètre hors plan. En diminuant la quantité de phase désordonnée, les plans d'atomes se rapprochent (paramètre hors plan diminue) et la température de transition augmente. Pour les échantillons à 600 mTorr d'oxygène, la diminution de la température de 810 °C à 760 °C a pour effet de diminuer la température de transition et d'augmenter la proportion de phase désordonnée (Annexe A.3). Ceci concorde avec l'augmentation du paramètre hors plan.

M vs H

Une mesure de l'aimantation en fonction du champ magnétique a été effectuée sur une monocouche de LNMO déposée à 810 °C et une pression de 400 mTorr d'oxygène. Le champ magnétique a été varié de -7 T à 7 T puis retourné à -7 T pour compléter la boucle d'hystérésis à une température de 5 K. La fig. 3.14 représente l'aimantation de la couche après l'élimination de la contribution diamagnétique du substrat et du porte-

échantillon. L'aimantation a été normalisée afin de déterminer le moment magnétique par cellule unité. Le matériau s'aimante très rapidement. Après seulement 5000 Oe, son aimantation correspond à plus de 90% de son aimantation à saturation qui est $4,5\mu_B/f.u.$. L'encadré permet de déterminer approximativement le champ coercitif (300 ± 50 Oe) et l'aimantation rémanente du matériau ($1,7\mu_B$). L'aimantation à saturation ainsi que le champ coercitif obtenus sont légèrement inférieurs, mais comparables avec ceux obtenus dans la littérature. Guo et al. obtiennent une aimantation à saturation de $\sim 4,63\mu_B/f.u.$ pour un champ de 5T et un champ coercitif de $\sim 335-635$ Oe [24]. Hashisaka et al. obtiennent une aimantation à saturation de $M_{sat} = 4,6\mu_B/f.u.$ pour un champ magnétique de 1 T [25]. Ils considèrent que les contraintes liées au substrat diminuent l'aimantation à saturation si elles ne sont pas relâchées. La valeur d'aimantation obtenue dans les monocristaux est de $\sim 4,96\mu_B/f.u.$ et la valeur théorique est de $\sim 5\mu_B/f.u.$ [26] [27]. La valeur élevée du moment magnétique par cellule unité montre clairement que l'interaction de super-échange ferromagnétique donnée par les règles de Kanamori-Goodenough pour les liens $Mn^{4+}-Ni^{2+}$ est dominante dans cette monocouche de LNMO. Par contre, d'autres mesures présentées plus loin montrent la présence de la phase désordonnée dans cette monocouche. La phase désordonnée pourrait être responsable de la légère diminution de l'aimantation à saturation dans certains échantillons.

L'aimantation à 7 T a été mesurée sur les monocouches de LNMO déposées sous une température de 810 °C et des pressions de 100, 200, 300, 400 et 600 mTorr d'oxygène. La fig. 3.15 permet de voir l'évolution de cette aimantation maximale pour différentes températures et pour chaque échantillon. L'aimantation à saturation est faible pour les échantillons déposés sous une pression de 100 et 200 mTorr. Elle augmente graduellement en élevant la pression jusqu'à 400 mTorr avant de redescendre pour une pression de 600 mTorr. L'amplitude de l'aimantation diminue tranquillement avec l'augmentation de la température. L'augmentation de l'aimantation à saturation est moins abrupte que celle que Hashisaka et al. ont obtenue [25]. Par contre, elle coïncide avec la variation rapide du paramètre hors plan dans la structure des monocouches. Il est intéressant de constater que les échantillons déposés à 300 et 400 mTorr possèdent la même aimantation à haute température, mais elle est différente à basse température. Les deux matériaux possèdent la même quantité de phases ordonnées, mais puisqu'il y a davantage de phases désordonnées dans l'échantillon à 400 mTorr l'aimantation à plus basse température est plus élevée que celle de l'échantillon à 300 mTorr.

Une des caractéristiques importantes pour qu'un matériau magnétocalorique soit ef-

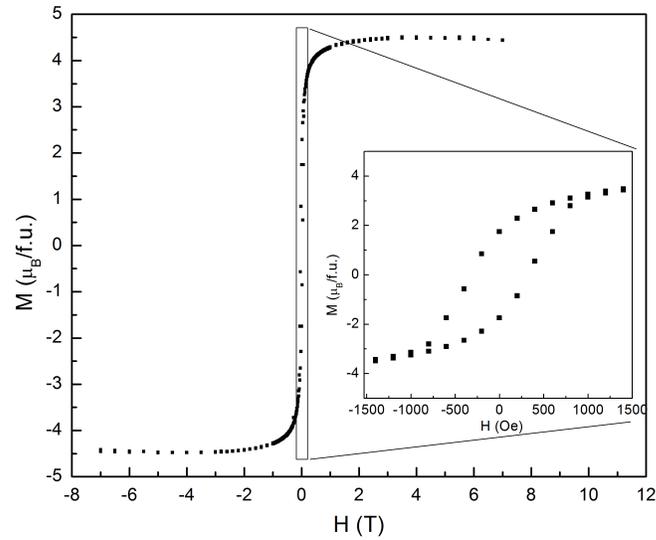


FIGURE 3.14 – LNMO à 810 °C et 400 mTorr, M vs H : Mesures d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué de -7 T à 7 T à une température de 5 K pour une monocouche de LNMO déposée à une température de 810 °C sous une pression d'oxygène de 400 mTorr. Le matériau possède une aimantation à saturation de $4,5\mu_B/f.u.$ L'encadré montre un champ coercitif de 300 ± 50 Oe et une aimantation rémanente de $1,7\mu_B$.

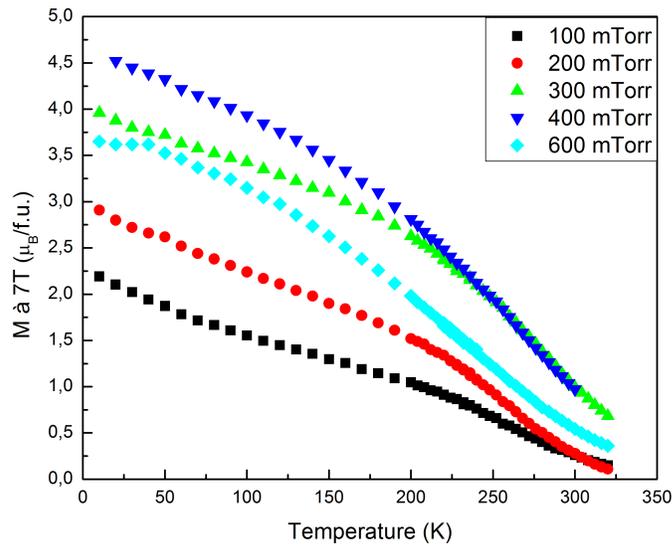


FIGURE 3.15 – LNMO à 810 °C, M vs T à 7 T : L'aimantation à un champ de 7 T en fonction de la température de 10 K à 320 K a été mesurée pour des monocouches de LNMO déposées sous une température de 810 °C et des pressions de 100, 200, 300, 400 et 600 mTorr d'oxygène.

ficace est sa capacité à s'aimanter rapidement avec l'apparition d'un champ magnétique et de se désaimanter rapidement lors de sa disparition. Il faut donc un matériau avec une très faible hystérésis magnétique sur la gamme de température d'utilisation pour le refroidissement magnétique. Une faible aimantation rémanente signifie que le matériau se désaimante rapidement. Cela permet l'utilisation de fréquences élevées lors de l'application du matériau dans un système de refroidissement réel. Il s'agit d'un avantage important qu'il faut garder en mémoire. L'aimantation rémanente du matériau doit donc être la plus faible possible. La fig. 3.16 montre l'aimantation rémanente en fonction de la température pour les monocouches déposées sous différentes pressions d'oxygène. Le champ rémanent diminue rapidement avec l'augmentation de la température. De plus, il s'annule bien avant la température de transition de la phase ordonnée qui est autour de 260-280 K.

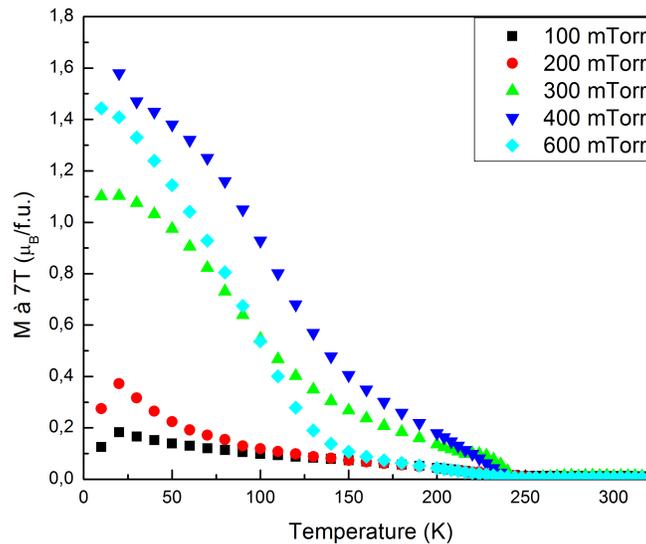


FIGURE 3.16 – LNMO à 810 °C, M_R vs T : L'aimantation rémanente en fonction de la température de 10 K à 320 K a été mesurée pour des monocouches de LNMO déposées sous une température de 810 °C et des pressions de 100, 200, 300, 400 et 600 mTorr d'oxygène.

La fig. A.4 présente le rapport de l'aimantation rémanente sur l'aimantation à un champ magnétique de 7 T en pourcentage. Le pourcentage de l'aimantation restante ne dépasse jamais 40% peu importe l'échantillon et diminue rapidement sous les 10% en augmentant la température.

3.1.3 Effet magnétocalorique

Pour caractériser l'effet magnétocalorique des monocouches de LNMO, la variation d'entropie liée à l'aimantation et la désaimantation des matériaux magnétiques doit être calculée pour différentes températures. Pour ce faire, de multiples mesures de l'aimantation en fonction du champ magnétique sont effectuées pour différentes températures allant de 10 K à 320 K pour la plupart des échantillons. Ensuite, l'éq. 1.16 permet de déterminer la variation d'entropie pour chaque température. La fig. 3.17 représente les mesures brutes obtenues pour la monocouche de LNMO déposée à une température de 810 °C et une pression de 300 mTorr d'oxygène. Une légère variation de la température entraîne une légère variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique. À plus faible température, l'échantillon peut s'aimanter plus facilement. Il possède donc une plus grande aimantation peu importe le champ magnétique. En augmentant la température, la courbe est légèrement décalée vers le bas. L'encadré permet de voir ce décalage pour de faibles champs magnétiques. La courbe à plus basse température (10 K) est celle ayant la plus forte aimantation et la courbe à plus grande température (320 K) est celle ayant la plus faible aimantation. L'aimantation devient négative à haut champ magnétique puisque le substrat de STO ainsi que le support à échantillon possède un faible comportement diamagnétique. Malgré leur faible comportement diamagnétique, le substrat étant de plusieurs ordres de grandeurs plus épais que la couche magnétique, sa contribution magnétique domine celle de la couche à haut champ magnétique.

La variation d'entropie est en quelque sorte la mesure de l'aire entre deux courbes mesurées à des températures différentes divisée par la différence des températures des deux courbes (eq. 1.16). Cette aire est très faible par rapport aux valeurs d'aimantation mesurées ce qui rend la mesure très délicate. En effet, le moindre bruit dans les mesures peut changer du tout au tout la valeur de la variation d'entropie calculée par la suite. La grande contribution du substrat devient alors problématique. La grande aimantation obtenue en raison du substrat entraîne une incertitude absolue sur la mesure légèrement plus grande. Cette incertitude demeure lors du calcul de l'aire entre les courbes. De plus, l'incertitude sur l'aimantation augmente avec l'augmentation du champ magnétique. Tous ces problèmes sont liés à la petitesse de nos couches magnétiques. Ces problèmes ne sont pas présents lors de mesures sur des monocristaux. Pour contrer ces problèmes, chaque point de chaque courbe a été moyenné 5 fois à bas champ magnétique et 20 fois à haut champ magnétique. De plus, des pas en température de 10 K ont été utilisés loin de la transition magnétique afin d'augmenter l'aire entre les courbes tandis que des pas de

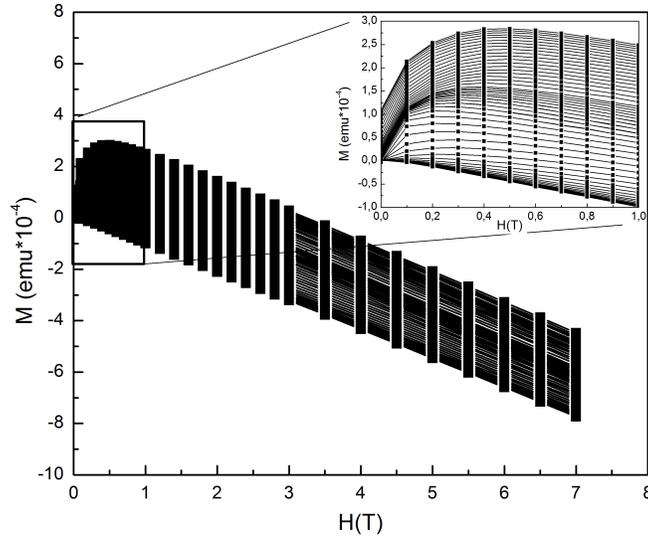


FIGURE 3.17 – **LNMO à 810 °C 300 mTorr, aimantation brute** : Mesures brutes d’aimantation en fonction du champ magnétique appliqué variant de 0 à 7 T pour des températures fixes allant de 10 K à 320 K d’une monocouche de LNMO déposée à une température de 810 °C et une pression d’oxygène de 300 mTorr. L’aimantation négative à haut champ magnétique est due au substrat de STO. L’encadré représente la partie à faible champ magnétique et permet de voir le décalage entre chaque courbe mesurée à des températures légèrement différentes. La courbe à plus faible température est celle ayant le plus d’aimantation et celle à la plus haute température possède la plus faible aimantation.

4 K ont été utilisés autour de la transition magnétique afin d’obtenir une plus grande précision sur la forme du pic de variation d’entropie. En soustrayant la contribution du substrat et du porte-échantillon, le bruit restant est alors visible. La fig. 3.18 représente l’aimantation de la couche magnétique. Elle atteint pratiquement la saturation pour les basses températures tandis que pour les températures élevées, elle continue d’augmenter avec l’augmentation du champ magnétique. L’encadré permet de voir le bruit restant dans les mesures à très haut champ magnétique. Son influence sur l’aire entre les courbes est clairement visible. Elle peut encore être réduite en effectuant des régressions sur chacune des courbes. Il est à noter que la contribution à l’aimantation du substrat et du porte-échantillon diamagnétique est linéaire en fonction du champ magnétique et ne change pas avec la variation de la température. Il n’y a donc aucune variation d’entropie magnétique liée au substrat. Il n’est pas nécessaire de soustraire sa contribution aux mesures brutes. Le calcul de la variation d’entropie peut être effectué directement avec les mesures brutes.

À l’aide de ces données et de l’éq. 1.16, il est possible de calculer la variation d’entropie magnétique. Cette formule est une approximation de l’aire entre les courbes. L’analyse

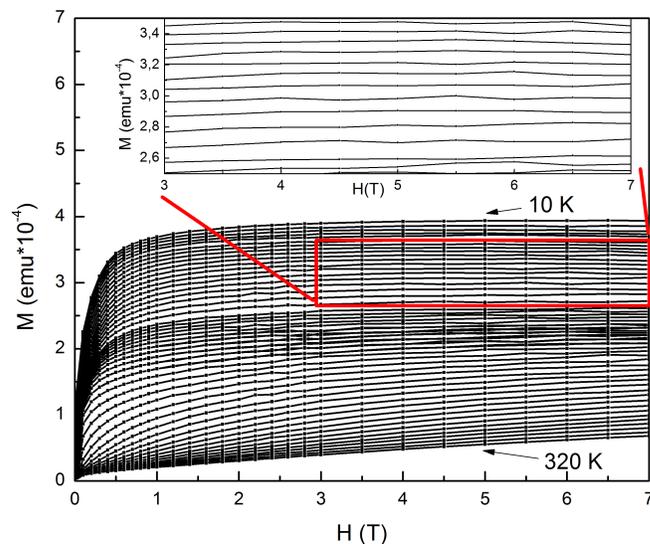


FIGURE 3.18 – LNMO à 810 °C et 300 mTorr, aimantation de la monocouche : Aimantation de la monocouche magnétique en fonction du champ magnétique appliqué variant de 0 à 7 T pour des températures fixes allant de 10 K à 320 K d’une monocouche de LNMO déposée à une température de 810 °C et une pression d’oxygène de 300 mTorr. La courbe à plus faible température est celle ayant le plus d’aimantation et celle à la plus haute température possède la plus faible aimantation. À faible température, l’échantillon atteint pratiquement la saturation tandis qu’à haute température, l’aimantation continue à augmenter avec le champ magnétique. L’encadré permet de voir le bruit dans les mesures et son impact sur la mesure de l’aire entre les courbes.

de l’incertitude sur les mesures de variations d’entropie à l’aide de l’aimantation a été effectuée par V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner Jr. [28]. Ils viennent à la conclusion que l’incertitude dépend de trois termes. Un premier dépend surtout de l’incertitude sur le champ magnétique appliqué. Un second dépend de la variation de la température entre chaque courbe et un troisième de la variation de la température et de l’amplitude de l’aimantation. Le terme dépendant du champ magnétique est le plus faible. De plus, les variations de champs utilisées sont plus élevées (0,5 T) que dans leur calcul, ce qui devrait diminuer encore davantage l’impact de ce terme. Le terme dépendant de la température et de l’amplitude d’aimantation est important surtout sous la température de transition. Ceci est dû à la forte amplitude de l’aimantation sous la transition combinée avec la décroissance de l’effet magnétocalorique. L’incertitude sur l’aimantation est donc plus élevée sous la température de transition et l’aire entre les courbes diminue ce qui augmente considérablement son incertitude. Par contre, dans les mesures des monocouches, le substrat compensait l’aimantation des échantillons, la rendant même

négative, ce qui contrebalance l'effet de l'incertitude sur l'aimantation. De plus, sous la température de transition, des pas en température beaucoup plus élevés (10 K) ont été utilisés pour contrebalancer la diminution de l'effet magnétocalorique. Finalement, le terme dépendant de la variation de la température donne une incertitude d'environ 10% sur les mesures à haute température (variations de 4 K) et diminue beaucoup à basse température (variations de 10 K). Par contre, la petitesse des échantillons rend difficile la mesure. Chaque point a été moyenné de 5 à 20 fois (bas et hauts champs magnétiques) afin de réduire au maximum l'erreur. Une incertitude raisonnable sur les données de magnétocalorie est d'environ 10% avec nos couches minces.

