



HAL
open science

Effets de valence dans les composés base manganèse isotypes de HfFe_6Ge_6 ou ses variantes : Matériaux magnéto­réfrigérants

Hilaire Ihou-Mouko

► **To cite this version:**

Hilaire Ihou-Mouko. Effets de valence dans les composés base manganèse isotypes de HfFe_6Ge_6 ou ses variantes : Matériaux magnéto­réfrigérants. Autre [cond-mat.other]. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 2006. Français. NNT : 2006NAN10151 . tel-01754295

HAL Id: tel-01754295

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01754295>

Submitted on 30 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



U.F.R.: STMP

Ecole Doctorale : EMMA

G.F.D.: Physique et Chimie de la Matière Condensée

Thèse
présentée pour l'obtention du titre de
Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy I
en Physique et Chimie de la Matière Condensée

Par
Hilaire IHOU-MOUKO

**Effets de valence dans les composés base manganèse isotopes de
HfFe₆Ge₆ ou ses variantes. Matériaux magnétofrigorants**

.....
Soutenue publiquement le 03 Novembre 2006

Jury

| | | |
|--------------------|--|--|
| Président | M. Michel FRANCOIS | Professeur, U.H.P. -NancyI |
| Rapporteurs | M. Claude GODART M. Olivier ISNARD | Directeur de Recherche au C.N.R.S, ISCSA Professeur, Université Joseph Fourier, Grenoble I |
| Examineurs | M. Bertrand LENOIR M. Bernard MALAMAN M. Thomas MAZET | Maître de Conférences, Ecole de Mines de Nancy Professeur, U.H.P. -Nancy I Maître de Conférences, U.H.P.-NancyI |

A Narelle mon épouse

A Matthieu mon fils

A mes parents

Avant propos

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été effectués au sein du groupe « Composés Métalliques Oxydes » du Laboratoire de Chimie du Solide Minéral (UMR 7555) dirigé par Monsieur Bernard Malaman, Professeur à l'Université Henri Poincaré-NancyI, à qui je témoigne toute ma gratitude pour m'avoir accueilli dans son équipe mais également soutenu au cours de ces trois années.

Ces travaux de thèse ont été dirigé par M. Thomas Mazet, Maître de Conférences à l'Université Henri Poincaré-NancyI, que je ne saurais trop remercier, pour m'avoir supporté au cours de ces trois années de thèse, dans les bons moments, mais aussi lors des périodes moins roses... Ses qualités humaines et scientifiques ont grandement contribué à l'aboutissement de ce travail.

Je suis très sensible à l'honneur que m'a fait M. Michel François, Professeur à l'Université Henri Poincaré-NancyI, d'avoir accepté de présider ce jury.

Je tiens également à remercier très vivement M. aude Godart, Directeur de Recherche au CNRS et M. Olivier Isnard, Professeur à l'Université Joseph Fourier-Grenoble I, pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail de thèse, et pour y avoir apporté de pertinentes remarques.

J'adresse aussi mes sincères remerciements à M. Bertrand Lenoir, Maître de Conférences à l'Ecole de Mines de Nancy pour avoir bien voulu faire partie de ce jury.

Mes sincères remerciements vont également à Messieurs :

Jean François Marêché, Chargé de Recherche au C.N.R.S., pour sa sympathie et les nombreuses heures de travail qu'il m'a consacré l'usinage des creusets en molybdène ainsi qu'au montage des échantillons sur le porte échantillon lors de l'étude de magnéto-résistance et de résistivité.

Jean Paul Moulin, pour sa générosité qui lui également a usiné les creusets en molybdène, sans oublier Jean Georges Mussot et Dominique Mulot de l'atelier de physique qui ont réalisé quelques pièces en cuivre indispensable au bon fonctionnement du système de soudure de la boîte à gants.

André Clerc qui nous a aidé lors de l'installation de la boîte à gants et François Mouginet du Laboratoire de Physique des Matériaux pour la scie en fils de diamant.

Je tiens aussi à exprimer mes sincères remerciements à Mes dames :

Anne Vernière, Maître de Conférence à l'Université Henri Poincaré, pour sa gentillesse, les encouragements et l'énorme soutien qu'elle m'a apporté durant ces trois années de thèse.

Christine Bellouard, Maître de Conférence à l'Université Henri Poincaré, pour le soutien généreux qu'elle a apporté lors des mesures magnétiques au service commun de magnétisme sur l'ancien PPMS et sur le nouveau PPMS.

Cécile Janot, Maître de Conférence à l'Université Henri Poincaré, également pour sa gentillesse et son amicale compagnie.