La fig. 3.19 présente la variation d'entropie magnétique calculée à partir des données présentées plus tôt pour l'échantillon de LNMO déposé sous une température de 810 °C et une pression de 300 mTorr d'oxygène. Chaque courbe représente une intégration différente. La plus faible correspond à l'aire entre deux courbes pour un champ magnétique variant de 0-1 T tandis que la courbe la plus élevée correspond à une variation de 0-7 T. La variation d'entropie a été normalisée en J/(kgK) afin de comparer avec la littérature. La valeur maximal de 2,1 J/(kgK) peut sembler faible par rapport à d'autres composés comme le $Gd_5Ge_2Si_2$ qui possède un maximum de 36 J/(kgK) pour $H=0-5$ T [29]. Par contre, il s'agit d'un effet respectable et combiné avec tous les avantages que possèdent le LNMO (absence d'hystérésis, isolant, faible coût) ainsi que la forme du pic qui sera analysée plus loin, il demeure un très bon candidat pour le refroidissement magnétique.

Le pic d'entropie situé près de la transition magnétique est très large (plusieurs dizaines de Kelvin) comme le laissait entendre les mesures de M vs T . Le pic n'est pas symétrique. Ceci est dû aux imperfections de la monocouche. La présence d'imperfections empêche le matériau magnétique de s'aimanter rapidement. Certains domaines magnétiques nécessitent une température plus basse ou un champ magnétique plus élevé pour s'aligner. C'est pourquoi la variation d'entropie n'est pas nulle sous la température de transition. Le maximum de variation d'entropie est situé à 255 K pour la courbe 0-1 T et à 260 K pour la courbe 0-7 T. Le maximum se déplace tranquillement vers des températures plus élevées en augmentant le maximum d'intégration du champ magnétique. Les variations d'entropie à basse température semblent provenir d'un artefact du système de mesure et non de l'échantillon. En effet, la présence d'air dans la cavité de l'échantillon du magnétomètre a été remarquée. Un pic dans les mesures de M vs T était parfois visible autour de 50 K, ce qui peut avoir influencé la variation d'entropie. Cette anomalie n'était pas présente dans les premières mesures d'effet magnétocalorique

et est devenue de plus en plus importante dans les dernières mesures effectuées.

L'encadré de la fig. 3.19 représente un agrandissement de l'effet magnétocalorique de 0-1 T permettant de voir un deuxième pic d'entropie. Il correspond à la présence de la phase désordonnée ayant des liens magnétiques $\text{Mn}^{3+}\text{-Ni}^{3+}$ au lieu de $\text{Mn}^{4+}\text{-Ni}^{2+}$. La faible intensité du pic de phase désordonnée par rapport à celui de la phase ordonnée indique que le matériau est principalement dans la phase ordonnée et que les pics de diffraction des rayons X correspondent à ceux de la phase ordonnée. Avec l'augmentation du champ magnétique, le pic de la phase désordonnée devient de moins en moins visible et disparaît sous la queue du pic de la phase ordonnée. Elle élargit le pic de la phase ordonnée à très haut champ magnétique.

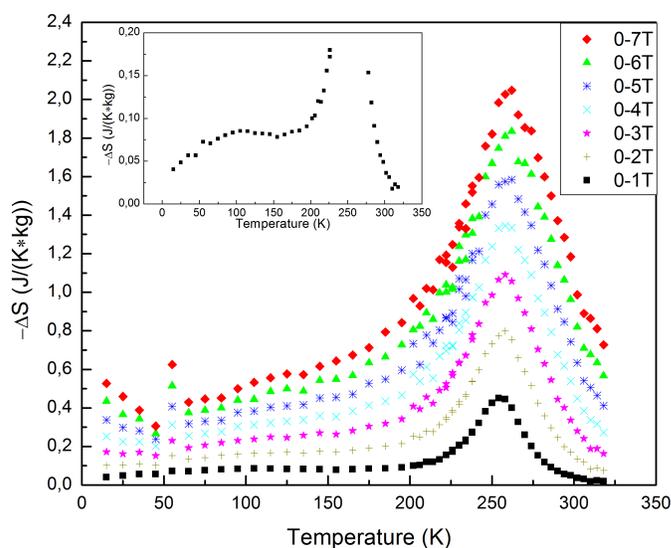


FIGURE 3.19 – LNMO à 810 °C et 300 mTorr, EMC : Variations d'entropie pour une variation de champ magnétique de 0-1 T à 0-7 T pour la monocouche de LNMO déposée sous une température de 810 °C et une pression de 300 mTorr d'oxygène. Le maximum de variation d'entropie se trouve à 255 K pour une variation de champ de 0-1 T et à 260 K pour une variation de 0-7 T. Les variations d'entropie à basse température sont des artefacts du système de mesure. L'encadré représente la variation d'entropie pour un champ de 0-1 T permettant de voir un deuxième pic correspondant à la phase désordonnée autour de 115 K.

Des mesures de l'effet magnétocalorique ont été effectuées sur les monocouches de LNMO déposées sous des pressions de 100-200-300-400-600 mTorr d'oxygène afin de comparer leur comportement. Les fig. B.1 à B.4 de l'annexe représentent les résultats individuels pour des pressions de 100-200-400-600 mTorr. Pour faciliter l'analyse, les fig. 3.20 et 3.21 représentent les variations d'entropie pour les différentes pressions d'oxygène

pour une intégration de 0-1 T et 0-7 T respectivement. Quelques différences sont visibles dans les différents échantillons. En effet, pour l'échantillon déposé sous une pression de 100 mTorr (fig. B.1), la phase ordonnée possède une très faible intensité ce qui correspond bien à la mesure de M vs T . Son maximum se trouve à 234 K pour un champ de 0-1 T et se déplace graduellement jusqu'à 243 K pour la courbe à 0-7 T. Ce qui est intéressant est la remontée de l'effet magnétocalorique à basse température. Il s'agit de la seule monocouche de LNMO affichant cette remontée. Il s'agissait également de la monocouche ayant une structure cristalline particulière (augmentation rapide du paramètre hors plan en abaissant la pression). La variation d'entropie à basse température est comparable à celle de la phase ordonnée. Par contre, elle se trouve à plus basse température que prévue. Une des possibilités est qu'il y a beaucoup de défauts dans la structure. Il ne s'agit pas seulement d'une phase ordonnée ayant des liens $Mn^{4+}-Ni^{2+}$ dilués dans une phase désordonnée possédant des liens $Mn^{3+}-Ni^{3+}$. La phase désordonnée est également diluée à travers des liens $Ni^{3+}-Ni^{3+}$ et $Mn^{3+}-Mn^{3+}$. Le champ local est alors plus faible et il est plus difficile d'aligner les spins. L'alignement se fait alors à plus basse température ou plus haut champ magnétique. Par contre, il n'y a pas de grand domaine de phase désordonnée ce qui ne permet pas d'avoir une transition bien définie et d'obtenir un pic de variation d'entropie.

Pour la monocouche déposée sous une pression de 200 mTorr, le maximum de variation d'entropie pour la phase ordonnée est encore très faible et se trouve à la même position que l'échantillon à 100 mTorr. La remontée à basse température est encore présente. L'échantillon déposé sous une pression de 400 mTorr possède une proportion de phase ordonnée un peu plus faible et une proportion de phase désordonnée plus élevée que pour l'échantillon à 300 mTorr. La position du maximum de la phase ordonnée est de 245 K pour la courbe à 0-1 T et 253 K pour la courbe à 0-7 T. La phase désordonnée possède un pic de variation d'entropie situé autour de 135 K. La phase désordonnée étant plus présente que dans l'échantillon à 300 mTorr, l'augmentation du champ magnétique augmente considérablement la largeur du pic de la phase ordonnée. Le fort alignement de la phase ordonnée à haut champ magnétique facilite l'alignement de la phase désordonnée à plus haute température. Le pic de la phase ordonnée est donc davantage élargi pour les températures inférieures à celle de la transition magnétique à cause de la phase désordonnée. Ce phénomène est encore plus visible pour l'échantillon déposé sous une pression de 600 mTorr. La phase désordonnée est présente en proportion similaire à celle de la phase ordonnée. À faible champ, le pic de la phase désordonnée située à 135 K

est plus élevé que celui de la phase ordonnée située à 238 K. L'augmentation du champ magnétique a pour effet d'augmenter la température de transition de la phase désordonnée à 160 K tandis que le pic de la phase ordonnée demeure à la même position contrairement à tous les autres échantillons de LNMO. De plus, le pic de la phase ordonnée est alors plus élevé que celui de la phase désordonnée. Les deux pics se rejoignent à très haut champ magnétique et forment un plateau très large, ce qui est avantageux du point de vue des applications.

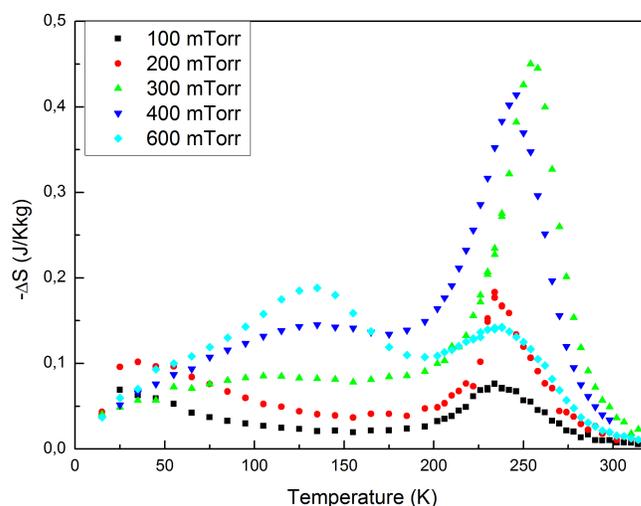


FIGURE 3.20 – LNMO à 810 °C, EMC 0-1 T : Variations d'entropie pour une variation de champ magnétique de 0-1 T pour des monocouches de LNMO déposées à 810 °C sous des pressions d'oxygène de 100, 200, 300, 400 et 600 mTorr. L'amplitude et la température du maximum du pic de la phase ordonnée augmente avec l'augmentation de la pression de 100 à 300 mTorr et diminue en augmentant la pression jusqu'à 600 mTorr. La phase désordonnée à plus basse température est de plus en plus présente avec l'augmentation de la pression d'oxygène.

Résumé de l'effet magnétocalorique dans le LNMO

L'effet magnétocalorique est le plus intéressant dans les monocouches déposées sous une pression de 300, 400 et 600 mTorr. L'échantillon à 300 mTorr possède un pic de variation d'entropie à la température la plus élevée soit de 260 K à haut champ magnétique ainsi que l'amplitude la plus élevée soit environ 2,1 J/(kgK). Le pic est relativement large avec une largeur à mi-hauteur de ~ 90 K (214-302 K). Il englobe la température de la pièce. L'échantillon à 400 mTorr possède un maximum de variation d'entropie ayant une amplitude à une température très similaire à l'échantillon à 300 mTorr. Par contre, la

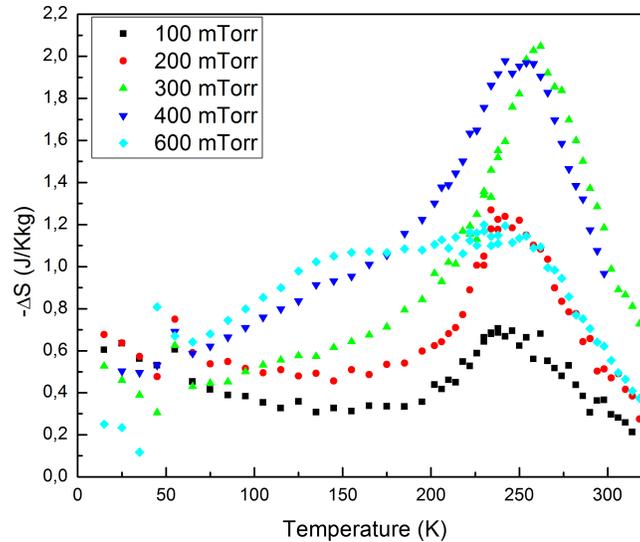


FIGURE 3.21 – **LNMO, EMC 0-7 T** : Variations d’entropie pour une variation de champ magnétique de 0-7 T pour des monocouches de LNMO déposées à 810 °C sous des pressions d’oxygène de 100, 200, 300, 400 et 600 mTorr. L’élargissement des pics de variations d’entropie est clairement visible.

contribution de la phase désordonnée à l’élargissement du pic augmente sa largeur à mi-hauteur qui est de ~ 130 K (165-298 K). Finalement, l’échantillon à 600 mTorr possède un maximum beaucoup moins élevé soit d’environ 1,2 J/(kgK). Par contre, la proportion similaire de la phase ordonnée et désordonnée augmente considérablement sa plage d’efficacité. Sa largeur à mi-hauteur est d’environ ~ 240 K (55-298 K), ce qui est énorme. En fait, il n’y a rien de comparable dans la littérature. De plus, la forme en plateau de la courbe de variation d’entropie est celle recherchée pour les applications.

3.1.4 Capacité réfrigérante

L’amplitude de la variation d’entropie n’est pas la seule caractéristique importante. La forme du pic est très importante. La capacité réfrigérante correspondant à l’aire sous la courbe de la variation d’entropie sur la largeur à mi-hauteur du pic de la transition magnétique (éq. 1.2) tient en partie compte de la largeur du pic. La fig. 3.22 représente les capacités réfrigérantes obtenues à l’aide d’intégrations en champ magnétique de 0-1 T à 0-7 T pour les échantillons de LNMO mesurés. Sans surprise, les échantillons déposés sous 100 et 200 mTorr d’O₂ possèdent les plus faibles capacités réfrigérantes. La capacité réfrigérante de l’échantillon à 300 mTorr, qui possède la plus grande amplitude de

variation d'entropie, est plus faible que les échantillons à 400 et 600 mTorr. La phase désordonnée élargit le pic de variation d'entropie de la transition ordonnée. La contribution de cet élargissement est plus grande que sa diminution en amplitude. La capacité réfrigérante augmente donc avec l'augmentation de la présence de la phase désordonnée. L'échantillon à 600 mTorr possède la plus grande capacité réfrigérante.

Il est intéressant de comparer ces capacités réfrigérantes modulées par le désordre cationique avec celles des matériaux les plus connus, soit le $\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$ (en considérant l'hystérésis magnétique) et le Gd. Tout d'abord, malgré que le $\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$ possède un effet magnétocalorique 45 fois plus élevé pour une intégration de 0-5T, la capacité réfrigérante de l'échantillon à 600 mTorr est comparable. De plus, la capacité réfrigérante augmente linéairement avec l'augmentation du champ magnétique. Ce phénomène provient de l'augmentation de la variation d'entropie en fonction du champ magnétique. Les échantillons de LNMO possèdent une variation d'entropie entre 1,2 J/(kgK) à 2,1 J/(kgK) à 7T. Elle correspond à 4%-7% de la variation d'entropie maximum théorique qui est de 31,95 J/(kgK) [30]. La capacité réfrigérante gardera son comportement linéaire avec des champs magnétiques beaucoup plus élevés. Ce n'est pas le cas pour le $\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$ puisque la variation d'entropie est déjà près de sa valeur maximale à 5 T. La plage de température est considérablement plus grande pour l'échantillon de LNMO ce qui pourrait mener à une plus grande variation de température (ΔT_{max}) lors du cycle de variation d'entropie (fig. 1.6). Le gadolinium possède une grande capacité réfrigérante par rapport aux échantillons de LNMO. Par contre, il comporte encore plusieurs inconvénients qui ne sont pas pris en compte dans la capacité réfrigérante et qui nuisent lors de son application à la réfrigération magnétique.

Rappelons en effet que le $\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$ et le Gd sont des métaux. Il en va de même pour plusieurs matériaux intermétalliques [31] et les manganites [4]. Les courants de Foucault apparaissant lors des cycles d'aimantation/désaimantation chauffent le matériau par Effet Joule et ils augmentent la force nécessaire aux déplacements du matériau à travers le gradient de champ magnétique dans les prototypes existants [9]. Ils limitent ainsi la fréquence des cycles de réfrigération lors de leur application à la réfrigération magnétique. La puissance de refroidissement est donc beaucoup moindre. De plus, le Gd s'oxyde facilement et perd ses propriétés magnétocaloriques. Ceci complique grandement sa manipulation ainsi que sa mise en opération à grande échelle. Finalement, le prix

du gadolinium est très élevé, soit environ $\sim 5000\$/\text{kg}$. Un kilogramme étant la quantité nécessaire pour un réfrigérateur de maison, le gadolinium est trop dispendieux pour être utilisé dans des systèmes domestiques.

Le LNMO en revanche est très stable à l'air libre et il est peu dispendieux ($100\$/\text{kg}$). Il s'agit d'un isolant et ne possède pratiquement pas d'hystérésis. Ayant des capacités réfrigérantes comparables à celles du $Gd_5Ge_2Si_2$ et du Gd ainsi qu'une large gamme de température d'utilisation, il est un très bon candidat pour la réfrigération magnétique des basses températures ($\sim 50\text{ K}$) jusqu'à la température ambiante.

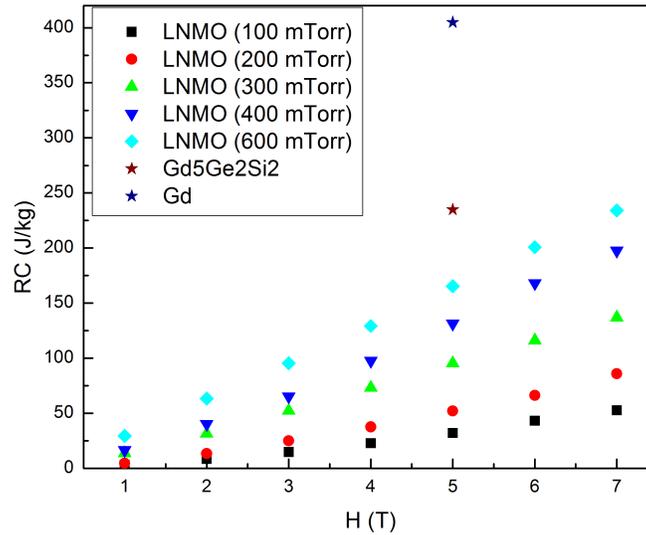


FIGURE 3.22 – LNMO à $810\text{ }^\circ\text{C}$, capacité réfrigérante : Comparaison des capacités réfrigérantes en fonction du champ magnétique appliqué des différents échantillons de LNMO déposés à $810\text{ }^\circ\text{C}$ sous des pressions de 100, 200, 300, 400 et 600 mTorr. Les capacités réfrigérantes du $Gd_5Ge_2Si_2$ et du Gd à 0-5 T sont également représentées à titre de comparaison.

3.2 $\text{Pr}_2\text{NiMnO}_6$

Le deuxième matériau étudié fait également partie de la famille des doubles pérovskites, le $\text{Pr}_2\text{NiMnO}_6$ (PNMO). Ce matériau a été choisi puisqu'il possède une transition ferromagnétique à une température légèrement inférieure à celle du $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ soit autour de 228 K. Par contre, la croissance n'a pas été aussi optimisée. La même caractérisation a été effectuée sur les quelques échantillons préparés, soit des mesures de type θ - 2θ , en balayage et de cartographie de l'espace réciproque à l'aide du diffractomètre à rayons X ainsi que des mesures de l'aimantation en fonction de la température (M vs T) à l'aide d'un magnétomètre de type SQUID. Les échantillons ont été fabriqués avec 18000 pulses de laser, à une fréquence de 10 Hz, sous les conditions de croissance suivante : 800 °C et 800 mTorr d' O_2 , 820 °C et 800 mTorr d' O_2 , 800 °C et 600 mTorr d' O_2 . Une mesure de l'épaisseur de la monocouche déposée à 800 °C et sous 800 mTorr d' O_2 révèle une épaisseur de près de 346 nm, ce qui est très élevé par rapport aux échantillons de LNMO. Cette grande épaisseur est due à la mauvaise qualité de la couche et à la présence dominante de la phase désordonnée : le taux de croissance peut en effet augmenter en présence de défauts.

3.2.1 Diffraction des rayons X

Mesures de θ - 2θ

Les mesures de θ - 2θ effectuées sur les trois échantillons de PNMO fabriqués sont représentées à la fig. 3.23. Le pic le plus intense correspond à la raie k_{α_1} du pic de diffraction (002) du substrat de STO et le petit pic situé tout juste à côté correspond à la raie k_{α_2} . Sur les trois échantillons, deux pics distincts sont présents pour la couche de PNMO. Malheureusement, il y a donc toujours deux phases présentes dans les monocouches produites et elles possèdent une structure cristalline différente. Les mesures d'aimantation, qui seront présentées ultérieurement, permettent d'associer le pic à plus bas angles comme étant celui de la phase désordonnée (liens $\text{Ni}^{3+}\text{-Mn}^{3+}$) et celui à angles plus élevés correspond à la phase ordonnée (liens $\text{Ni}^{4+}\text{-Mn}^{2+}$). En comparant avec l'échantillon de référence, celui déposé à une température de 800 °C et sous 800 mTorr d' O_2 , une augmentation de la température à 820 °C ne change pas la position des pics de diffraction, mais entraîne une diminution de la proportion de la phase ordonnée par rapport à la phase désordonnée. Par ailleurs, une diminution de la pression durant la croissance conserve la proportion

entre les deux phases dans les échantillons. Par contre, les pics de diffraction se déplacent vers des angles 2θ plus faibles, surtout celui de la phase ordonnée. Donc, le paramètre hors plan augmente lorsque la pression est diminuée et cela davantage pour la phase ordonnée que pour la phase désordonnée.

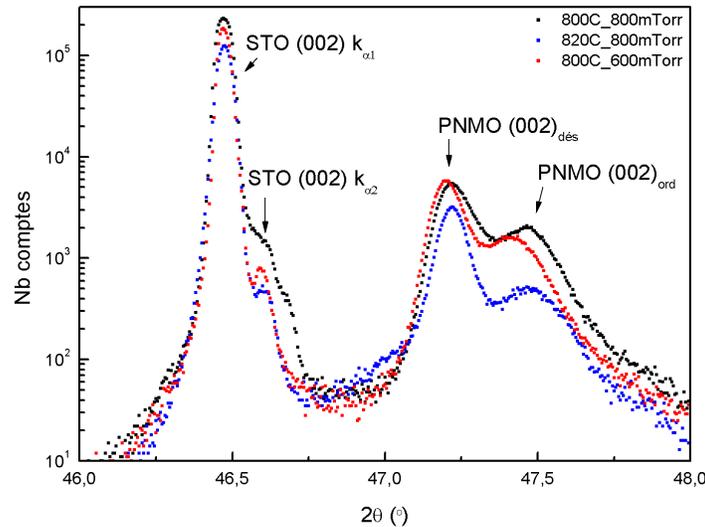


FIGURE 3.23 – **PNMO**, θ - 2θ : Diffraction des rayons X en mode θ - 2θ sur les échantillons de PNMO déposés à 800 °C et 800 mTorr d'O₂, 820 °C et 800 mTorr d'O₂, 800 °C et 600 mTorr d'O₂ pour des angles 2θ allant de 46 ° à 48 °. Deux phases sont clairement présentes dans la structure des trois échantillons, soit la phase désordonnée et la phase ordonnée.

La position des pics de diffraction ainsi que les paramètres hors plan correspondants sont résumés dans le tableau 3.5. Le PNMO, ayant une structure double pérovskite, possède les paramètres cristallins suivant : $a = 5.4453(8) \text{ \AA}$, $b = 5.4701(7) \text{ \AA}$, $c = 7.6966(1) \text{ \AA}$, $\beta = 90.030(3)^\circ$, $V = 229.257(7) \text{ \AA}^3$ [22]. Les paramètres ramenés dans la forme pseudocubique sont $a^*=3,8504 \text{ \AA}$, $b^*=3,8679 \text{ \AA}$ et $c^*=3,8483 \text{ \AA}$. En comparant avec les valeurs obtenues pour les deux phases présentes dans les échantillons avec la valeur attendue, le paramètre hors plan de la phase désordonnée de $3,847 \text{ \AA}$ correspond bien au paramètre hors plan théorique. La phase désordonnée semble avoir relaxé les contraintes liées au substrat de STO. Par contre, la phase ordonnée possède un paramètre hors plan d'environ $3,83 \text{ \AA}$, ce qui est plus faible qu'attendu. Puisque le substrat possède un paramètre en plan de $3,905 \text{ \AA}$, la structure de la phase ordonnée du PNMO peut s'être étirée dans le plan ce qui peut entraîner la compression du paramètre hors

T (°C)	P d'O ₂	2θ (°)	FWMH	a _{00P} (Å)	FWMH	ω (°)
800	800 mTorr	47,22 ± 0,01	0,12	3,847 ± 0,001	0,010	23,6 ± 0,4
		47,47 ± 0,01	0,2	3,828 ± 0,001	0,017	23,7 ± 0,10
800	600 mTorr	47,20 ± 0,01	0,11	3,848 ± 0,001	0,008	23,6 ± 0,4
		47,41 ± 0,01	0,2	3,832 ± 0,001	0,017	23,72 ± 0,12
820	800 mTorr	47,22 ± 0,01	0,09	3,847 ± 0,001	0,007	23,6 ± 0,4
		47,47 ± 0,01	0,3	3,827 ± 0,001	0,019	23,75 ± 0,15

TABLEAU 3.5 – PNMO : Résumé des mesures de θ - 2θ et en bercement pour la phase désordonnée et pour la phase ordonnée de chaque échantillon.

plan afin de conserver le volume de la cellule unité constante. Il y aurait donc une phase relaxée et une phase contrainte par le substrat. Une étude du paramètre en plan sera réalisée plus loin pour déterminer le comportement du volume de la cellule unité.

Mesures en bercement

Des mesures en bercement ont été effectuées sur chacune des phases présentes dans les échantillons de PNMO (fig. 3.24). Les variations de la température et de pression n'ont pas beaucoup d'influence sur la texture des différentes phases. Les mesures en bercement sont résumées dans le tableau 3.5. La texture de la phase désordonnée est beaucoup plus grande que celle de la phase ordonnée. L'incertitude sur la mesure de $0,4^\circ$ pour la phase désordonnée est 20 fois plus grande que celle de la meilleure couche de LNMO. Celle de la phase ordonnée est, tant qu'à elle, 6 fois plus grande. Le PNMO possède une plus grande texture que tous les échantillons de LNMO présentés précédemment. La phase ordonnée se retrouve en faible proportion et la phase désordonnée est donc de très mauvaise qualité. De plus, la variation des conditions de croissance ne semble pas changer la qualité de la croissance de façon significative. Cette forte texture peut en partie être expliquée par le grand taux de croissance du PNMO. En effet, lorsque la croissance est trop rapide, les monocouches ont tendances à croître par îlots au lieu de croître couche atomique par couche atomique. La croissance par îlots entraîne beaucoup de défauts dans la structure cristalline. C'est pourquoi les contraintes se relaxent plus rapidement dans les monocouches de PNMO que celles de LNMO. Probablement, que la croissance est initialement dans la phase ordonnée et qu'elle devient désordonnée lorsque la présence de défauts devient trop importante. En réduisant la puissance du laser ou la fréquence du laser, la vitesse de croissance diminuerait, ce qui pourrait aider à ordonner la structure cristalline sur toute l'épaisseur de la monocouche.

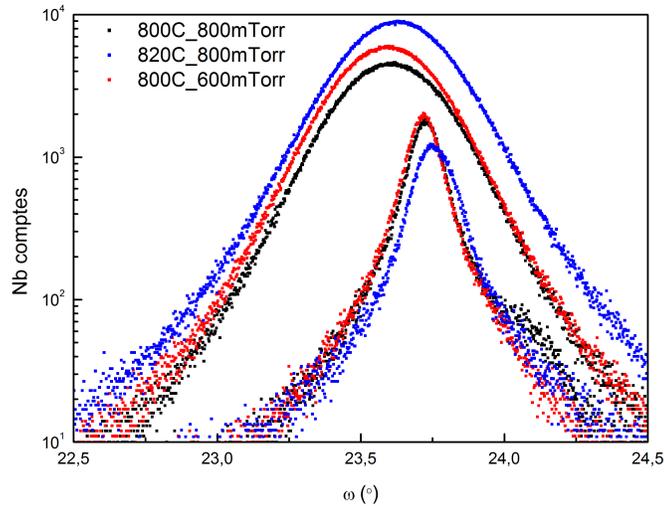


FIGURE 3.24 – **PNMO, Mesures en bercement** : Mesures de diffraction des rayons X en mode bercement sur les échantillons de PNMO déposés à 800 °C et 800 mTorr d'O₂, 820 °C et 800 mTorr d'O₂, 800 °C et 600 mTorr d'O₂ pour des valeurs de ω allant de 22,5 ° à 24,5 °. La mesure a été effectuée sur chacune des deux phases présentes dans les mesures de θ -2 θ pour chaque échantillon.

Cartographie de l'espace réciproque

Des mesures de cartographie de l'espace réciproque ont été effectuées sur chaque échantillon afin de déterminer le paramètre en plan des monocouches de PNMO. La fig. 3.25 représente la cartographie de l'espace réciproque transformée en fonction des paramètres en plan et hors plan des structures cristallines pour l'échantillon de PNMO déposé à une température de 800 °C et sous une pression de 800 mTorr d'O₂. Le pic étroit de grande intensité correspond au substrat de STO (103). Une série de plusieurs pics est visible près du substrat. Ceci montre la marque de plusieurs domaines (ou phases) ayant des inclinaisons très rapprochées. Ces domaines peuvent provenir directement de la fabrication du substrat ou peuvent être apparus lors du clivage ou du décollage du substrat. Le pic d'intensité maximale correspond exactement à la structure cubique de substrat de STO avec un paramètre de 3,905 Å. Pour ce qui est du PNMO, le pic est très allongé dans la direction du paramètre en plan ce qui signifie qu'il y a une grande distribution de paramètres en plan dans la couche. Le large pic correspondant à la phase désordonnée possède un paramètre en plan différent du substrat. Cette phase a bien relaxé les contraintes du substrat de STO contrairement à ce qu'on a observé pour le LNMO à la fig. 3.11. Par contre, une déformation du pic de diffraction à la valeur du

paramètre en plan du substrat peut être attribuée à la phase ordonnée. En effet, ce pic est placé exactement à la valeur du paramètre hors plan observé dans la mesure de θ - 2θ présentée plus tôt. Une partie de la couche, la phase ordonnée, est donc effectivement encore sous les contraintes du substrat et se trouve vraisemblablement en sa proximité.

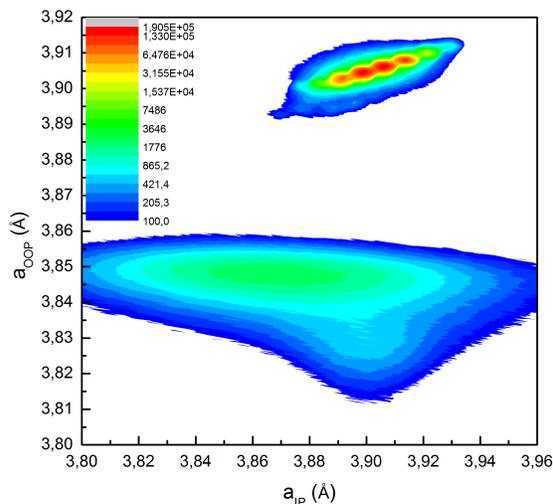


FIGURE 3.25 – **PNMO à 800 °C et 800 mTorr, cartographie** : Cartographie de l'espace réciproque, transformée en fonction des paramètres en plan (a_{IP}) et hors plan (a_{OOP}), sur l'échantillon de PNMO déposé à 800 °C et 800 mTorr d'O₂. Le pic le plus intense et étroit correspond au substrat et le pic de plus faible intensité et beaucoup plus étendu correspond à celui de la couche de PNMO.

Les caractéristiques obtenues à l'aide de la cartographie de l'espace réciproque pour les phases désordonnée et ordonnée des différents échantillons de PNMO sont résumées dans le tableau 3.6. La variation de la température et de la pression semble avoir peu d'effet sur les paramètres de la structure cristalline de la couche de PNMO contrairement à ce qui a été observé pour les couches de LNMO. La croissance trop rapide des couches en est probablement la cause. En comparant les paramètres pseudocubiques théoriques ($a^*=3,8504$ Å, $b^*=3,8679$ Å et $c^*=3,8483$ Å) avec les paramètres obtenus, la phase désordonnée possède des paramètres en plan correspondant au paramètre pseudocubique théorique b^* et un paramètre hors plan correspondant à c^* . De plus, la large distribution du paramètre en plan peut entre autres être causée par la présence de paramètres en plan variant de a^* à b^* . La phase ordonnée possède un paramètre en plan correspondant à celui du substrat et un paramètre hors plan comprimé. Le volume de la cellule unité obtenu pour les phases désordonnée et ordonnée sont 230 ± 2 Å³ et $233,0 \pm 1,5$ Å³. Le

T (°C)	P d'O ₂	a (Å)	FWMH	c (Å)	FWMH	Volume (Å ³)
800	800 mTorr	3,869 ± 0,006	0,08	3,848 ± 0,003	0,010	230 ± 2
		3,901 ± 0,006	0,04	3,828 ± 0,003	0,016	233,0 ± 1,5
800	600 mTorr	3,875 ± 0,006	0,08	3,848 ± 0,003	0,009	231 ± 3
		3,902 ± 0,006	0,04	3,831 ± 0,003	0,017	233,3 ± 1,5
820	800 mTorr	3,868 ± 0,006	0,08	3,848 ± 0,003	0,009	230 ± 3
		3,905 ± 0,006	0,03	3,827 ± 0,003	0,02	233,4 ± 1,3

TABLEAU 3.6 – PNMO : Résumé des mesures de cartographie de l'espace réciproque pour la phase désordonnée et la phase ordonnée des échantillons de PNMO.

volume de la phase désordonnée correspond bien à la valeur théorique de 229,26 Å³ tandis que celui de la phase ordonnée est légèrement plus élevé. Il est intéressant de remarquer la différence des distributions de paramètres en plan et hors plan des deux phases. La phase désordonnée possède une distribution deux fois plus grande en paramètre en plan que la phase ordonnée, mais une plus faible distribution en paramètre hors plan. C'est en fait comme si la phase ordonnée s'étirait dans la direction hors plan jusqu'à ce que les contraintes se relâchent et qu'elle soit remplacée par la phase désordonnée qui permet une variation du paramètre en plan. Un comportement similaire a déjà été observé chez les manganites [32].

3.2.2 Mesures d'aimantation

Puisque les échantillons de PNMO possédaient tous des structures cristallines similaires, des mesures magnétiques ont été effectuées seulement sur l'échantillon déposé à une température de 800 °C et une pression de 800 mTorr d'oxygène. Il s'agit de la monocouche ayant les mêmes conditions de croissance que celle qui sera utilisée dans la bicouche et la tricouche un peu plus tard. Des mesures d'aimantation en fonction de la température, du champ magnétique et une étude de l'effet magnétocalorique ont été effectuées afin de les comparer avec celles des multicouches.

M vs T

Tout d'abord, des mesures de l'aimantation en fonction de la température ont été effectuées sur l'échantillon de PNMO déposé à une température de 800 °C et 800 mTorr d'oxygène. La fig. 3.26 représente l'aimantation pour des températures allant de 5 K à 350 K pour des champs magnétiques appliqués de 100, 200, 500, 1000 et 5000 Oe. La

température de transition magnétique survient autour de ~ 215 K, ce qui est près de la valeur attendue de ~ 212 K [22]. L'amplitude de la transition est très faible ce qui indique que la phase ordonnée est présente qu'en très faible quantité. Cette faible intensité indique bien que le pic de plus grande intensité dans les mesures de diffraction des rayons X correspond à la phase désordonnée. Cette phase se signale dans les mesures d'aimantation par une énorme remontée de l'aimantation à basse température. La variation de l'aimantation est même plus élevée à basse température que lors de la transition magnétique de la phase ordonnée. Il n'y a pas de transition évidente de la phase désordonnée un peu comme dans les échantillons de LNMO déposés sous des pressions d'oxygène de 100 mTorr et 200 mTorr (fig. 3.13). La phase désordonnée, ayant des liens ferromagnétiques $\text{Mn}^{3+}\text{-Ni}^{3+}$, est possiblement diluée dans une structure ayant beaucoup de liens $\text{Ni}^{3+}\text{-Ni}^{3+}$ et $\text{Mn}^{3+}\text{-Mn}^{3+}$ antiferromagnétiques. Ceci diminue le champ local et abaisse la température de transition selon l'environnement autour des liens $\text{Mn}^{3+}\text{-Ni}^{3+}$, ce qui mène à une large transition incomplète.

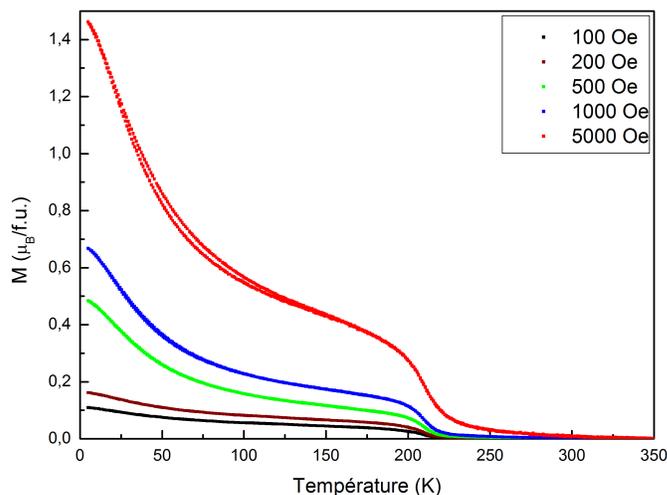


FIGURE 3.26 – **PNMO à 800 °C et 800 mTorr, M vs T** : Mesures de l'aimantation en fonction de la température de 5 K à 350 K pour une monocouche de PNMO déposée à une température de 800 °C et 800 mTorr d'oxygène.