Je ne saurais oublier Monsieur Gerard Venturini Directeur de Recherche au C.N.R.S., qui m'a fait profiter de ses connaissances et de son expérience, notamment pour la synthèse des matériaux intermétalliques ainsi que pour la cristallographie.

Je tiens également à remercier très vivement Monsieur Bernard Dupré Chargé de Recherche au C.N.R.S., pour sa générosité et l'énorme soutien qu'il m'a apporté durant ces trois années de thèse.

Ce travail a nécessité la réalisation d'un grand nombre d'expériences de diffraction des neutrons à l'Institut Laue Langevin de Grenoble, sauf pour un cas au Laboratoire Léon Brillouin. Je tiens donc à remercier les personnes ayant contribué à leur bon déroulement. Je pense particulièrement à Bachir Ouladdiaf, à Alain Daramsy et Gilles André pour leur aide indispensable et leur grande disponibilité.

Expression de ma sympathie s'étend également à tous les camarades de Laboratoire, chercheurs, secrétaires, et techniciens pour le chaleureux soutien qu'ils m'ont constamment témoigné. Mes vifs remerciements vont en particuliers vers Mes dames Fabienne Rocher, Claire Herold et Messieurs Jean Paul Emeraud, Johan Ravaux, Lionel Aranda et Alain Kohler.

Je tiens également à remercier les thésards du Laboratoire : les anciens (Vincent, Christophe, Sandra, Sébastien, Sylvain, Anne, Anne-Sophie, Aurélie, Xavier et les nouveaux (Nicolas, Caroline, Edwige, Florimonde, Laurent), et particulièrement au jeune Quentin Reccour à qui j'ai transmis le témoin et que je souhaite bonne « fin de thèse ».

| | |
|---|-----------|
| Introduction générale | 1 |
| | |
| Chapitre I : Données bibliographiques sur les phases base manganèse isotypes de HfFe₆Ge₆ et ses variantes | 7 |
| I.1 Cristallochimie des phases RMn ₆ X ₆ (X= Ge ou Sn) | 7 |
| I.1.1 La structure type CoSn B35 | 7 |
| I.1.2 Cristallochimie et liaisons chimiques des composés RMn ₆ X ₆ (X= Ge ou Sn) isotypes de HfFe ₆ Ge ₆ | 9 |
| I.1.3 Les variantes ordonnées ou désordonnées | 11 |
| I.1.3.a Le type structural YCo ₆ Ge ₆ | 11 |
| I.1.3.b Le type structural SmMn ₆ Sn ₆ | 11 |
| I.1.3.c Les surstructures | 13 |
| I.2 Cristallochimie des phases RMn ₆ X _{6-x} X' _x (X= Ge ou Sn ; X'= Ga ou In) | 13 |
| I.3 Propriétés magnétiques des phases RMn ₆ X ₆ et RMn ₆ X _{6-x} X' _x | 17 |
| I.3.1 Propriétés magnétiques des composés RMn ₆ X ₆ et RMn ₆ X _{6-x} X' _x (X= Ge et Sn ; X'= Ga ou In) à éléments R non magnétique | 17 |
| I.3.1.1 Les stannures RMn ₆ Sn ₆ , RMn ₆ Sn _{6-x} Ga _x et RMn ₆ Sn _{6-x} In _x | 17 |
| I.3.1.1.a Les composés ternaires RMn ₆ Sn ₆ | 17 |
| I.3.1.1.b Les composés pseudo-ternaires RMn ₆ Sn _{6-x} Ga _x et RMn ₆ Sn _{6-x} In _x | 19 |
| I.3.1.2 Les germaniures RMn ₆ Ge ₆ et RMn ₆ Ge _{6-x} Ga _x | 21 |
| I.3.1.2.a Les composés ternaires RMn ₆ Ge ₆ | 21 |
| I.3.1.2.b Les composés pseudo-ternaires RMn ₆ Ge _{6-x} Ga _x | 21 |
| I.3.2. Propriétés magnétiques des composés RMn ₆ X ₆ (X= Ge ou Sn) et RMn ₆ X _{6-x} X' _x (X'= Ga ou In) à élément R magnétique | 23 |
| Références bibliographiques | 25 |
| | |
| Chapitre II : Etude des stannures de manganèse RMn₆Sn₆ et RMn₆Sn_{6-x}X'_x (X'= Ga ou In) à R non magnétique | 27 |
| II.1 Introduction | 27 |
| II.2 Les phases RMn ₆ Sn ₆ et RMn ₆ Sn _{6-x} X' _x (X'= Ga ou In) à CEV élevée | 31 |
| II.2.1 La série ZrMn ₆ Sn _{6-x} Ga _x (0,55 ≤ x ≤ 0,81) | 31 |
| II.2.1.1 Synthèse et cristallochimie | 31 |