M vs H

Une mesure de l'aimantation en fonction du champ magnétique a été effectuée afin de déterminer l'aimantation à saturation, l'aimantation rémanente ainsi que le champ coercitif. Le champ a été varié de -7 T à 7 T puis retourné à -7 T pour compléter la boucle d'hystérésis à une température de 5 K. La fig. 3.27 représente l'aimantation de la monocouche de PNMO normalisée en moment magnétique par cellule unit. Le matériau s'aimante beaucoup moins rapidement que le LNMO. L'aimantation n'atteint pas la saturation. Elle est de $3,5\mu_B/f.u.$ à un champ de 7 T. L'aimantation est très loin de l'aimantation théorique de $5\mu_B/f.u.$. Le fait que l'aimantation soit dominée par la phase désordonnée qui semble s'ordonner à très basse température peut expliquer ce phénomène. L'encadré permet de déterminer approximativement le champ coercitif soit 2200 ± 100 Oe ainsi que l'aimantation rémanente du matériau soit $0,9\mu_B$. Le champ coercitif est beaucoup plus élevé que dans le LNMO, mais ceci demeure faible par rapport à d'autres matériaux magnétocaloriques. Ce grand champ coercitif, par rapport à celui du LNMO, est aussi cohérent avec un matériau montrant beaucoup plus de défauts qui peuvent piéger les murs de domaines magnétiques.

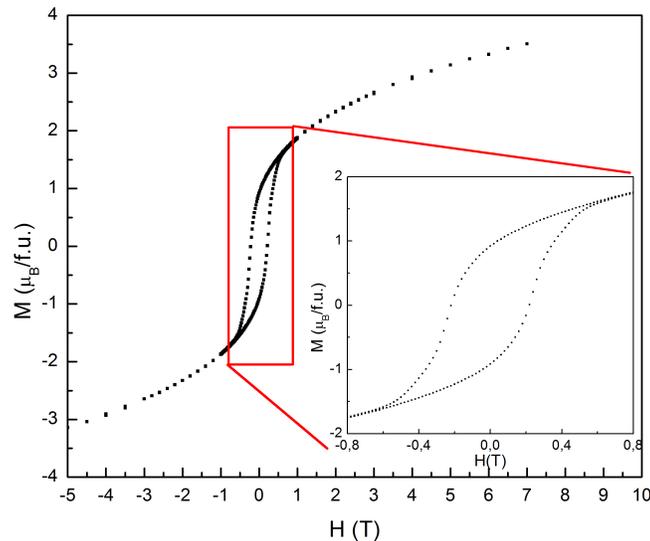


FIGURE 3.27 – **PNMO à 800 °C et 800 mTorr, M vs H** : Mesures d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué de -7 T à 7 T à une température de 5 K pour une monocouche de PNMO déposée à une température de 800 °C sous une pression d'oxygène de 800 mTorr. Le matériau n'atteint pas la saturation. L'aimantation à 7 T est de $3,5\mu_B/f.u.$. L'encadré montre un champ coercitif de 2200 ± 100 Oe et une aimantation rémanente de $0,9\mu_B$.

De plus, l'aimantation rémanente est beaucoup plus faible à plus haute température. La fig. 3.28 représente l'aimantation en fonction de la température mesurée sous un champ de 7 T et ensuite à champ nul. L'aimantation diminue rapidement pour les deux courbes. L'encadré montrant le pourcentage de l'aimantation rémanente par rapport à celle à un champ de 7 T, permet de voir que l'aimantation rémanente diminue plus rapidement que l'aimantation à 7 T en pourcentage. L'aimantation rémanente diminue sous les 5% à partir d'une température de 150 K. L'aimantation rémanente demeure très faible malgré la forte présence de la phase désordonnée. Il s'agit d'un grand avantage pour l'application de ce matériau dans un système de refroidissement magnétique puisque l'effet magnétocalorique sera plus efficace et qu'une fréquence plus élevée peut être utilisée lors de la réfrigération magnétique.

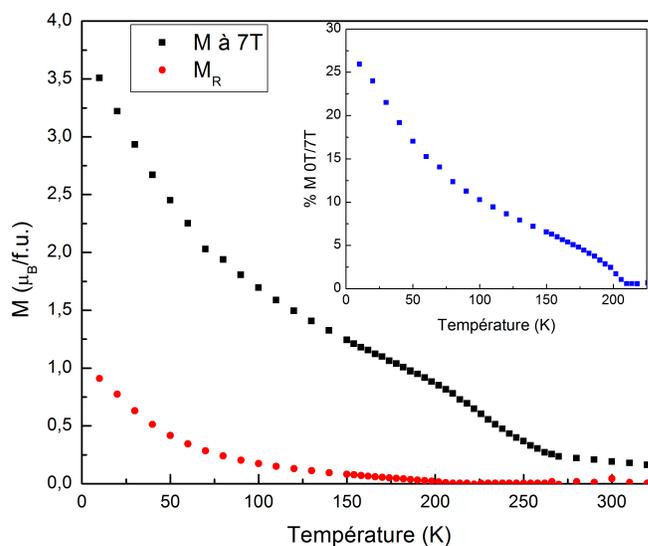


FIGURE 3.28 – PNMO à 800 °C et 800 mTorr, M_R : Comparaison de l'aimantation en fonction de la température à 7 T et l'aimantation rémanente pour une monocouche de PNMO déposée à une température de 800 °C sous une pression d'oxygène de 800 mTorr. L'encadré représente le pourcentage de l'aimantation rémanente après une aimantation à un champ de 7 T.

3.2.3 Effet magnétocalorique

Malgré la forte présence de la phase désordonnée, l'effet magnétocalorique a été caractérisé. Les variations d'entropie obtenues sont présentées à la fig. 3.29. Les différentes courbes représentent différentes intégrations en champ magnétique de 0-1 T à 0-7 T

calculées à l'aide de l'éq. 1.16. L'augmentation de l'intégration du champ magnétique augmente sans cesse la variation d'entropie. Le maximum de variation de la phase ordonnée est $0,9 \text{ J}/(\text{kgK})$ à $0-7 \text{ T}$. Cette faible valeur est entre autres causée par la forte présence de la phase désordonnée. Le maximum est situé à 208 K pour la courbe de $0-1 \text{ T}$ et à 212 K pour la courbe de $0-7 \text{ T}$. Le pic est bien situé à la température de transition magnétique qui est de 212 K . La forte augmentation de la variation d'entropie à basse température est due à la phase désordonnée qui est beaucoup plus abondante que la phase ordonnée.

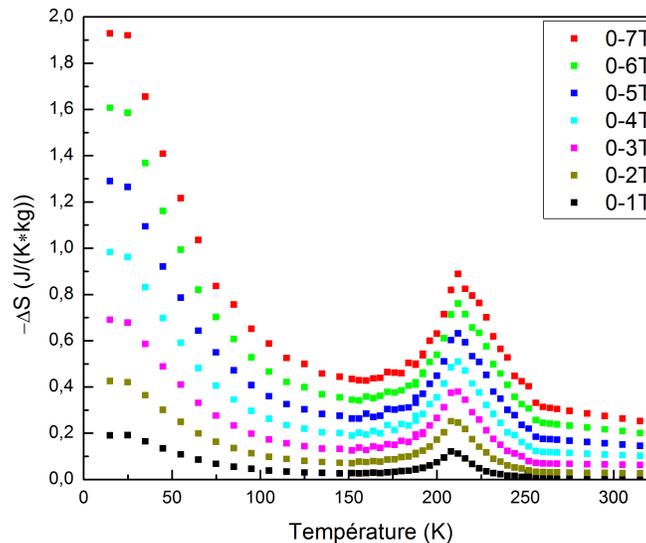


FIGURE 3.29 – PNMO à 800°C et 800 mTorr , EMC : Variations d'entropie pour des variations du champ magnétique de $0-1 \text{ T}$ à $0-7 \text{ T}$ pour une monocouche de PNMO déposée à une température de 800°C sous une pression d'oxygène de 800 mTorr . Le pic de variation d'entropie situé près de 210 K correspond à la phase ordonnée. L'augmentation à basse température est liée à la phase désordonnée.

3.2.4 Capacité réfrigérante

La capacité réfrigérante des monocouches a été calculée à l'aide de l'éq. 1.16 pour les monocouches de PNMO. Elle est représentée, en fonction de la variation du champ magnétique pour une monocouche de PNMO, à la fig. 3.30. Le PNMO y est comparé avec quelques monocouches de LNMO présentées plus tôt et le $Gd_5Ge_2Si_2$. Puisque la phase désordonnée est prédominante dans les échantillons de PNMO, l'amplitude du pic d'effet magnétocalorique est très faible ce qui diminue de façon importante la capacité

réfrigérante des échantillons.

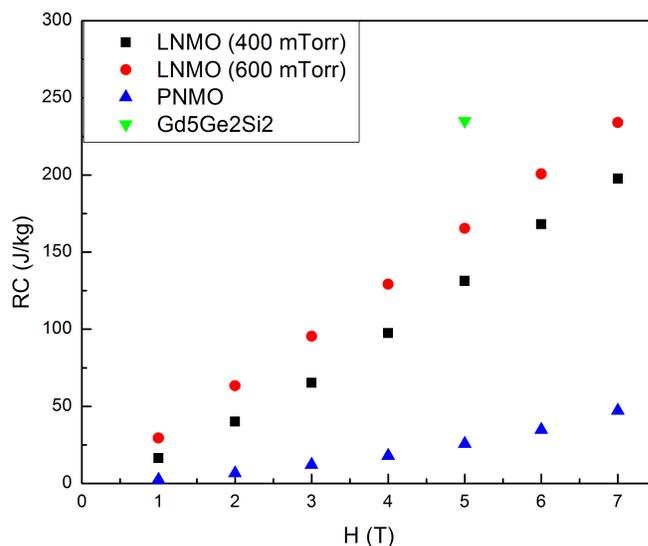


FIGURE 3.30 – PNMO à 800 °C et 800 mTorr, RC : La capacité réfrigérante d’une monocouche de PNMO, déposée à une température de 800 °C sous une pression d’oxygène de 800 mTorr, est comparée à quelques monocouches de LNMO et au $Gd_5Ge_2Si_2$.

3.3 Résumé des monocouches de LNMO et de PNMO

Des monocouches de LNMO et de PNMO ont été déposées sous différentes conditions de croissance. Les monocouches de LNMO possèdent, en générale, une très faible texture. Le contrôle de la pression d’ O_2 lors de la croissance permet de contrôler le paramètre a_{IP} ainsi que la proportion des phases ordonnée et désordonnée. L’aimantation et l’effet magnétocalorique dépendent de cette proportion de ces deux phases. On peut donc contrôler la forme de la variation d’entropie en fonction de la température. Un plateau allant de 55 K à 298 K a été obtenue. Rien dans la littérature y est comparable. Sa capacité réfrigérante est similaire à celle du $Gd_5Ge_2Si_2$. Par contre, la forme en plateau, son caractère isolant, son absence d’hystérésis thermique, sa faible hystérésis magnétique, sa grande stabilité chimique et son faible coût (100\$/kg) font du LNMO un candidat très prometteur pour le refroidissement magnétique.

Les monocouches de PNMO produites contiennent une forte proportion de phase désordonnée. L’aimantation et l’effet magnétocalorique sont faibles. Par contre, une façon

d'élargir le pic de variation d'entropie en fonction de la température est de combiner différents matériaux ayant des températures de transition magnétique différentes. Le PNMO possède une transition magnétique à plus basse température que le LNMO. Une bicouche de LNMO/PNMO pourrait donc élargir la variation d'entropie en fonction de la température et former un plateau.

Chapitre 4

Multicouches

Une façon d'élargir le pic de ΔS dans les mesures d'effet magnétocalorique est de combiner différents matériaux possédant des transitions magnétiques à des températures différentes, mais suffisamment rapprochées. Un élargissement ou la présence de deux pics rapprochés dans les mesures de ΔS permet d'augmenter la plage d'efficacité du refroidissement magnétique du dispositif. Deux multicouches ont été effectuées. Premièrement, une bicouche composée de $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ et de $\text{Pr}_2\text{NiMnO}_6$ a été déposée malgré le fait que les conditions optimales, si elles existent pour la croissance du PNMO dans la phase ordonnée sur le substrat de STO, n'ont pas encore été déterminées. Deuxièmement, une tricouche composée de $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$, de LaPrNiMnO_6 et de $\text{Pr}_2\text{NiMnO}_6$ a été déposée et analysée. L'analyse de ces deux multicouches est détaillée dans ce chapitre.

4.1 Bicouche

La bicouche contient une couche de LNMO et une couche de PNMO. Elle est composée d'un dépôt de 12000 pulses de laser de chaque matériau à une fréquence de 10 Hz. Le LNMO a été déposé en premier puisque les conditions de croissance avaient davantage été explorées et qu'il était possible d'obtenir une très grande qualité cristalline malgré les contraintes liées au substrat. Une température de 810 °C et une pression de 300 mTorr pour la couche de LNMO ont été utilisées dans la bicouche. Ensuite, le PNMO a été déposé en changeant tout simplement la cible sur laquelle le laser frappe. Les meilleures conditions connues ont été utilisées, soit une température de 800 °C et une pression de 800 mTorr d' O_2 . L'épaisseur de la bicouche est d'environ 340nm. En considérant que le LNMO a le même taux de croissance que dans la monocouche, il représente environ

150nm de l'épaisseur totale. Il reste donc que 190nm pour le PNMO, ce qui représente un taux de croissance bien inférieur à celui de la monocouche (80%) présentée dans le chapitre précédent. Le taux de croissance du PNMO a changé en étant déposé sur une couche de LNMO plutôt que directement sur le substrat de STO (001). La qualité du PNMO peut avoir changée également. La caractérisation de cette bicouche a été effectuée à l'aide du diffractomètre à rayons X et du magnétomètre de type SQUID.

4.1.1 Diffraction des rayons X

Pour les mesures de diffraction des rayons X, des mesures en mode θ - 2θ , en balayage et une cartographie de l'espace réciproque ont été effectuées. Une comparaison de ces mesures avec celles des monocouches déposées séparément sous les mêmes conditions de croissance permet de vérifier si la croissance est la même pour les couches constituant la bicouche.

Mesures de θ - 2θ

La mesure de θ - 2θ sur l'échantillon composé d'une bicouche de LNMO et de PNMO est représentée à la fig. 4.1. Les mesures sur les monocouches déposées sous les mêmes conditions de croissance que la couche correspondante dans la bicouche sont également représentées à titre de comparaison. Tout d'abord, le pic de diffraction du LNMO de la bicouche demeure pratiquement au même angle, mais il est plus large que celui dans la monocouche. Ce qui veut dire que le paramètre hors plan moyen est le même, mais qu'il y a une plus grande distribution de paramètres hors plan dans le LNMO de la bicouche que dans la monocouche. Ce résultat peut être expliqué par le fait que le LNMO dans la bicouche est contraint par le substrat et par le PNMO déposé par dessus, ce qui change les contraintes et peut faire varier les paramètres en plan et hors plan du LNMO. Pour ce qui est du PNMO dans la bicouche, il n'y a qu'un seul pic de diffraction contrairement aux mesures prises sur les monocouches au chapitre précédent. Donc, il semble y avoir une seule phase de PNMO dans la bicouche suggérant que le LNMO agit comme une couche tampon relaxant les contraintes du substrat de STO. Le pic se situe entre celui de la phase désordonnée et celui de la phase ordonnée de la monocouche de PNMO (Tableau 3.5). Les mesures magnétiques présentées plus loin montrent qu'il s'agit de la phase ordonnée.

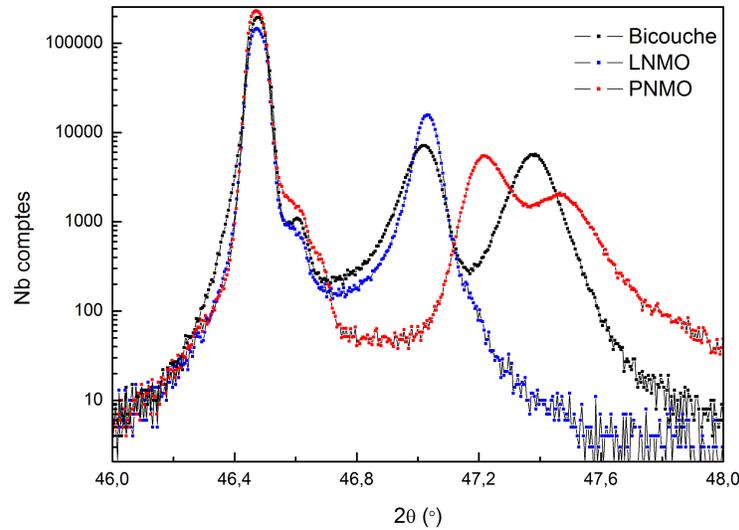


FIGURE 4.1 – **Bicouche de LNMO/PNMO, θ - 2θ** : Mesures de diffraction des rayons X en mode θ - 2θ pour l'échantillon composé d'une bicouche de $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ déposée à une température de 810°C et d'une pression de 300 mTorr d' O_2 et de $\text{Pr}_2\text{NiMnO}_6$ à une température de 800°C et sous une pression d' O_2 de 800mTorr pour des angles 2θ allant de 46° à 48° . Les mesures sur les échantillons de monocouche de LNMO et PNMO déposées avec les mêmes conditions que ceux de la bicouche sont également représentées.

Mesures en bercement

Les résultats des mesures en bercement sont représentés à la fig. 4.2 pour les deux pics de diffraction obtenus dans les mesures de θ - 2θ . Les mesures des monocouches déposées avec les mêmes conditions de croissance que les couches correspondantes de la bicouche sont également représentées. Pour ce qui est du LNMO contenu dans la bicouche, la largeur à mi-hauteur de la mesure en bercement est environ trois fois plus grande que dans la monocouche. La couche de LNMO dans la bicouche possède une plus grande texture que toutes les monocouches analysées plus tôt. Il se pourrait que la croissance avait plus

Matériaux		2θ ($^\circ$)	FWMH	a_{OOP} (\AA)	FWMH	ω ($^\circ$)
Mono	LNMO	$47,03 \pm 0,01$	0,07	$3,861 \pm 0,001$	0,006	$23,52 \pm 0,04$
	PNMO	$47,22 \pm 0,01$	0,12	$3,847 \pm 0,001$	0,010	$23,6 \pm 0,4$
		$47,47 \pm 0,01$	0,2	$3,828 \pm 0,001$	0,017	$23,73 \pm 0,12$
Bi	LNMO	$47,02 \pm 0,01$	0,10	$3,862 \pm 0,001$	0,008	$23,50 \pm 0,12$
	PNMO	$47,38 \pm 0,01$	0,12	$3,834 \pm 0,001$	0,009	$23,67 \pm 0,17$

TABLEAU 4.1 – Bicouche de LNMO/PNMO : Résumé des mesures θ - 2θ et en bercement

de texture pour cet échantillon, malgré l'utilisation des mêmes conditions de croissance, à cause d'un substrat possédant plusieurs domaines d'orientation différentes. Il se pourrait également que l'ajout de PNMO sur la couche de LNMO modifie la texture du LNMO. Pour ce qui est du PNMO dans la bicouche, la texture est encore une fois plus grande que celle de la phase ordonnée de la monocouche, mais elle est considérablement plus faible que celle de la phase désordonnée présente dans la monocouche. L'augmentation de la texture de la phase ordonnée du PNMO est probablement due en partie par la grande texture de la couche de LNMO qui s'ajoute à la texture naturelle liée à la croissance du PNMO.

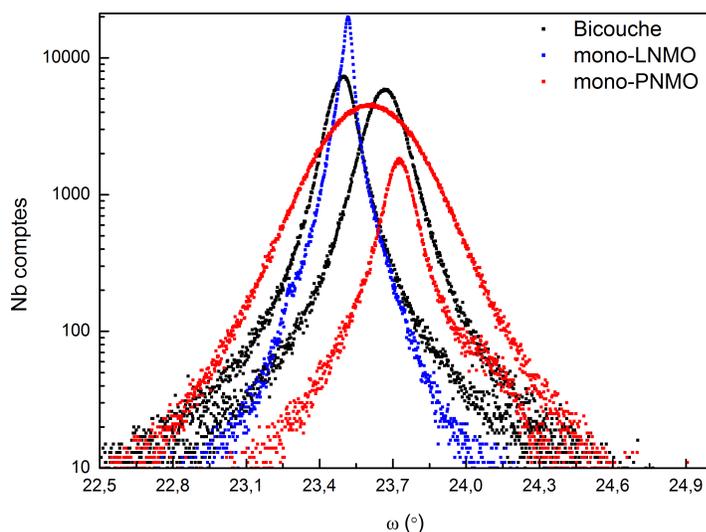


FIGURE 4.2 – **Bicouche de LNMO/PNMO, mesures en bercement** : Mesures de diffraction des rayons X en mode bercement pour l'échantillon composé d'une bicouche de $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ déposé à une température de 810°C et une pression de 300 mTorr d' O_2 et de $\text{Pr}_2\text{NiMnO}_6$ déposé à une température de 800°C et sous une pression d' O_2 de 800mTorr pour des angles ω allant de $22,5^\circ$ à 25° . Il y a une courbe pour chaque pic présent dans les mesures de θ - 2θ . Les mesures obtenues sur les échantillons de monocouches de LNMO et PNMO déposées avec les mêmes conditions que ceux de la bicouche sont également représentées.

Cartographie de l'espace réciproque

Une mesure de cartographie de l'espace réciproque a été effectuée sur une bicouche de LNMO/PNMO. La fig. 4.3 représente la cartographie transformée en paramètres de réseaux. Le pic de grande intensité correspond au substrat et possède les paramètres de réseaux attendus de $3,905 \text{ \AA}$. Les deux pics de plus faibles intensités proviennent des

deux matériaux de la bicouche. Le LNMO correspond au pic intermédiaire et le PNMO correspond au pic ayant les plus faibles paramètres en plan et hors plan. Il y a une plus grande distribution de paramètres en plan que hors plan pour les deux matériaux. Il est intéressant de constater qu'il n'y a qu'un seul pic pour la couche de PNMO contrairement aux monocouches de PNMO.

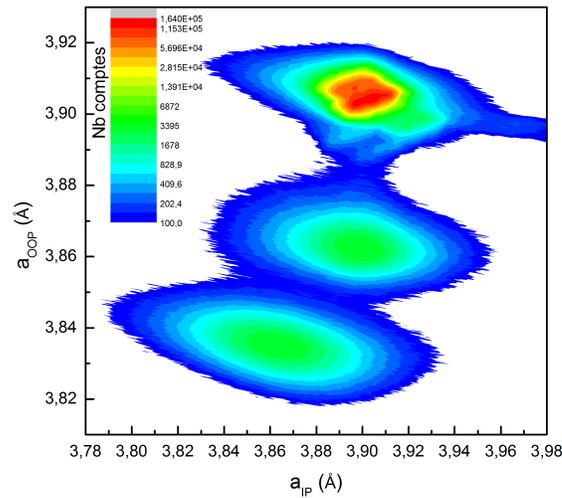


FIGURE 4.3 – **Bicouche de LNMO/PNMO, Cartographie** : Cartographie de l'espace réciproque, obtenue à l'aide de la diffraction des rayons X et transformée en paramètres de réseau, pour la bicouche composée de $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ déposé à une température de 810°C et une pression de 300 mTorr d' O_2 et de $\text{Pr}_2\text{NiMnO}_6$ à une température de 800°C et sous une pression d' O_2 de 800mTorr. Le pic de plus grande intensité correspond au substrat de STO. Le pic intermédiaire correspond à la couche de LNMO et le pic ayant les plus petits paramètres en plan (a_{IP}) et hors plan (a_{OOP}) correspond à la couche de PNMO.

Le tableau 4.2 résume les mesures de cartographie de l'espace réciproque en termes des paramètres du réseau cristallin pour le LNMO et le PNMO en monocouche et dans la bicouche. Les échantillons de monocouche ont été déposés avec les mêmes conditions de croissance que la bicouche. Le LNMO de la bicouche possède le même paramètre hors plan que celui de la monocouche et il est toujours contraint par le substrat à un paramètre en plan de $3,899 \pm 0,006 \text{ \AA}$. Par contre, la dispersion en paramètre en plan et hors plan est deux fois plus grande dans la bicouche. Ceci peut être dû à l'augmentation des contraintes causée par l'ajout du PNMO sur le dessus du LNMO. Il se peut également que le substrat soit de moins bonne qualité. En effet, le pic du substrat possède des difformités pouvant provenir de différents domaines. Pour ce qui est du PNMO, il possède un paramètre en plan similaire à la couche désordonnée obtenue dans la monocouche et son paramètre hors plan se situe entre les pics des phases ordonnée et désordonnée de la monocouche.

Matériaux		a (Å)	FWMH	c (Å)	FWMH	V (Å ³)
Mono	LNMO	3,908 ± 0,006	0,018	3,862 ± 0,003	0,005	236,0 ± 0,6
	PNMO _{dord}	3,869 ± 0,006	0,08	3,848 ± 0,003	0,010	230 ± 2
	PNMO _{ord}	3,901 ± 0,006	0,04	3,828 ± 0,003	0,016	233,0 ± 1,5
Bi	LNMO	3,899 ± 0,006	0,03	3,862 ± 0,003	0,010	234,8 ± 1,1
	PNMO	3,864 ± 0,006	0,04	3,835 ± 0,003	0,011	229,0 ± 1,4

TABLEAU 4.2 – Bicouche de LNMO/PNMO : Résumé des mesures de cartographie de l'espace réciproque et comparaison avec les monocouches

Par contre, les distributions des paramètres en plan et hors plan correspondent aux plus faibles distributions des monocouches de PNMO (ordonnée pour le paramètre en plan et désordonnée pour le paramètre hors plan). Le PNMO dans la bicouche ne contient donc que la phase ordonnée, il est donc de bien meilleure qualité dans la bicouche que dans la monocouche. Ceci est possiblement dû à la diminution des contraintes en plan à l'interface avec le LNMO. Les monocouches de PNMO déposées directement sur les substrats de STO, ayant un paramètre de réseau de 3,905 Å, étaient soumises à de fortes contraintes puisque le paramètre en plan du PNMO était de $3,869 \pm 0,006$ Å. Par contre, dans la bicouche, le PNMO est déposé sur le LNMO qui est encore contraint par le substrat, mais tend à adopter un paramètre en plan plus faible que le substrat donc plus près de celui du PNMO. Les contraintes ont peut-être été relaxées directement à l'interface entre les deux matériaux et ont permis au PNMO de croître couche atomique par couche atomique dans la phase ordonnée uniquement. Le volume de la cellule unité du PNMO dans la bicouche de $229,0 \pm 1,4$ Å³ correspond à la valeur théorique $229,26 \pm 0,5$ Å³ tandis que celui du LNMO de $234,8 \pm 1,1$ Å³ s'éloigne légèrement de la valeur théorique de $233,60 \pm 0,05$ Å³.

4.1.2 Mesures d'aimantation

Les propriétés magnétiques de la bicouche de LNMO/PNMO ont été caractérisées et comparées avec les résultats obtenus pour les monocouches de PNMO et LNMO déposées sous les mêmes conditions de croissance. Des mesures d'aimantation en fonction de la température et en fonction du champ magnétique ont d'abord été effectuées. Ensuite, l'effet magnétocalorique a été caractérisé et comparé avec les mesures des monocouches afin de déterminer si la combinaison des deux matériaux a élargi le pic de variation d'entropie comme souhaité.

M vs T

La mesure de l'aimantation en fonction de la température effectuée sur la bicouche sous un champ magnétique de 500 Oe est présentée à la fig. 4.4. L'aimantation est normalisée en moment magnétique par formule unité. La bicouche possède deux transitions évidentes à des températures d'environ 270 K et 215 K, ce qui correspond bien aux deux phases ordonnées de LNMO et PNMO. En comparant avec les mesures effectuées sur les monocouches, il est évident que la couche de PNMO dans la bicouche est très différente de celle dans la monocouche. Elle est complètement ordonnée. Elle ne présente pas de remontée de l'aimantation à basse température comme dans la monocouche de PNMO. La bicouche peut également être comparée avec la moyenne des courbes de LNMO et de PNMO pondérée en fonction des volumes des constituants de la bicouche. La bicouche semble avoir une aimantation légèrement plus élevée lors de la transition du LNMO. Il est possible que cette augmentation provienne d'une contribution à l'aimantation de la couche de PNMO. La présence du LNMO peut aider le PNMO à s'orienter à plus haute température.

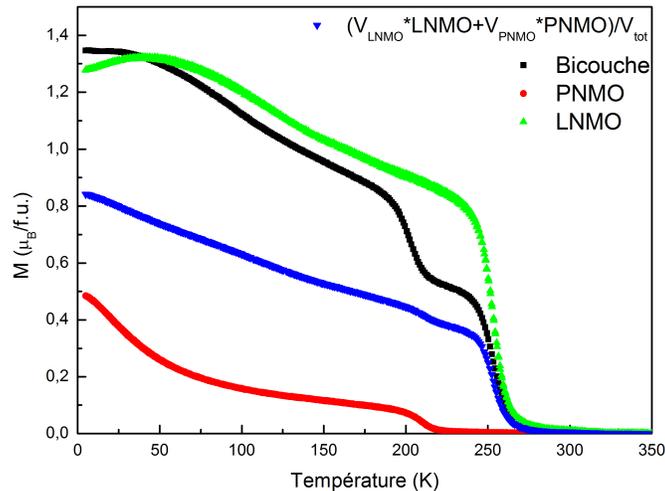


FIGURE 4.4 – **Bicouche de LNMO/PNMO, M vs T** : Mesures de l'aimantation normalisée en moments magnétiques par formule unité en fonction de la température pour la bicouche de LNMO/PNMO sous un champ magnétique de 500 Oe. Les données des monocouches déposées séparément ainsi qu'une moyenne des deux monocouches sont également présentées. La bicouche présente deux transitions magnétiques évidentes correspondant aux deux matériaux la composant.

M vs H

L'aimantation en fonction du champ magnétique a été mesurée à une température de 5 K sur la bicouche. Le champ a été varié de -7 T à 7 T et retourné à -7 T afin de compléter la boucle d'hystérésis. L'aimantation à saturation est de $4,0\mu_B/\text{f.u.}$, ce qui est un peu faible par rapport à la valeur théorique de $5,0\mu_B/\text{f.u.}$. Par contre, l'aimantation est semblable à la valeur obtenue pour le LNMO et beaucoup plus élevée que celle obtenue avec la monocouche de PNMO. L'encadré permet de déterminer la valeur d'aimantation rémanente et de champ coercitif de la bicouche. L'aimantation rémanente est de $1\mu_B/\text{f.u.}$, ce qui correspond à 25% de sa valeur à saturation. Il s'agit d'une diminution plus rapide que dans les monocouches de PNMO et de LNMO. Le champ coercitif est de 300 Oe, cela est similaire à la valeur obtenue pour la monocouche de LNMO, mais beaucoup plus faible que la valeur obtenue pour la monocouche de PNMO. La phase ordonnée du PNMO possède donc un champ coercitif beaucoup plus faible que la phase désordonnée qui dominait l'aimantation dans la monocouche de PNMO.

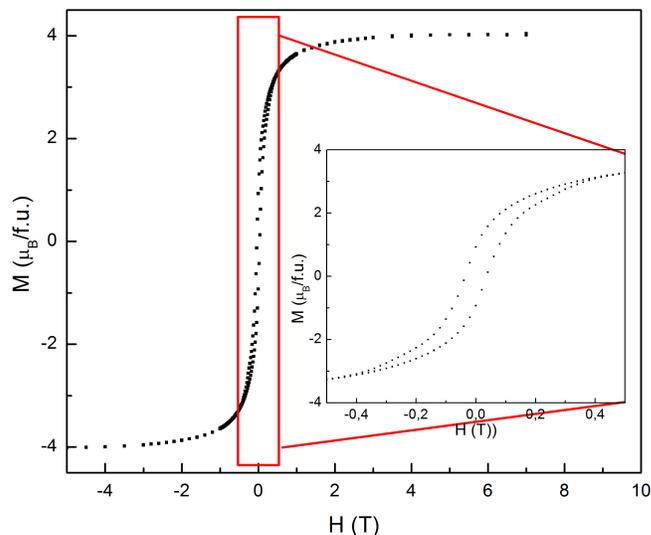


FIGURE 4.5 – **Bicouche de LNMO/PNMO, M vs H** : Mesures de l'aimantation en moment magnétique par formule unité en fonction du champ magnétique variant de -7 T à 7 T à une température de 5 K pour la bicouche de LNMO/PNMO. L'aimantation à saturation est de $4,0\mu_B/\text{f.u.}$. L'encadré permet de déterminer une valeur d'aimantation rémanente de $1\mu_B/\text{f.u.}$ et de champ coercitif de 300 Oe.

Afin d'évaluer l'évolution de l'aimantation rémanente en fonction de la température, une mesure a été prise sous un champ de 7 T. Ensuite, le champ est supprimé et une

autre mesure est effectuée à champ nul. La fig. 4.6 représente ces deux mesures effectuées pour des températures variant de 10 K à 350 K. L'aimantation est normalisée en moment magnétique par formule unité. L'aimantation rémanente diminue rapidement avec l'augmentation de la température. L'encadré représente le pourcentage de l'aimantation à 7 T restant lors de la mesure de l'aimantation rémanente. L'aimantation rémanente diminue plus rapidement en pourcentage que l'aimantation à 7 T. Elle diminue sous les 10% de l'aimantation à 7 T, à une température de 150 K.

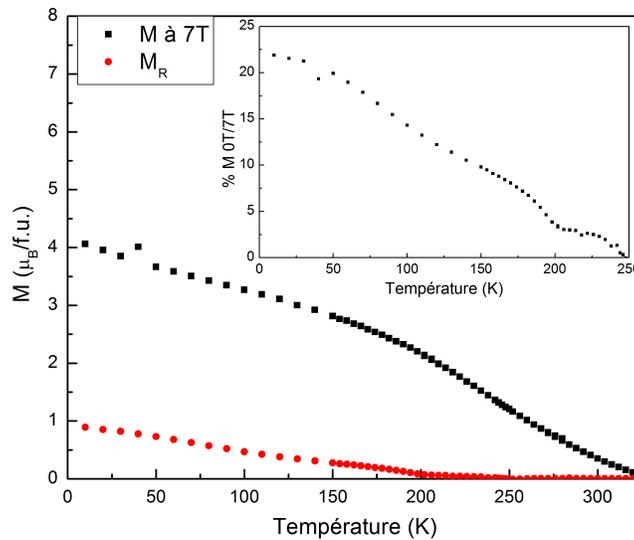


FIGURE 4.6 – **Bicouche de LNMO/PNMO, M_R** : Comparaison de l'aimantation, en moments magnétiques par formule unité, sous un champ magnétique de 7 T et l'aimantation rémanente pour des températures allant de 10 K à 350 K pour la bicouche de LNMO/PNMO. L'encadré montre le pourcentage d'aimantation restante après la suppression du champ magnétique.

4.1.3 Effet magnétocalorique

L'effet magnétocalorique a été caractérisé sur la bicouche de LNMO/PNMO. La fig. 4.7 représente la variation d'entropie par kilogramme obtenue pour des intégrations en champ magnétique allant de 0-1 T à 0-7 T. À faible variation, deux pics de variation d'entropie très distincts sont visibles à 204 K et 255 K correspondant aux transitions du PNMO et du LNMO respectivement. Leurs amplitudes correspondent bien aux proportions de LNMO et de PNMO présents dans la bicouche. Lorsque l'intégration augmente en champ magnétique, la portion entre les deux pics augmente rapidement. À une

intégration de 7 T, les deux pics n'en forment qu'un seul très large et avec un plateau allant de 203 K à 263 K avec un maximum de $1,7\text{J}/(\text{kgK})$. Ce plateau est très avantageux lors de la mise en application d'un matériau magnétocalorique puisqu'il augmente l'efficacité des cycles thermodynamiques utilisés lors de la réfrigération magnétique. Il augmente également la capacité réfrigérante du matériau. Ce point sera discuté un peu plus loin. Le pic de variation d'entropie du PNMO se déplace vers des températures plus élevées soit jusqu'à 213 K en augmentant le champ magnétique, ce qui était attendu. Par contre, celui du LNMO demeure à la même température ce qui est probablement dû à une contribution du PNMO augmentant la partie du pic de LNMO à plus basse température. Un raffinement de l'épaisseur des deux couches permettrait probablement d'obtenir un plateau parfaitement horizontal pour de grandes variations de champ magnétique. La variation rapide du changement d'entropie à basse température est une anomalie de la mesure possiblement liée à une légère fuite d'air dans la chambre de l'échantillon.

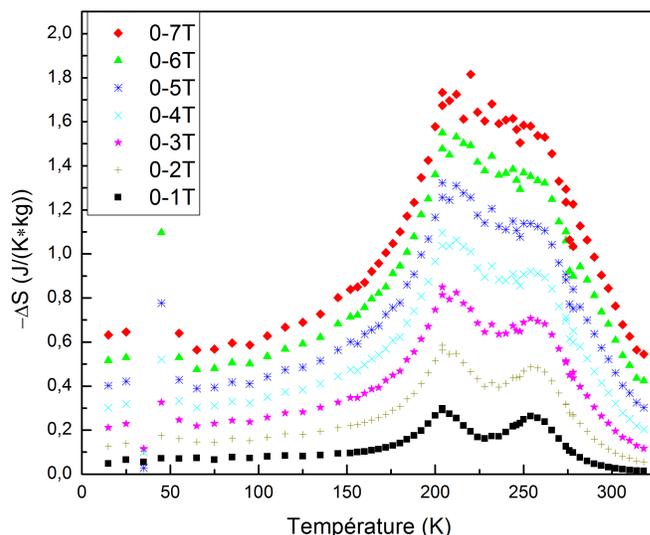


FIGURE 4.7 – **Bicouche de LNMO/PNMO, EMC** : Mesures de la variation d'entropie par kilogramme pour des températures allant de 10 K à 320 K et des variations de champ de 0-1 T à 0-7 T effectuées sur la bicouche de LNMO/PNMO. Les deux pics correspondent aux transitions magnétiques du LNMO (255 K) et du PNMO (204 K).