| | |
|---|-----------|
| II.2.1.2 Propriétés magnétiques macroscopiques | 33 |
| II.2.1.3 Les arrangements magnétiques des composés $ZrMn_6Sn_{6-x}Ga_x$ ($0,55 \leq x \leq 0,77$) | 35 |
| II.2.1.3.a Introduction : les structures de type fan | 35 |
| II.2.1.3.b Etude par diffraction des neutrons | 37 |
| II.2.1.4 Propriétés résistives et magnétorésistives ($0,63 \leq x \leq 0,79$) | 45 |
| II.2.2 La série $ZrMn_6Sn_{6-x}In_x$ ($0,20 \leq x \leq 0,80$) | 47 |
| II.2.2.1 Synthèse et cristallographie | 47 |
| II.2.2.2 Mesures magnétiques macroscopiques et diffraction des neutrons | 49 |
| II.3 Les composés RMn_6Sn_6 et $RMn_6Sn_{6-x}X'_x$ ($X' = Ga$ ou In) à faible CEV | 53 |
| II.3.1 Synthèses | 53 |
| II.3.2 Le nouveau composé $LiMn_6Sn_6$ | 55 |
| II.3.2.1 Diffraction des rayons X | 55 |
| II.3.2.2 Mesures magnétiques macroscopiques et diffraction des neutrons | 55 |
| II.3.2.3. Spectroscopie Mössbauer ^{119}Sn du composé $LiMn_6Sn_6$ | 57 |
| II.3.3 Les composés $LiMn_6Sn_{6-x}In_x$ ($x = 0,50$ et $1,00$) | 63 |
| II.3.4 Les solutions solides $MgMn_6Sn_{6-x}Ga_x$ et $MgMn_6Sn_{6-x}In_x$ | 65 |
| II.3.4.1 Cristallographie | 65 |
| II.3.4.2 Propriétés magnétiques macroscopiques | 67 |
| II.3.4.3 Etude par diffraction de neutrons des composés $MgMn_6Sn_{6-x}Ga_x$ ($x = 0,50 ; 0,96 ; 1,35$) | 69 |
| II.3.5 Les solutions solides $YbMn_6Sn_{6-x}Ga_x$ et $YbMn_6Sn_{6-x}In_x$ | 71 |
| II.3.5.1 Propriétés structurales | 71 |
| II.3.5.2 Propriétés magnétiques macroscopiques | 73 |
| II.3.5.2.a La série $YbMn_6Sn_{6-x}Ga_x$ ($x = 0,50 ; 1,00 ; 1,50$) | 73 |
| II.3.5.2.b La série $YbMn_6Sn_{6-x}In_x$ ($x = 0,45 ; 0,80 ; 1,00 ; 1,20$) | 73 |
| II.3.5.3 Etude par diffraction des neutrons des composés $YbMn_6Sn_{6-x}In_x$ | 77 |
| II.3.5.3.a Le composé faiblement substitué : $YbMn_6Sn_{5,55}In_{0,45}$ | 77 |
| II.3.5.3.b Les composés fortement substitué ($x = 0,80 ; 1,00 ; 1,20$) | 79 |
| II.3.5.4 Propriétés résistives et magnétorésistives de $YbMn_6Sn_5In_1$ | 79 |
| II.4 Bilan | 81 |
| Références bibliographiques | 83 |

| | |
|--|-----------|
| Chapitre III : Etude des germaniures de manganèse RMn_6Ge_6 et $RMn_6Ge_{6-x}Ga_x$ à R non magnétique | 85 |
| III.1 Introduction | 85 |

| | |
|--|------------|
| III.2 Les composés RMn_6Ge_6 et $\text{RMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$ basse CEV | 87 |
| III.2.1 Le nouveau ternaire MgMn_6Ge_6 et la solution solide $\text{MgMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$ | 87 |
| III.2.1.1 Synthèse et cristallographie | 87 |
| III.2.1.2 Propriétés magnétiques macroscopiques de MgMn_6Ge_6 et $\text{MgMn}_6\text{Ge}_{5,5}\text{Ga}_{0,5}$ | 89 |
| III.2.1.3 Etude par diffraction des neutrons de MgMn_6Ge_6 | 91 |
| III.3 Les composés RMn_6Ge_6 et $\text{RMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$ à CEV élevée | 95 |
| III.3.1 Le nouveau composé HfMn_6Ge_6 | 95 |
| III.3.1.1 Synthèse et structure cristalline | 95 |
| III.3.1.2 Mesures magnétiques macroscopiques et diffraction des neutrons | 95 |
| III.3.1.3 Mesure électrique | 97 |
| III.3.2 Les séries $\text{HfMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$ et $\text{ZrMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$ | 99 |
| III.3.2.1 Synthèse et cristallographie | 99 |
| III.3.2.2 Mesures magnétiques macroscopiques et diffraction de neutrons | 99 |
| III.4 Bilan | 101 |
| Références bibliographiques | 103 |
| | |
| Chapitre IV : Etude de la solution solide $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 6$) | 105 |
| IV.1 Introduction | 105 |
| IV.2 Etude expérimentale des composés $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ ($0 < x < 6$) | 107 |
| IV.2.1 Méthodes de synthèse | 107 |
| IV.2.2 Cristallographie | 109 |
| IV.2.3 Propriétés magnétiques macroscopiques | 113 |
| IV.2.4 Structures magnétiques | 117 |
| IV.2.4.a Le composé $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{5,6}\text{Sn}_{0,4}$ | 117 |
| IV.2.4.b Le composé $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{2,2}\text{Sn}_{3,8}$ | 119 |
| IV.2.4.c Le composé $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,8}\text{Sn}_{4,2}$ | 121 |
| IV.2.5 Propriétés résistives et magnétorésistives de $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,8}\text{Sn}_{4,2}$ | 123 |
| IV.3 Bilan | 125 |
| Références bibliographiques | 129 |
| | |
| Chapitre V : L'effet magnétocalorique et les matériaux magnétofrigorifères | 131 |
| V.1 Introduction | 131 |
| V.1.1 Historique | 131 |
| V.1.2 L'effet magnétocalorique | 132 |
| V.1.3 Approche thermodynamique | 133 |

| | |
|---|------------|
| V.1.3.a Relation entre ΔS_M et l'aimantation M | 134 |
| V.1.3.b Relation entre ΔS_M , ΔT_d et la chaleur spécifique C_P | 135 |
| V.1.4 Principe de la réfrigération magnétique | 136 |
| V.1.5 Les matériaux magnéto­réfrigérants | 138 |
| V.2 Propriétés magnéto­caloriques de quelques composés $RMn_6X_{6-x}X'_x$ | 139 |
| V.2.1 Les transitions paramagnétique – ferromagnétique | 141 |
| V.2.2 Les transitions ferromagnétique – antiferromagnétique | 141 |
| V.3 Etude des propriétés magnétiques et magnéto­caloriques de Mn_3Sn_2 | 143 |
| V.3.1 Données bibliographiques | 143 |
| V.3.2 Synthèse et diffraction des rayons X | 145 |
| V.3.3 Propriétés magnétiques | 147 |
| V.3.4 Propriétés magnéto­caloriques | 149 |
| V.3.5 Mn_3Sn_2 : un matériau à bas coût pour la réfrigération magnétique | 151 |
| V.4 La solution solide $Mn_3Sn_{2-x}Ga_x$ ($0,1 \leq x \leq 0,5$) | 153 |
| V.5 La nouvelle phase Mn_4Ga_2Sn | 155 |
| V.5.1 Cristallochimie | 157 |
| V.5.2 Propriétés magnétiques et magnéto­caloriques de Mn_4Ga_2Sn | 161 |
| Références bibliographiques | 162 |

Conclusion générale **165**

Annexe : Méthodes expérimentales et traitement des données **169**

| | |
|--|-----|
| A.1 Synthèse des échantillons polycristallins | 169 |
| A.1.1 Synthèse en ampoule de silice (protocole A) | 169 |
| A.1.2 Synthèse en creuset scellé de Mo (Protocole B) | 171 |
| A.2 Synthèse de monocristaux ($YbMn_6Ge_{6-x}Sn_x$, $ZrMn_6Sn_{6-x}Ga_x$) | 173 |
| A.3 Méthodes de caractérisation | 176 |
| A.3.1 La diffraction des rayons X par une poudre | 176 |
| A.3.2 Analyse à la microsonde électronique | 176 |
| A.3.3 La diffraction des rayons X sur monocristal | 177 |
| A.3.4 Mesures magnétiques macroscopiques | 179 |
| A.3.4.1 Magnéto-susceptomètre DSM8 (Manics) | 179 |
| A.3.4.2 PPMS-9 (Quantum Design) | 181 |
| A.3.5 Calcul de la variation de l'entropie magnétique ΔS_M | 182 |
| A.3.6 Mesures électriques | 182 |
| A.3.7 Diffraction de neutrons par une poudre et structures magnétiques | 185 |

| | |
|------------------------------------|------------|
| A.3.7.1 Généralités | 185 |
| A.3.7.2 Mesures | 186 |
| A.3.7.3 Traitement des données | 187 |
| Références bibliographiques | 189 |