Il est possible de comparer les variations d'entropie des monocouches de LNMO et de PNMO avec celles de la bicouche. La fig. 4.8 compare les trois échantillons pour une intégration en champ magnétique de 0-1 T tandis que la fig. 4.9 compare pour une intégration de 0-7T. Une moyenne des monocouches de LNMO et de PNMO est également

tracée afin de faciliter la comparaison. Pour une intégration de 0-1 T, l'amplitude du pic associé à la transition du LNMO est légèrement plus élevée dans la bicouche que dans la moyenne des monocouches. Ceci est dû au pic lié à la transition du PNMO qui est beaucoup plus élevé dans la bicouche que dans la monocouche et contribue au pic du LNMO. Dans la bicouche, il ne semble pas y avoir de pic de la phase désordonnée du LNMO autour de 120 K contrairement à la monocouche.

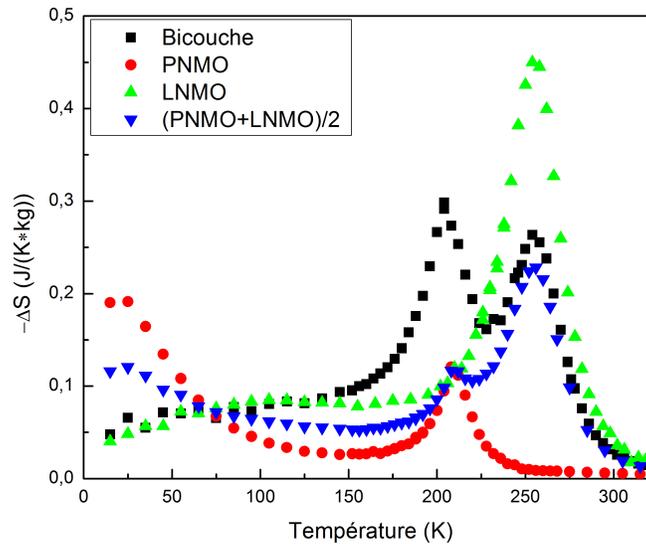


FIGURE 4.8 – **Bicouche vs monocouches, EMC 0-1 T** : Variations d'entropie magnétique causée par une variation de champ magnétique de 0-1 T pour une bicouche de LNMO/PNMO et les monocouches de LNMO et de PNMO. Une moyenne des monocouches a également été représentée.

Pour une intégration de 7 T, l'amplitude du pic de la bicouche est important. Ce dernier est un peu plus faible en amplitude que celui de la monocouche de LNMO, mais il est considérablement plus étendu en température. Il s'étend sur une gamme de températures de 146 K (152-298 K). L'utilisation de deux matériaux ayant des transitions magnétiques rapprochées permet donc d'élargir le pic de variation d'entropie. Il serait donc envisageable de combiner d'autres matériaux ayant des transitions à plus basse température afin d'élargir encore davantage le plateau de variation d'entropie tout en conservant une amplitude considérable.

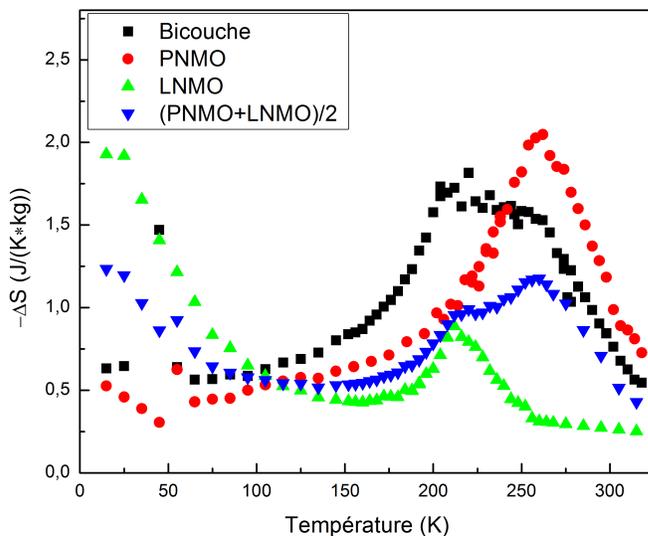


FIGURE 4.9 – **Bicouche vs monocouches, EMC 0-7 T** : Variations d’entropie magnétique causée par une variation de champ magnétique de 0-7 T pour une bicouche de LNMO/PNMO et les monocouches de LNMO et de PNMO. Une moyenne des monocouches a également été représentée.

4.1.4 Capacité réfrigérante

La capacité réfrigérante a été mesurée en fonction de l’intégration du champ magnétique pour la bicouche de LNMO/PNMO (fig. 4.10). Elle y est comparée avec plusieurs échantillons. Tout d’abord, la bicouche possède une capacité réfrigérante plus élevée que les monocouches qui la constituent. La combinaison de deux matériaux ayant des transitions magnétiques différentes a permis d’élargir le pic de variation d’entropie et d’augmenter la capacité réfrigérante. Celle-ci est très similaire à celle obtenue pour la couche de LNMO à 400 mTorr. Par contre, pour une même capacité réfrigérante, le plateau de la variation d’entropie observé dans la bicouche permet une meilleure efficacité des cycles thermodynamiques. La meilleure capacité réfrigérante demeure celle de l’échantillon de LNMO à 600 mTorr. Cependant, le fait que le plateau soit moins étendu en température pour la bicouche facilite peut-être son application à la réfrigération magnétique à haute température par rapport à l’échantillon de LNMO à 600 mTorr.

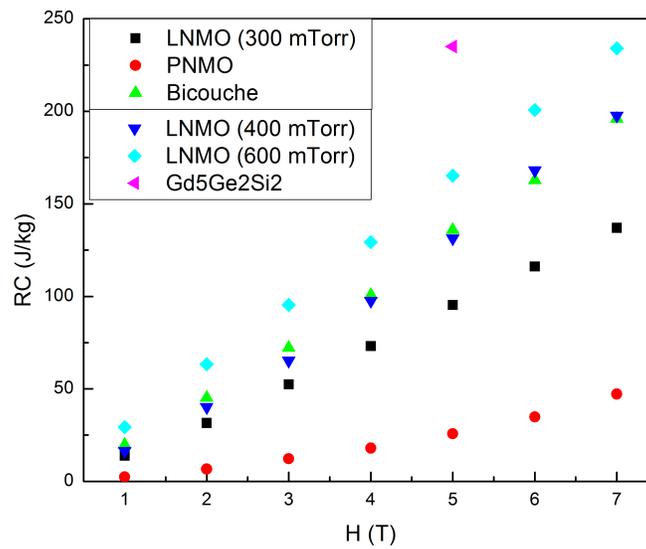


FIGURE 4.10 – **Bicouche, capacité réfrigérante** : Comparaison des capacités réfrigérantes en fonction du champ magnétique appliqué de la bicouche de LNMO/PNMO avec les monocouches correspondantes de LNMO et PNMO. Les capacités réfrigérantes des échantillons de LNMO à 400 mTorr et 600 mTorr ainsi que celle du $Gd_5Ge_2Si_2$ sont également représentées à titre de comparaison.

4.2 Tricouche

Devant le succès obtenu avec la bicouche de LNMO/PNMO, l'ajout d'un autre matériau entre les deux couches permettrait de niveller le pic d'effet magnétocalorique pour obtenir un plateau pour de faibles variations de champ magnétique. Il s'agit du LaPrNiMnO_6 (LPNMO) qui est un parfait mélange entre les deux matériaux précédemment utilisés. La température de transition magnétique se situe entre celle du LNMO et celle du PNMO puisque le rayon ionique moyen de ces terres rares se situe entre le La et le Pr. Une cible contenant cette stoechiométrie a été utilisée. Quelques conditions de croissance ont été explorées pour le LPNMO, mais malheureusement, les échantillons ne possédaient que de très faibles transitions magnétiques. Une température de 800°C et une pression d' O_2 de 600 mTorr ont été utilisées pour la couche de LPNMO dans la tricouche. Il s'agit de la même température que pour le PNMO et d'une pression située entre celle optimale pour le LNMO et le PNMO. Les conditions de croissance pour la couche de LNMO et celles de PNMO sont les mêmes dans la tricouche que celles dans la bicouche. La tricouche est composée de 8000 pulses de chaque matériau en commençant par le LNMO et en terminant avec le PNMO. L'épaisseur totale de la tricouche est d'environ 360nm. En considérant le même taux de croissance pour le LNMO et un taux intermédiaire entre celui de la monocouche et la bicouche pour le PNMO, la tricouche contient 100nm de LNMO, 120nm de LPNMO et 140nm de PNMO. Une valeur intermédiaire a été utilisée pour le PNMO afin de tenir compte de la différente structure cristalline du PNMO dans les différents échantillons. Une caractérisation de cette tricouche à l'aide du diffractomètre à rayons X et du magnétomètre de type SQUID a ensuite été effectuée et est présentée dans cette section.

4.2.1 Diffraction des rayons X

Mesures de θ - 2θ

La mesure de θ - 2θ sur la tricouche est représentée à la fig. 4.11. Les mesures faites sur la bicouche et une monocouche de LPNMO, déposées avec les mêmes conditions de croissance que les matériaux correspondant dans la tricouche, sont également représentées. La tricouche possède trois pics de diffraction rapprochés un de l'autre correspondant aux trois matériaux. Les pics associés au LNMO et au PNMO sont un peu moins étroits dans la tricouche et sont un peu plus distancés en angle que dans la bicouche. La tricouche

possède un pic situé exactement à mi-chemin entre celui du LNMO et celui du PNMO qui est associé au LPNMO. Le LPNMO de la tricouche est décalé vers des plus petits angles par rapport à celui de la monocouche de LPNMO et possède donc un paramètre de réseau hors plan plus élevé. Pour ce qui est de la forme du pic, il est difficile de les comparer puisque dans la tricouche, il y a recouvrement entre les pics associés au LNMO et au PNMO avec celui du LPNMO.

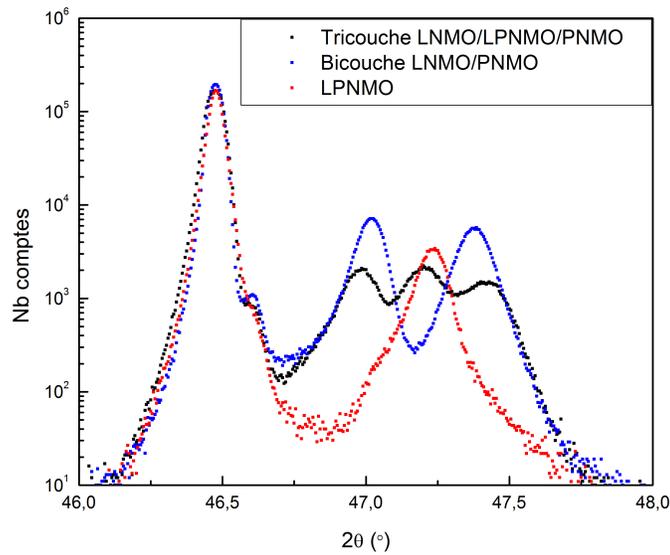


FIGURE 4.11 – **Tricouche de LNMO/LPNMO/PNMO, θ - 2θ** : Mesures de diffraction des rayons X en mode θ - 2θ , pour des angles 2θ allant de 46° à 48° , sur l'échantillon comportant une tricouche de LNMO/LPNMO/PNMO déposée à une température de 810°C et sous 300 mTorr d'O_2 , 800°C et 600 mTorr d'O_2 , 800°C et 800 mTorr d'O_2 respectivement. Les mesures de θ - 2θ sur la bicouche ainsi que sur une monocouche de LPNMO sont également représentées. Les conditions de croissance sont les mêmes pour les matériaux correspondants.

Le tableau 4.3 résume les mesures de θ - 2θ pour la tricouche. La dispersion du paramètre hors plan augmente pour les couches de LNMO et de PNMO dans la tricouche comparativement à la bicouche. Ces imperfections peuvent provenir directement de la croissance des couches, mais également du changement des contraintes aux interfaces entre chaque couche. Le fait que les imperfections s'accumulent d'une couche à l'autre expliquerait pourquoi le PNMO se dégrade davantage dans la tricouche par rapport à celui dans la bicouche. La largeur des pics de diffraction et le grand recouvrement entre les pics dans la tricouche peuvent également venir de l'interdiffusion aux interfaces avec le LPNMO puisque les structures sont très similaires.

Matériaux		2θ (°)	FWMH	a_{OOP} (Å)	FWMH	ω (°)
Mono	LPNMO	$47,24 \pm 0,01$	0,11	$3,845 \pm 0,001$	0,008	$23,63 \pm 0,14$
Bi	LNMO	$47,02 \pm 0,01$	0,10	$3,862 \pm 0,001$	0,008	$23,50 \pm 0,12$
	PNMO	$47,38 \pm 0,01$	0,12	$3,834 \pm 0,001$	0,009	$23,67 \pm 0,17$
Tri	LNMO	$46,98 \pm 0,01$	0,14	$3,865 \pm 0,001$	0,010	$23,48 \pm 0,14$
	LPNMO	$47,21 \pm 0,01$	0,19	$3,848 \pm 0,001$	0,015	$23,6 \pm 0,2$
	PNMO	$47,4 \pm 0,01$	0,2	$3,831 \pm 0,001$	0,015	$23,7 \pm 0,3$

TABLEAU 4.3 – Bicouche de LNMO/PNMO : Résumé des mesures θ - 2θ et en bercement

Mesures en bercement

Des mesures en bercement ont été effectuées sur les trois pics de diffraction de la tricouche. La fig. 4.12 permet de comparer les résultats obtenus avec ceux de la bicouche et de la monocouche de LPNMO. La texture des couches de la tricouche augmente graduellement d'une couche à l'autre. Ce qui est normal puisque la texture du LNMO due à sa croissance s'ajoute à celle du LPNMO pour la couche de LPNMO et les deux précédentes s'ajoutent à celle du PNMO pour la croissance du PNMO. De plus, l'interdiffusion du LPNMO peut également augmenter la texture des couches. En regardant le résumé des mesures en bercement du tableau 4.3, il est possible de confirmer que non seulement la texture augmente avec les différentes couches, mais qu'elle est plus grande que dans la bicouche. L'augmentation de la texture est la plus évidente pour le PNMO qui est, dans les deux cas, situé sur le dessus de l'échantillon.

Cartographie de l'espace réciproque

Une cartographie de l'espace réciproque a été effectuée sur la tricouche. La fig. 4.13 représente la cartographie en fonction des paramètres en plan (a_{IP}) et hors plan (a_{OOP}). Le pic le plus intense correspond au substrat et est positionné à $3,905 \text{ \AA}$ selon les deux axes ce qui assure encore une fois un bon alignement. Trois pics correspondant aux trois couches contenues dans l'échantillon sont visibles. Le premier ayant la plus faible dispersion en paramètre en plan et hors plan et situé le plus près du substrat correspond à la couche de LNMO. Il est de plus faible intensité que les deux autres et se situe à des paramètres de $a_{IP}=3,899 \pm 0,006 \text{ \AA}$ et de $a_{OOP}=3,865 \pm 0,003 \text{ \AA}$. Le pic de diffraction situé au milieu correspond à la couche de LPNMO. Il est le plus intense des trois et se situe à des paramètres de $a_{IP}=3,894 \pm 0,006 \text{ \AA}$ et de $a_{OOP}=3,848 \pm 0,003 \text{ \AA}$. Finalement, le dernier pic ayant les paramètres les plus petits, soit $a_{IP}=3,884 \pm 0,006 \text{ \AA}$

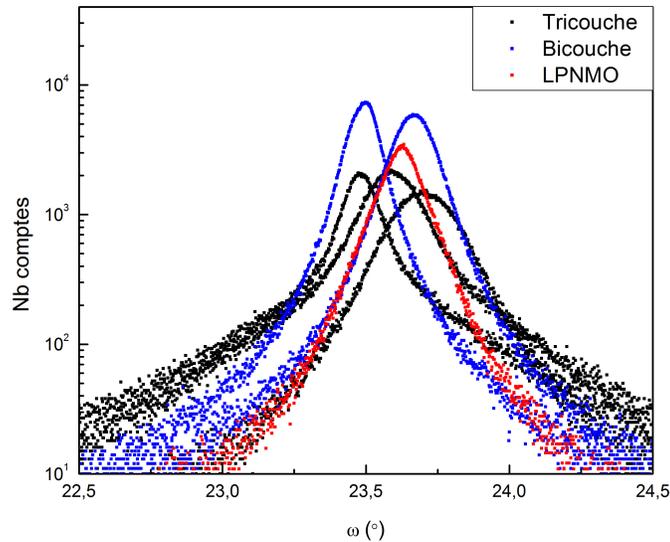


FIGURE 4.12 – **Tricouche de LNMO/LPNMO/PNMO, mesures en bercement** : Mesures de diffraction des rayons X en mode bercement sur la tricouche de LNMO/LPNMO/PNMO déposée à une température de 810 °C et sous 300 mTorr d'O₂, 800 °C et 600 mTorr d'O₂, 800 °C et 800 mTorr d'O₂ respectivement. Les mesures en bercement sur les deux couches de la bicouche ainsi que sur une monocouche de LPNMO sont également représentées. Les conditions de croissance sont les mêmes pour les matériaux correspondants.

et $a_{OP}=3,832 \pm 0,003 \text{ \AA}$, correspond à la couche de PNMO.