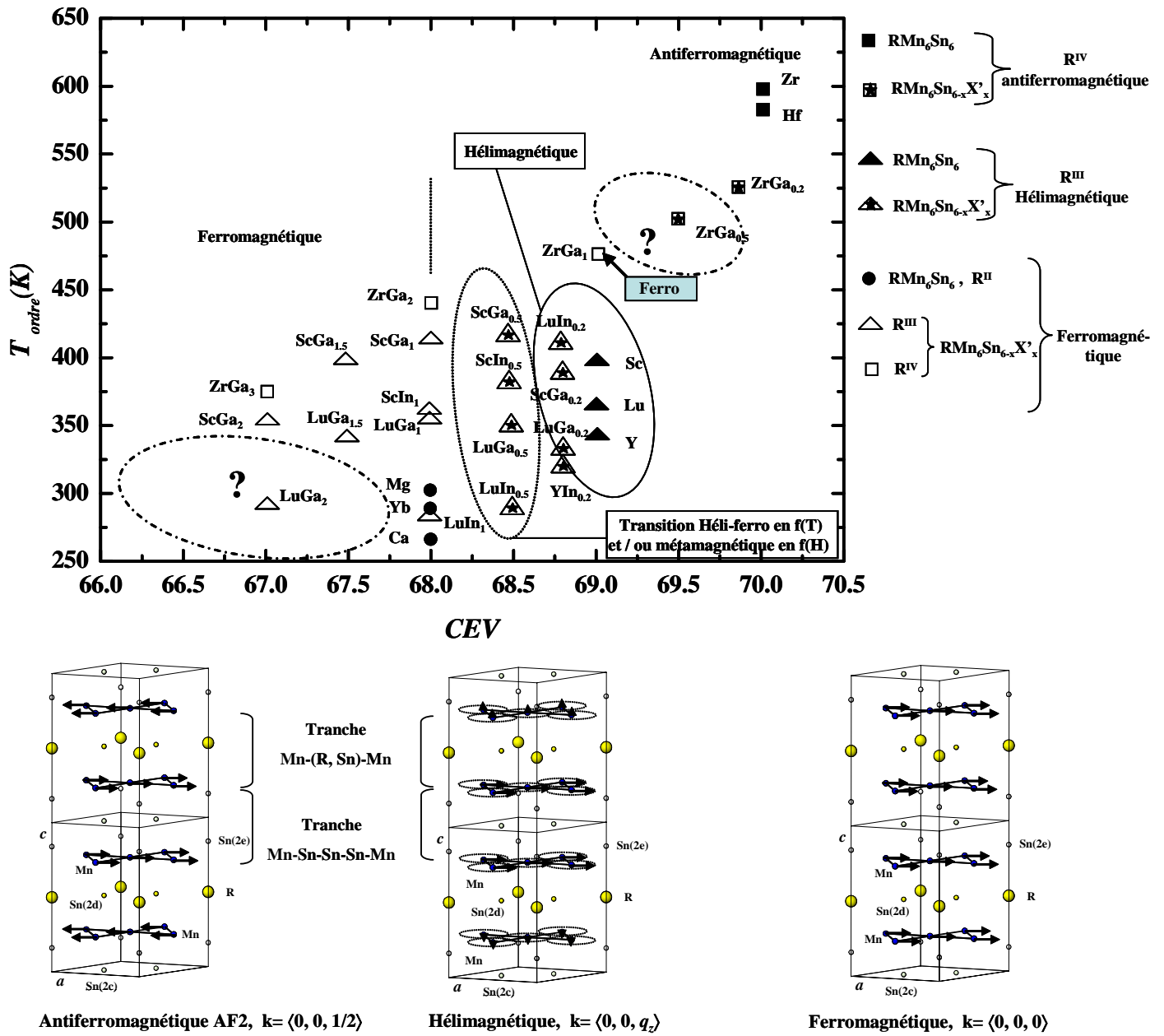
Introduction générale

L'étude des composés intermétalliques binaires T_yX_z ou ternaires $R_xT_yX_z$ (R = alcalins, alcalino-terreux, lanthanides ou métaux de transition du début de la série ; T = métaux de transition potentiellement magnétogènes du milieu de la série ; X = métalloïdes) et de leurs dérivés pseudo-binaires et pseudo-ternaires a débuté au Laboratoire de Chimie du Solide Minéral (LCSM) il y a une trentaine d'années. Au sein de ces composés, à la cristallographie extrêmement riche, les liaisons chimiques sont complexes puisqu'elles manifestent à la fois des caractéristiques métalliques, covalentes et ioniques. L'intérêt, autant fondamental qu'appliqué, que porte la communauté scientifique internationale à ce type de matériaux s'est fortement accru au cours des trois dernières décennies en raison des phénomènes physiques variés et originaux dont ils sont le siège : magnétisme itinérant, arrangements magnétiques incommensurables, supraconductivité, valences intermédiaires, aimants permanents, fermions lourds, magnétorésistance géante, effet magnéto-calorique géant....

Les ternaires RMn_6X_6 (X = Ge ou Sn) et leurs dérivés pseudo-ternaires $RMn_6X_{6-x}X'_x$ (X' = Ga ou In) isotypes de $HfFe_6Ge_6$ ou ses variantes constituent l'une des familles les plus étudiées au laboratoire. Les stannures de manganèse RMn_6Sn_6 ont été découverts par G. Venturini (Thèse d'état, Nancy 1989). Puis, B. Chafik El Idrissi (Thèse, Nancy 1994) a étendu la série aux germanures de manganèse RMn_6Ge_6 et précisé la cristallographie de ces phases. Parallèlement aux études menées au laboratoire, de nombreuses équipes étrangères se sont intéressées aux propriétés magnétiques de ces phases. L'ensemble de ces travaux, consacrés quasi-exclusivement aux composés à base d'élément R trivalent (R = Sc, Y ou lanthanoïdes), a permis de caractériser l'essentiel des propriétés magnétiques des sous-réseaux Mn et R. Dans tous les cas, lorsque le métal R est non magnétique le sous-réseau de Mn se comporte antiferromagnétiquement (antiferromagnétisme colinéaire ou héli-magnétisme).

Par la suite, T. Mazet (Thèse, Nancy 2000) a élargi l'étude aux éléments R divalents (R = Mg, Ca et Yb) et tétravalents (R = Zr et Hf). Ce qui a permis de souligner l'influence de la valence de R sur le comportement magnétique de ces phases puisque, entre autres, le sous-réseau de manganèse est ferromagnétique lorsque R est divalent.

Figure 1 : Evolution des propriétés magnétiques en fonction de la Concentration en Electrons de Valence (CEV) des composés RMn_6Sn_6 et $RMn_6Sn_{6-x}X'_x$ ($X' = Ga$ ou In) à R non magnétique. Structures magnétiques associées connues avant de ce travail.



Plus récemment C. Lefèvre (Thèse Nancy, 2003) a montré que la substitution partielle du métalloïde tétravalent ($X = \text{Ge}$ ou Sn) par un métalloïde trivalent ($X' = \text{Ga}$ ou In) au sein des solutions solides $\text{RMn}_6\text{X}_{6-x}\text{X}'_x$ conduisait également, pour des teneurs suffisantes en substituant, à la stabilisation du ferromagnétisme du sous-réseau de manganèse. Les concentrations intermédiaires présentent des transitions antiferro-ferromagnétiques en température et/ou des transitions métamagnétiques en champ modéré souvent associées à des phénomènes de magnéto-résistance géante.

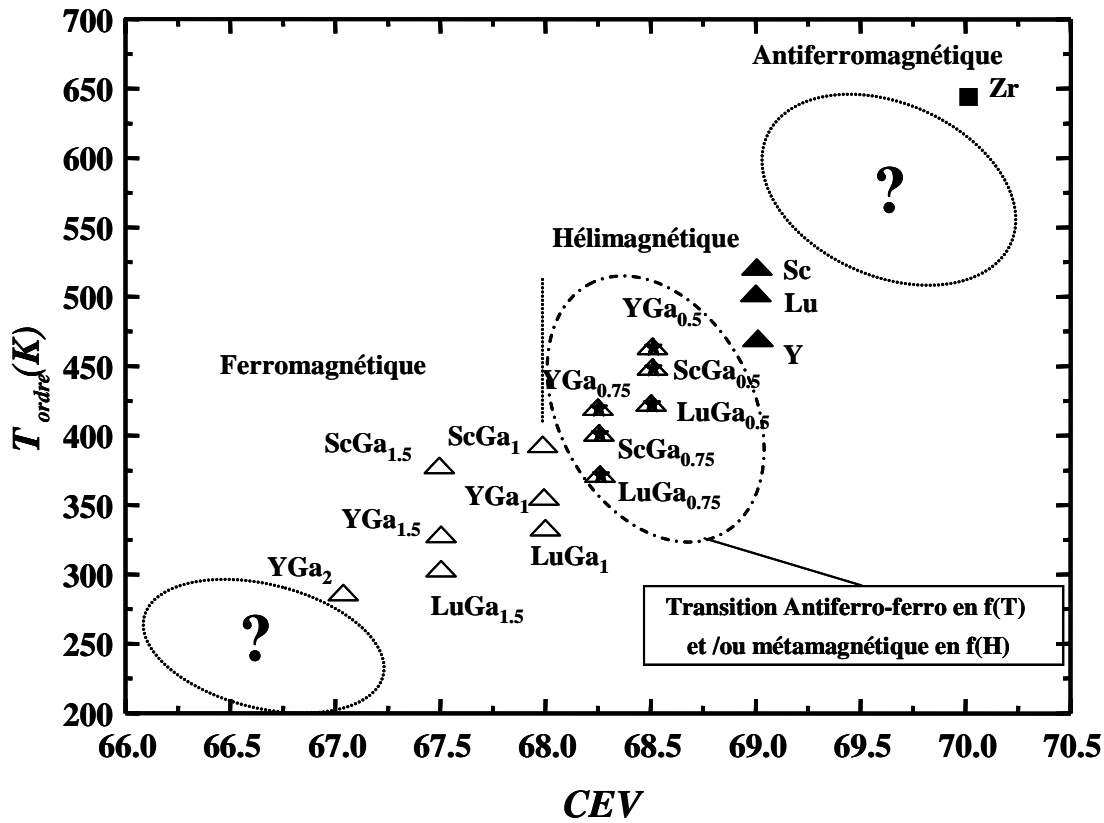
Il ressort donc que le comportement magnétique de ces phases évolue avec la concentration en électrons de valence (CEV), que ce soit par le biais de la valence de R ou de la valence moyenne du couple X/X' (figures 1 et 2). Toutefois il n'y a pas de correspondance univoque entre CEV et propriétés magnétiques en raison de l'intervention d'autres facteurs tels que les distances interatomiques Mn-Mn et la nature du métal R.