Un résumé des paramètres en plan et hors plan ainsi que leur distribution respective sont représentés dans le tableau 4.4 ainsi que ceux obtenus pour une monocouche de LPNMO et la bicouche de LNMO/PNMO. Pour ce qui est du LNMO, il est toujours contraint par le substrat de STO ($a_{IP}=3,899 \text{ \AA}$). Il possède également le même paramètre hors plan dans la tricouche et la bicouche. Par contre, il possède une distribution de paramètres hors plan supérieure dans la tricouche. Il est intéressant de constater qu'il semble y avoir une tendance entre l'épaisseur de la couche de LNMO et la distribution des paramètres hors plan. Pour les mêmes conditions de croissance, la monocouche déposée à l'aide de 18000 pulses de laser possède la plus faible distribution ($0,003 \text{ \AA}$). Elle augmente dans la bicouche où le LNMO est déposé avec 12000 pulses de laser ($0,010 \text{ \AA}$). Finalement, elle est encore plus grande dans la tricouche où le LNMO est déposé avec seulement 8000 pulses de laser ($0,013 \text{ \AA}$). Pour ce qui est du pic de LPNMO, les paramètres en plan et hors plan demeurent pratiquement les mêmes. Les contraintes du substrat semblent avoir commencé à se relaxer. Par contre, les distributions des paramètres en plan et

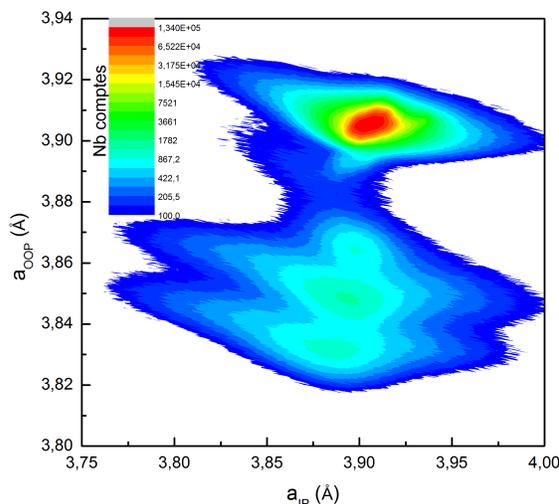


FIGURE 4.13 – **Tricouche de LNMO/LPNMO/PNMO, cartographie de l'espace réciproque** : Cartographie de l'espace réciproque, transformée en fonction des paramètres en plan et hors plan, sur une tricouche de LNMO/LPNMO/PNMO. Les conditions de croissance de chaque couche sont respectivement 810 °C et 300 mTorr d'O₂ pour le LNMO, 800 °C et 600 mTorr d'O₂ pour le LPNMO, 800 °C et 800 mTorr d'O₂ pour le PNMO. Le pic le plus intense et étroit correspond au substrat. Ensuite, en se dirigeant vers les paramètres hors plan plus faibles, les trois pics distincts correspondent dans l'ordre au LNMO, LPNMO et PNMO.

hors plan augmentent. Pour ce qui est du PNMO, le paramètre en plan est supérieur dans la tricouche que dans la bicouche. La couche de PNMO n'a donc pas complètement relaxé les contraintes du substrat. En étirant le paramètre en plan, il est normal que le paramètre hors plan soit plus petit dans la tricouche. La distribution des deux paramètres du PNMO est plus grande. La croissance du LPNMO entre la couche de LNMO et de PNMO n'étant pas optimisée, il est possible qu'elle ne soit pas de très bonne qualité. La croissance du PNMO pourrait donc être très différente dans la tricouche que dans la bicouche.

4.2.2 Mesures d'aimantation

Les propriétés magnétiques de la tricouche de LNMO/LPNMO/PNMO ont été caractérisées à l'aide d'un magnétomètre de type SQUID. Des mesures de l'aimantation en fonction de la température ont été effectuées afin de déterminer les températures de transition des matériaux. Par contre, puisque la croissance ne s'est pas faite dans la phase ordonnée, l'aimantation en fonction du champ magnétique n'a pas été effectuée sur cet

Matériaux		a_{IP} (Å)	FWMH	a_{OOP} (Å)	FWMH	V (Å ³)
Mono	LPNMO	$3,898 \pm 0,006$	0,04	$3,846 \pm 0,003$	0,009	$233,8 \pm 1,3$
Bi	LNMO	$3,899 \pm 0,006$	0,03	$3,862 \pm 0,003$	0,010	$234,8 \pm 1,1$
	PNMO	$3,864 \pm 0,006$	0,04	$3,835 \pm 0,003$	0,011	$229,0 \pm 1,4$
Tri	LNMO	$3,899 \pm 0,006$	0,03	$3,865 \pm 0,003$	0,013	$235,0 \pm 1,2$
	LPNMO	$3,894 \pm 0,006$	0,06	$3,848 \pm 0,003$	0,016	233 ± 2
	PNMO	$3,884 \pm 0,006$	0,07	$3,832 \pm 0,003$	0,014	231 ± 2

TABLEAU 4.4 – Tricouche de LNMO/LPNMO/PNMO : Résumé de la cartographie de l'espace réciproque.

échantillon. L'effet magnétocalorique a quand même été mesuré.

M vs T

Les mesures de l'aimantation en fonction de la température pour la tricouche de LNMO/LPNMO/PNMO sous un champ magnétique de 200 Oe sont représentées à la fig. 4.14. La transition magnétique du LNMO, la plus grande en amplitude, est située à une température d'environ 265 K. La transition magnétique du PNMO est visible autour de 210 K. Ces températures correspondent bien aux valeurs attendues pour chaque matériau. La transition du PNMO possède une amplitude beaucoup plus faible qu'attendue. En effet, la quantité de PNMO étant supérieure à celle du LNMO, cette faible intensité indique une forte présence de la phase désordonnée et une diminution de la phase ordonnée pour le PNMO. De plus, une augmentation à faible température de l'aimantation confirme la présence de phase désordonnée. En regardant attentivement entre les deux grandes transitions magnétiques, une petite augmentation d'aimantation est visible autour de 233 K. Elle provient de la couche de LPNMO. Une faible quantité du LPNMO a crû dans la phase ordonnée. Il est très difficile de faire croître le LPNMO dans la phase ordonnée puisqu'il est nécessaire d'ordonner les terres rares (La, Pr) en plus des métaux de transition (Ni, Mn). D'ailleurs aucune des monocouches de LPNMO possédait une importante transition magnétique. Peut-être que la croissance était trop rapide comme pour le PNMO. Il est possible également que les atomes de terres rares dans le LPNMO s'entourent d'un des deux métaux de transition plus facilement ce qui créerait des zones avec une forte concentration de La et Ni par exemple et d'autres de Pr et Mn. Une telle distribution des concentrations entraîne beaucoup de liens $Ni^{3+}-Ni^{3+}$ et $Mn^{3+}-Mn^{3+}$ qui sont antiferromagnétiques.

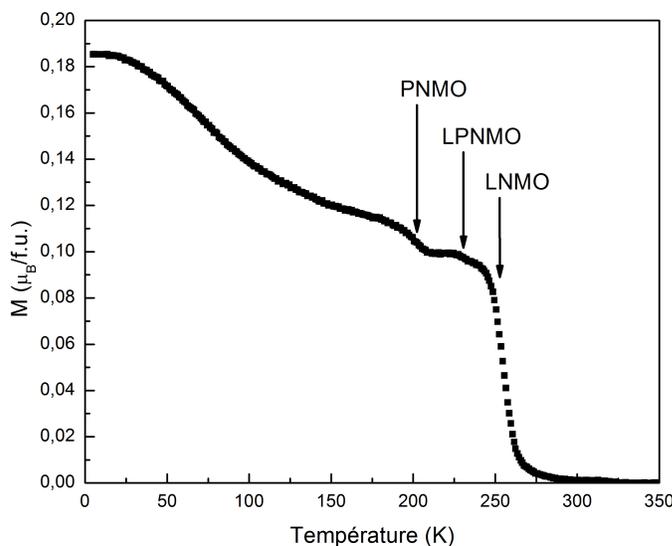


FIGURE 4.14 – **Tricouche LNMO/LPNMO/PNMO, M vs T** : Aimantation en fonction de la température pour la tricouche de LNMO/LPNMO/PNMO sous un champ magnétique de 200 Oe. Les trois transitions correspondantes aux trois matériaux sont visibles à des températures de 265 K, 233 K et 210 K respectivement.

Aimantation rémanente : M_R

Une mesure de l'aimantation rémanente de la tricouche a été effectuée après application d'un champ magnétique de 7 T suivie d'une mesure à champ nul. Ces mesures ont été effectuées à des températures allant de 10 K à 320 K. La fig. 4.15 représente ces mesures en moment magnétique par formule unité. L'aimantation la plus élevée sous un champ de 7 T est de $2,5\mu_B/f.u.$, ce qui est très faible par rapport à l'aimantation à saturation théorique de $5,0\mu_B/f.u.$. L'encadré représente le pourcentage de l'aimantation rémanente sur l'aimantation sous un champ de 7 T. L'aimantation rémanente diminue plus rapidement en pourcentage que l'aimantation à 7 T.

4.2.3 Effet magnétocalorique

L'effet magnétocalorique a été mesuré sur la tricouche de LNMO/LPNMO/PNMO. La variation d'entropie en fonction de la température de 10 K à 320 K pour des intégrations de 0-1 T à 0-7 T est représentée à la fig. 4.16. La transition magnétique dominante est celle du LNMO situé à 260 K. L'amplitude maximale de 1,1 J/(kgK) pour une intégration

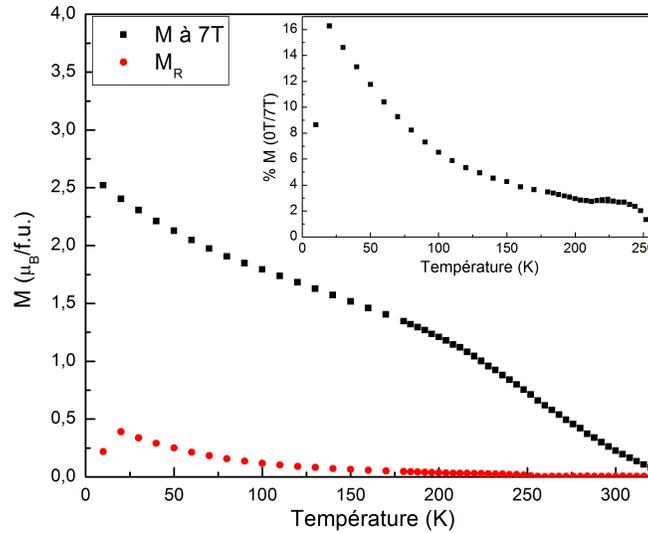


FIGURE 4.15 – **Tricouche de LNMO/LPNMO/PNMO**, M_R : Mesures de l'aimantation sous un champ magnétique de 7 T et l'aimantation rémanente pour la tricouche de LNMO/LPNMO/PNMO. L'encadré représente le pourcentage de l'aimantation rémanente sur l'aimantation à 7 T.

de 0-7 T est plus faible que dans la bicouche. L'encadré représente la variation d'entropie magnétique pour une variation de champ magnétique de 0-1 T autour des transitions magnétiques. Le pic de variation d'entropie relié à la transition du PNMO est visible autour de 210 K. Une petite déformation située entre le pic du LNMO et celui du PNMO à environ 235 K provient fort probablement de la transition du LPNMO. La variation d'entropie ne possède pas la forme en plateau désirée. La croissance des couches de PNMO et de LPNMO n'étant pas bien contrôlée, le magnétisme des couches est beaucoup plus faible et l'effet magnétocalorique est grandement diminué. Il faut un grand contrôle de la croissance des différentes couches afin d'obtenir un effet magnétocalorique en forme de plateau. Le LPNMO se dépose difficilement dans une phase ordonnée. De plus, puisque qu'il est possible d'obtenir un plateau à l'aide de la bicouche de LNMO/PNMO, un autre matériau ayant une température de transition plus basse que celle du PNMO ou plus élevée que celle du LNMO pourrait être utilisé afin d'élargir davantage ce plateau.

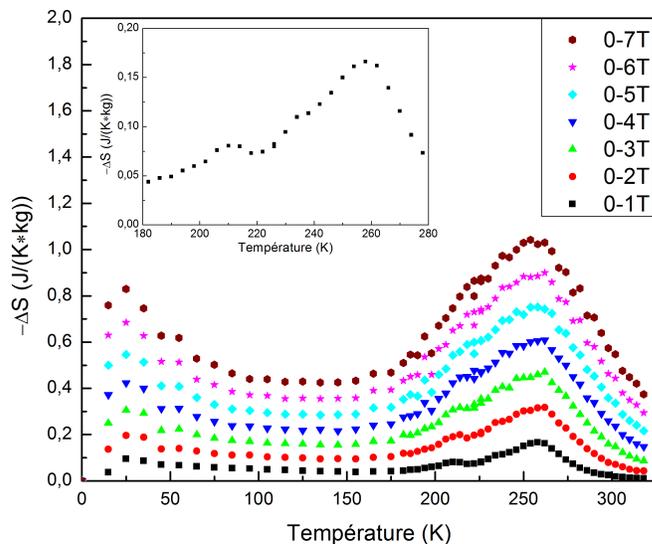


FIGURE 4.16 – **Tricouche de LNMO/LPNMO/PNMO, EMC** : Variations d'entropie pour des températures allant de 10-320 K pour des intégrations en champ magnétique de 0-1 T à 0-7 T sur la tricouche de LNMO/LPNMO/PNMO. L'encadré représente l'effet magnétocalorique pour une intégration de 0-1 T près des transitions magnétiques.

4.3 Résumé des multicouches

Une bicouche de LNMO/PNMO et une tricouche de LNMO/LPNMO/PNMO ont été déposées afin d'élargir en température l'effet magnétocalorique. Dans la bicouche, le PNMO déposé sur la couche de LNMO est parfaitement ordonné contrairement aux monocouches. L'aimantation liée à la couche de PNMO est beaucoup plus grande que dans les monocouches. La transition magnétique de chaque matériau est clairement visible. Le pic de variation d'entropie en fonction de la température a clairement été élargie avec la combinaison d'une couche de LNMO ordonnée et d'une couche de PNMO ordonnée et forme une plateforme sur des températures de 152 K à 298 K. La capacité réfrigérante est plus élevée dans la bicouche que dans la monocouche ordonnée de LNMO. La combinaison des deux matériaux a donc amélioré l'effet magnétocalorique. Les matériaux composites sont un moyen d'augmenter la capacité réfrigérante des matériaux magnétocaloriques.

Pour ce qui est de la tricouche, la couche de LPNMO située entre le LNMO et le PNMO est de mauvaise qualité. Elle nuit à la croissance de la couche de PNMO par la suite. L'aimantation de ces couches est très faible. Il n'y a pas formation d'une plateforme

comme dans la bicouche. Il est important de contrôler la croissance de chacune des couches composants le matériau.

La croissance de multicouches de matériaux magnétocaloriques ouvre la porte à la création de matériaux composites possédants les propriétés du matériau idéal pour le refroidissement magnétique. De plus, la croissance en couches minces de ces matériaux composites ouvrent la porte au refroidissement “on-chip”.

Conclusion

La croissance par ablation laser pulsée de monocouches de LNMO et de PNMO ainsi qu'une bicouche de LNMO/PNMO et une tricouche de LNMO/LPNMO/PNMO a été effectuée sur des substrats de STO(001). La structure cristalline a été caractérisée à l'aide de la diffraction des rayons X. Des mesures de type θ - 2θ et de cartographie de l'espace réciproque ont permis de déterminer la structure cristalline des différents matériaux. La texture des couches a été caractérisée à l'aide de mesures en bercement. Les propriétés magnétiques ont été mesurées à l'aide d'un magnétomètre de type SQUID. Les températures de transition ont été obtenues à l'aide de mesures de l'aimantation en fonction de la température pour de faibles champs magnétiques. L'aimantation à saturation, l'aimantation rémanente et le champ coercitif pour chaque échantillon ont été obtenus à l'aide de mesures de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué. L'aimantation rémanente a été comparée à l'aimantation sous un champ magnétique de 7 T en fonction de la température. Finalement, l'effet magnétocalorique a été caractérisé sur une gamme de températures allant de 10 K à 320 K. Les capacités réfrigérantes ont été calculées et comparées avec la littérature.

Les propriétés des monocouches de LNMO ont été caractérisées en fonction de la température et de la pression d'oxygène dans la chambre d'ablation lors de la croissance. La structure cristalline varie beaucoup en fonction de la pression. Le paramètre hors plan diminue avec la diminution de la pression de 800 mTorr à 200 mTorr. Il augmente rapidement en passant de 200 mTorr à 100 mTorr caractéristique d'une transition cristalline. La texture est très faible pour toutes les couches. La pression d'oxygène lors de la croissance permet de contrôler la proportion de phases ordonnée et désordonnée. Les transitions magnétiques de la phase ordonnée et de la phase désordonnée se situent respectivement autour de 269 K et de 135 K. Les mesures de l'effet magnétocalorique montrent l'importance du contrôle des différentes phases. En effet, la présence de phase

désordonnée entraîne un deuxième pic de variation d'entropie à plus basse température. Lorsque les deux phases sont en proportion similaire, les pics se confondent et forment un plateau allant de 55 K à 298 K à haut champ magnétique. Il n'y a pas de plateau aussi étendu en température dans la littérature faisant de ce matériau un candidat idéal (et unique) pour la réfrigération magnétique. La capacité réfrigérante (234 J/kg) est alors comparable au $\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$. La forme en plateau est un grand avantage lors de l'application au refroidissement magnétique. De plus, il possède un caractère isolant. Il n'y a donc pas apparition de courants de Foucault lors des cycles d'aimantation/désaimantation. Le matériau ne chauffe donc pas et il n'y a pas une force supplémentaire à exercer pour déplacer l'échantillon par rapport à la source du champ magnétique. Combiné avec les faibles hystérésis magnétique et thermique, une fréquence plus élevée pourrait être utilisée lors de la réfrigération magnétique ce qui augmenterait la puissance de refroidissement par rapport au $\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$ et au Gd. Finalement, le LNMO est très stable chimiquement et est beaucoup moins cher (100\$/kg) que le Gd 5000\$/kg. Cela permet d'envisager son utilisation dans des réfrigérateurs de maison (1 kg/réfrigérateur).

Un autre moyen d'augmenter la largeur du pic de variation d'entropie est de combiner des matériaux ayant des transitions magnétiques rapprochées. Les monocouches de PNMO est composées principalement de phases désordonnées. L'effet magnétocalorique y est très faible. Une bicouche de LNMO/PNMO a été produite malgré la piètre qualité des monocouches de PNMO. À notre grande surprise, le PNMO ne comporte que la phase ordonnée dans la bicouche. La croissance du PNMO sur la couche de LNMO est de bien meilleure qualité que dans les monocouches. L'aimantation en fonction de la température montre deux transitions d'amplitude similaire à des températures de 215 K et 270 K correspondant au PNMO et au LNMO. La variation d'entropie à haut champ magnétique forme un plateau à une valeur de 1,7J/(kgK) qui s'étend de 152 K à 298 K. Ceci lui confère une capacité réfrigérante plus élevée que les monocouches qui constituent la bicouche. Elle est légèrement plus faible que l'échantillon à 600 mTorr.

Une tricouche de LNMO/LPNMO/PNMO a également été étudiée. Malheureusement, malgré une bonne structure du point de vue de la diffraction des rayons X, le LPNMO ne possède pas les propriétés magnétiques désirées vraisemblablement à cause du désordre accru imposé par la présence de deux terres rares (La et Pr) se positionnant aléatoirement dans la structure et pouvant entraîner les métaux de transition 3d (Ni et Mn). De plus, la

croissance du PNMO sur le LPNMO fait réapparaître la phase désordonnée du PNMO.

Les isolants ferromagnétiques comme le LNMO et le PNMO sont des matériaux très prometteurs pour la réfrigération magnétique. Leur caractère isolant ne limite pas la fréquence d'utilisation, par les courants de Foucault, lors de leur utilisation dans des prototypes de réfrigérateur magnétique. Nous démontrons ici qu'un choix approprié de conditions de croissance et/ou leur intégration dans des structures composites, les transforment en des matériaux très prometteurs pour la réfrigération magnétique. Une caractérisation de la puissance de refroidissement en fonction de la fréquence des cycles thermodynamiques à l'intérieur de ces prototypes d'échantillons de LNMO permettrait de comparer les fréquences maximales d'un isolant par rapport à celle d'un métal ainsi que leur puissance de refroidissement.

Annexe A

Mesures d'aimantation

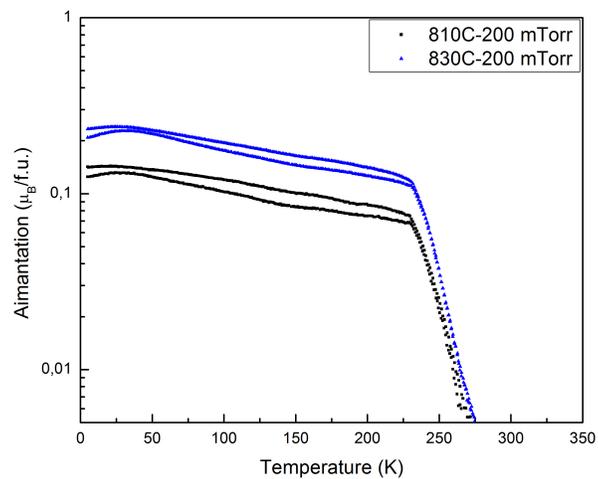


FIGURE A.1 – LNMO à 200 mTorr, M vs T : Mesures d'aimantation en fonction de la température de 5 K à 350 K pour des monocouches de LNMO déposées à des températures de 810 °C et 830 °C sous des pressions d'oxygène de 200 mTorr. Seule la phase ordonnée est présente. La température de transition est légèrement augmentée en augmentant la température.

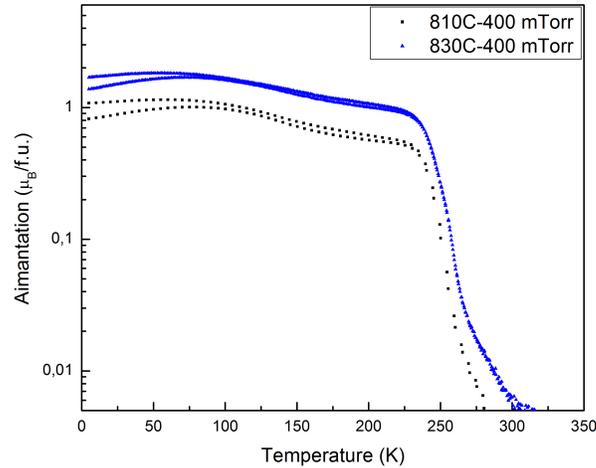


FIGURE A.2 – **LNMO à 400 mTorr, M vs T** : Mesures d'aimantation en fonction de la température de 5 K à 350 K pour des monocouches de LNMO déposées à des températures de 810 °C et 830 °C sous des pressions d'oxygène de 400 mTorr. Les phases ordonnée et désordonnée sont présentes. La température de transition est légèrement augmentée et la proportion de phase désordonnée diminue en augmentant la température.

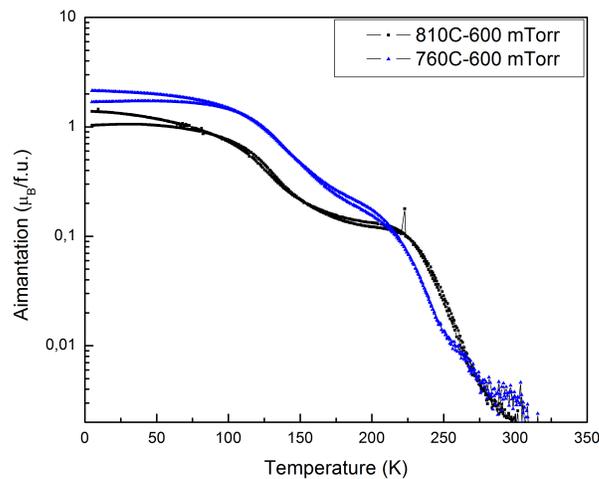


FIGURE A.3 – **LNMO à 600 mTorr, M vs T** : Mesures d'aimantation en fonction de la température de 5 K à 350 K pour des monocouches de LNMO déposées à des températures de 760 °C et 810 °C sous des pressions d'oxygène de 600 mTorr. Les phases ordonnée et désordonnée sont en proportions similaires. La température de transition diminue ainsi que la proportion de phase ordonnée en abaissant la température de croissance.

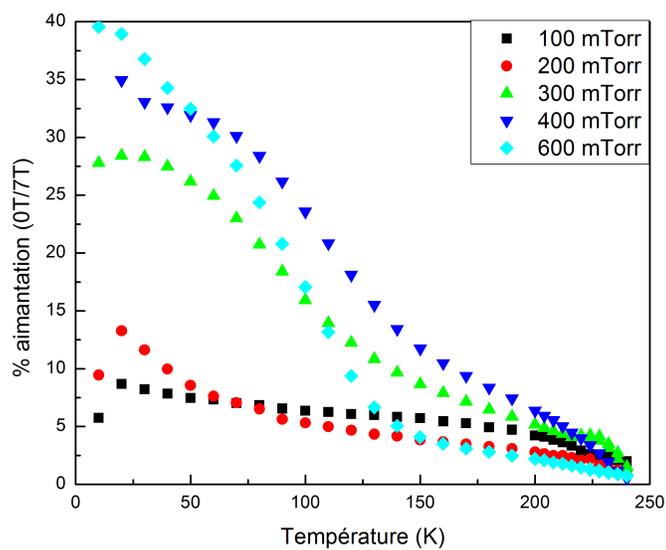


FIGURE A.4 – LNMO à 810 °C, désaimantation vs T : Rapport de l'aimantation rémanente sur l'aimantation à 7 T pour des températures allant de 10 K à 240 K pour les monouches de LNMO déposées sous une température de 810 °C et des pressions de 100, 200, 300, 400 et 600 mTorr d'oxygène.

Annexe B

Effet magnétocalorique

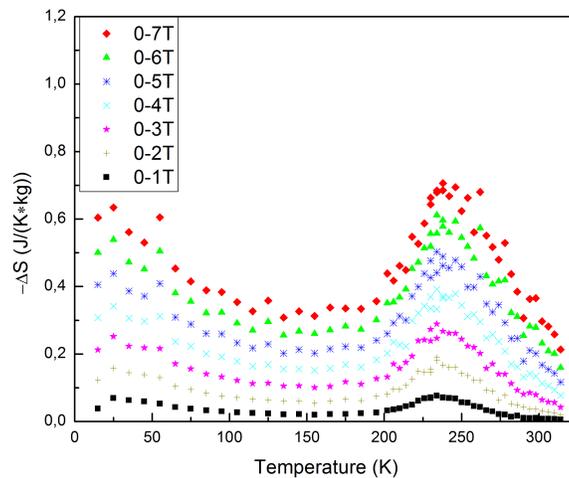


FIGURE B.1 – LNMO à 810 °C et 100 mTorr, EMC : Variations d'entropie pour des variations de champ magnétique de 0-1 T à 0-7 T pour une monocouche de LNMO déposée sous une température de 810 °C et une pression de 100 mTorr d'oxygène. Le maximum de variation d'entropie se trouve à 234 K pour une variation de champ de 0-1 T et à 243 K pour une variation de 0-7 T. Les variations rapides d'entropie à basse température sont des artefacts du système de mesure. La remontée de l'entropie par contre correspond possiblement à la phase désordonnée.

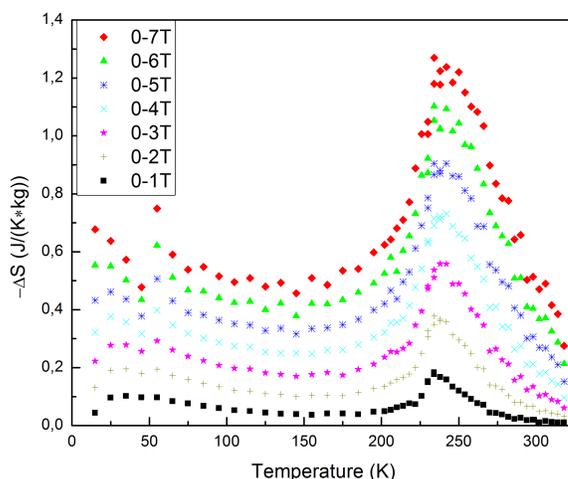


FIGURE B.2 – LNMO à 810 °C et 200 mTorr, EMC : Variations d'entropie pour des variations de champ magnétique de 0-1 T à 0-7 T pour une monocouche de LNMO déposée sous une température de 810 °C et une pression de 200 mTorr d'oxygène. Le maximum de variation d'entropie se trouve à 234 K pour une variation de champ de 0-1 T et à 244 K pour une variation de 0-7 T. Les variations d'entropie à basse température sont des artefacts du système de mesure. La petite remontée à basse température est liée à la phase désordonnée.

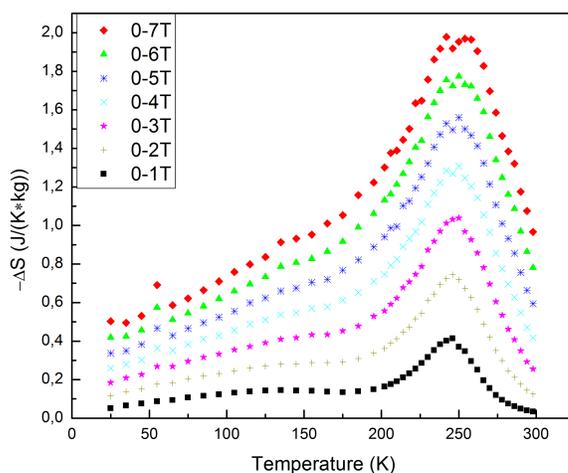


FIGURE B.3 – LNMO à 810 °C et 400 mTorr, EMC : Variations d'entropie pour des variations de champ magnétique de 0-1 T à 0-7 T pour une monocouche de LNMO déposée sous une température de 810 °C et une pression de 400 mTorr d'oxygène. Le maximum de variation d'entropie se trouve à 245 K pour une variation de champ de 0-1 T et à 252 K pour une variation de 0-7 T. Les variations d'entropie à basse température sont des artefacts du système de mesure. La phase désordonnée est présente et possède un pic à 135 K.

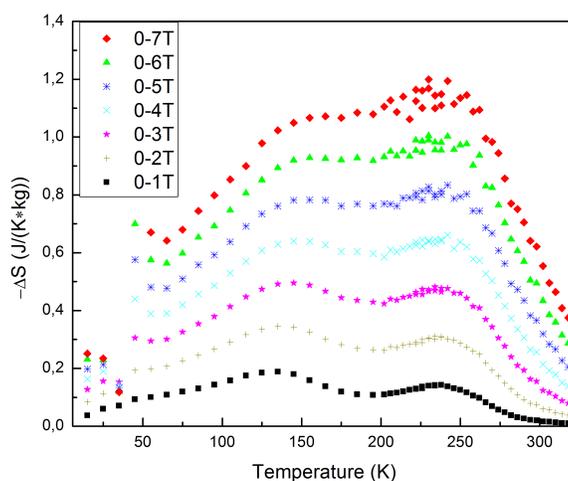


FIGURE B.4 – **LNMO à 810 °C et 600 mTorr, EMC** : Variations d'entropie pour une variation de champ magnétique de 0-1 T à 0-7 T pour une monocouche de LNMO déposée sous une température de 810 °C et une pression de 600 mTorr d'oxygène. La variation maximale d'entropie correspondant à la phase ordonnée se trouve à 238 K et ne varie pas avec l'augmentation du champ magnétique. La position du pic de la phase désordonnée varie de 135 K à 160 K avec l'augmentation du champ de 1 T à 7 T. La variation rapide de l'entropie à basse température est un artefact du système de mesure.

Bibliographie

- [1] A H Cooke. The Establishment of the Absolute Scale of Temperature below 1K. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 62(5) :269, 1949.
- [2] Mohamed Balli. *Étude structurale et magnétique en vue de la mise en oeuvre de nouveaux matériaux à effet magnétocalorique géant*. Physique des matériaux, Université Joseph Fourier - Grenoble I, Décembre 2007.
- [3] V.K. Pecharsky and K.A. Gschneidner Jr. Giant magnetocaloric effect in $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$. *Physical Review Letters*, 78(23) :4494–4497, 1997. cited By (since 1996)1671.
- [4] Manh-Huong Phan and Seong-Cho Yu. Review of the magnetocaloric effect in manganese materials . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 308(2) :325 – 340, 2007.
- [5] C. Zimm, A. Jastrab, A. Sternberg, V. Pecharsky, K. Gschneidner Jr., M. Osborne, and I. Anderson. Description and Performance of a Near-Room Temperature Magnetic Refrigerator. *Advances in Cryogenic Engineering*, 43 :1759–1766, 1998.
- [6] A.-M. Tremblay. *Physique statistique PHQ 340*. Note de cours, automne 2009.
- [7] C. Aprea, A. Greco, and A. Maiorino. A numerical analysis of an active magnetic regenerative refrigerant system with a multi-layer regenerator. *Energy Conversion and Management*, 52(1) :97 – 107, 2011.
- [8] M. Balli, O. Sari, L. Zamni, C. Mahmed, and J. Forchelet. Implementation of $\text{La}(\text{Fe}, \text{Co})_{13-x}\text{Si}_x$ materials in magnetic refrigerators : Practical aspects . *Materials Science and Engineering : B*, 177(8) :629 – 634, 2012.
- [9] M. Balli, C. Mahmed, P. Bonhote, and O. Sari. On the Magnetic Forces in Magnetic Cooling Machines : Numerical Calculations and Experimental Investigations. *Magnetics, IEEE Transactions on*, 47(10) :3383–3386, Oct 2011.

- [10] A. Gschneidner Jr., V.K. Pecharsky, and A.O. Tsokol. Recent developments in magnetocaloric materials. *Reports on Progress in Physics*, 68(6) :1479–1539, 2005. cited By (since 1996)1016.
- [11] V.K. Pecharsky and K.A. Gschneidner Jr. Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 200(1) :44–56, 1999. cited By (since 1996)556.
- [12] S. Yu. Dan’kov, A. M. Tishin, V. K. Pecharsky, and K. A. Gschneidner. Magnetic phase transitions and the magnetothermal properties of gadolinium. *Phys. Rev. B*, 57 :3478–3490, Feb 1998.
- [13] V. Provenzano, A.J. Shapiro, and R.D. Shull. Reduction of hysteresis losses in the magnetic refrigerant $\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$ by the addition of iron. *Nature*, 429(6994) :853–857, 2004. cited By (since 1996)372.
- [14] L. Ranno, A. Llobet, R. Tiron, and E. Favre-Nicolin. Strain-induced magnetic anisotropy in epitaxial manganite films. *Applied Surface Science*, 188(1-2) :170–175, 2002. cited By (since 1996)50.
- [15] F. Moussa, M. Hennion, J. Rodriguez-Carvajal, H. Moudden, L. Pinsard, and A. Revcolevschi. Spin waves in the antiferromagnet perovskite LaMnO_3 : A neutron-scattering study. *Phys. Rev. B*, 54 :15149–15155, Dec 1996.
- [16] J. B. Philipp, P. Majewski, L. Alff, A. Erb, R. Gross, T. Graf, M. S. Brandt, J. Simon, T. Walther, W. Mader, D. Topwal, and D. D. Sarma. Structural and doping effects in the half-metallic double perovskite A_2CrWO_6 ($\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{and Ca}$). *Phys. Rev. B*, 68 :144431, Oct 2003.
- [17] Patrick Fournier. *Physique de l’état solide PHQ 340*. Note de cours, hiver 2014.
- [18] M.P. Singh, K.D. Truong, P. Fournier, P. Rauwel, E. Rauwel, L.P. Carignan, and D. Ménard. A radical approach to promote multiferroic coupling in double perovskites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321(11) :1743 – 1747, 2009. Selected papers from the Symposium F Multiferroics and Magnetoelectrics Materials of the E-MRS Conference.
- [19] M.P. Singh, K.D. Truong, and P. Fournier. Magnetodielectric effect in double perovskite $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ thin films. *Applied Physics Letters*, 91(4), 2007. cited By (since 1996)35.
- [20] J. B. Goodenough. *Magnetism and chemical bond*. Interscience publishers, 1963. Fonds Lerch.

- [21] M. P. Singh, K. D. Truong, S. Jandl, and P. Fournier. Multiferroic double perovskites : Opportunities, Issues and Challenges. arXiv :0912.3292.
- [22] R.J. Booth, R. Fillman, H. Whitaker, Abanti Nag, R.M. Tiwari, K.V. Ramanujachary, J. Gopalakrishnan, and S.E. Lofland. An investigation of structural, magnetic and dielectric properties of R_2NiMnO_6 (R=rare earth, Y). *Materials Research Bulletin*, 44(7) :1559 – 1564, 2009.
- [23] Deepak Kumar and Davinder Kaur. Structural and magnetic properties of La_2NiMnO_6 thin films on $LaAlO_3$ substrate with varying thickness. *Journal of Alloys and Compounds*, 554(0) :277 – 283, 2013.
- [24] H. Guo, J. Burgess, S. Street, A. Gupta, T. G. Calvarese, and M. A. Subramanian. Growth of epitaxial thin films of the ordered double perovskite La_2NiMnO_6 on different substrates. *Applied Physics Letters*, 89(2) :-, 2006.
- [25] M. Hashisaka, D. Kan, A. Masuno, M. Takano, Y. Shimakawa, T. Terashima, and K. Mibu. Epitaxial growth of ferromagnetic La_2NiMnO_6 with ordered double-perovskite structure. *Applied Physics Letters*, 89(3) :-, 2006.
- [26] N.S. Rogado, J. Li, A.W. Sleight, and M.A. Subramanian. Magnetocapacitance and magnetoresistance near room temperature in a ferromagnetic semiconductor : La_2NiMnO_6 . *Advanced Materials*, 17(18) :2225–2227, 2005. cited By (since 1996)192.
- [27] R.I. Dass, J.-Q. Yan, and J.B. Goodenough. Oxygen stoichiometry, ferromagnetism, and transport properties of $La_{2-x}NiMnO_{6+\delta}$. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 68(6) :644151–6441512, 2003. cited By (since 1996)102.
- [28] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner. Magnetocaloric effect from indirect measurements : Magnetization and heat capacity. *Journal of Applied Physics*, 86(1) :565–575, 1999.
- [29] A. O. Pecharsky, K. A. Gschneidner, and V. K. Pecharsky. The giant magnetocaloric effect of optimally prepared $Gd_5Si_2Ge_2$. *Journal of Applied Physics*, 93(8) :4722–4728, 2003.
- [30] M. Balli, P. Fournier, S. Jandl, and M.M. Gospodinov. A study of the phase transition and magnetocaloric effect in multiferroic La_2MnNiO_6 single crystals. *Journal of Applied Physics*, 115(17), 2014. cited By (since 1996)1.
- [31] O. Tegus, L.-H. Bao, and L. Song. Phase transitions and magnetocaloric effects in intermetallic compounds $MnFeX$ (X=P, As, Si, Ge). *Chinese Physics B*, 22(3), 2013. cited By (since 1996)1.

- [32] W. Prellier, A. Biswas, M. Rajeswari, T. Venkatesan, and R.L. Greene. Effect of substrate-induced strain on the charge-ordering transition in $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ thin films. *Applied Physics Letters*, 75(3) :397–399, 1999. cited By (since 1996)87.