Afin de compléter les études précédentes, de mettre à jour des comportements magnétiques nouveaux dans cette série voire de mieux cerner l'influence des différents paramètres sur le comportement magnétique du sous-réseau de Mn, il m'a notamment été demandé au début de ce travail de thèse d'étendre l'étude aux solutions solides $\text{RMn}_6\text{X}_{6-x}\text{X}'_x$ impliquant des métaux R divalents ou tétravalents.

Le second objectif de ce travail était de contribuer à la mise en place de la thématique « matériaux intermétalliques magnéto-réfrigérants » au laboratoire. La réfrigération magnétique, qui repose sur l'effet magnéto-calorique, est envisagée comme une alternative crédible aux systèmes de réfrigération actuels. Pour cela les propriétés magnéto-caloriques de plusieurs composés $\text{RMn}_6\text{X}_{6-x}\text{X}'_x$ et de binaires ou pseudo-binaires de formule générale Mn_yX_z , déjà connus ou nouvellement synthétisés, présentant des transitions magnétiques de diverses natures ont été examinées.

Pour mener à bien ce travail, j'ai d'abord effectué un grand nombre de synthèses d'échantillons polycristallins et parfois monocristallins. Les composés à élément R volatil à haute température (Yb, Mg ...) ont été synthétisés en creuset scellé de molybdène. Cette méthode de synthèse a été utilisée pour la première fois au LCSM au cours de ce travail de thèse. Les caractéristiques structurales de l'ensemble de ces phases ont été déterminées par diffraction des rayons X (poudre et monocristal) et diffraction des neutrons (poudre). Les propriétés magnétiques ont été étudiées par mesures magnétiques macroscopiques (en champ continu et en champ alternatif). Enfin, les propriétés magnéto-résistives et magnéto-caloriques des composés *a priori* les plus prometteurs ont été déterminées pour la première fois au LCSM.

Figure 2 : Evolution des propriétés magnétiques en fonction de la Concentration en Electrons de Valence (CEV) des composés RMn_6Ge_6 et $\text{RMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$ à R non magnétique. Structures magnétiques associées connues avant de ce travail.



■ R^{IV}
▲ R^{III}

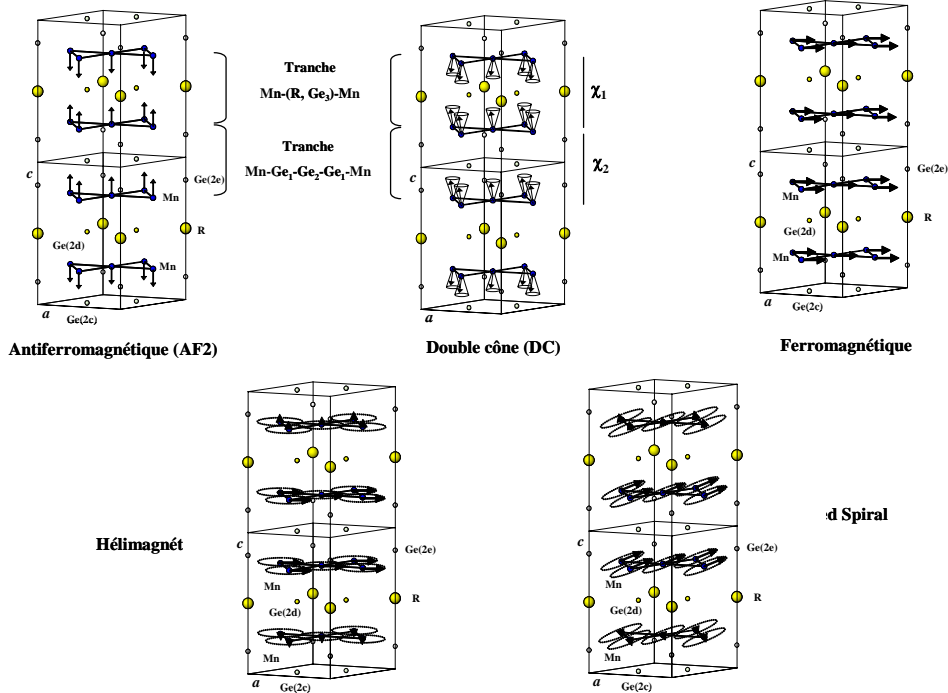
 RMn_6Ge_6
 antiferromagnétique

▲ R^{III}

 $\text{RMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$ présence
 de transitions Antiferro-
 ferromagnétiques en f(T)

△ R^{III}

 $\text{RMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$
 ferromagnétique



Ce mémoire est structuré de la façon suivante :

Le chapitre **1** résume l'état des connaissances concernant les phases RMn_6X_6 ($\text{X} = \text{Ge}$ ou Sn) et $\text{RMn}_6\text{X}_{6-x}\text{X}'_x$ ($\text{X}' = \text{Ga}$ ou In).

Les chapitres **2** et **3** concernent, respectivement, l'étude des solutions solides $\text{RMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{X}'_x$ ($\text{X}' = \text{Ga}$ ou In) et $\text{RMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$ à base d'élément R non trivalent. Le chapitre **4** porte sur l'étude de la solution solide $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$, où des effets de pression chimique induisent un changement de la valence de l'ytterbium qui se manifeste indirectement au niveau du comportement magnétique du sous-réseau de manganèse.

Le chapitre **5** est consacré à l'effet magnétocalorique. Dans une première partie, l'effet magnétocalorique, la réfrigération magnétique ainsi que les matériaux magnéto­réfrigérants y sont décrits puis sont présentés les résultats obtenus au cours de ce travail.

Bien que les différents résultats soient discutés tout au long de ce mémoire, une conclusion générale est présentée après le chapitre **5** et les perspectives qui découlent naturellement de ce travail y sont envisagées.

Enfin, les diverses techniques expérimentales utilisées lors de cette étude sont détaillées en annexe à la fin du manuscrit.

Figure I.2 : Structure type HfFe_6Ge_6 .

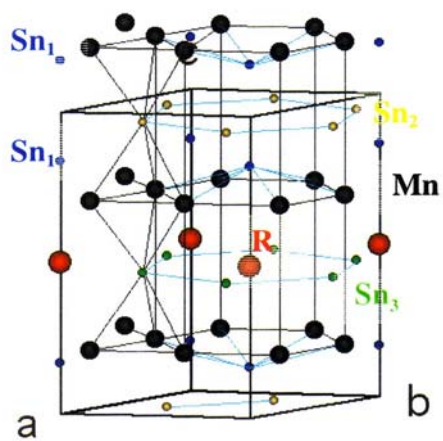


Tableau I.2 : Coordonnées atomiques des composés RT_6X_6 ($\text{X} = \text{Sn}$ ou Ge) isotypes de HfFe_6Ge_6 .

| atome | position | x | y | z |
|--------------|----------|-----|-----|-----------------|
| T | 6i | 1/2 | 0 | $\approx 0,251$ |
| X_1 | 2e | 0 | 0 | $\approx 0,170$ |
| X_2 | 2c | 1/3 | 2/3 | 0 |
| X_3 | 2d | 1/3 | 2/3 | 1/2 |
| R | 1b | 0 | 0 | 1/2 |

$a \approx 5,080 \text{ \AA}$; $c \approx 8,060 \text{ \AA}$; $P6/mmm$

Chapitre I : Données bibliographiques sur les phases base manganèse isotopes de HfFe_6Ge_6 et ses variantes.

I.1 Cristallochimie des phases RMn_6X_6 ($\text{X} = \text{Ge}$ ou Sn)

Au commencement de ce travail, la famille des stannures ternaires RMn_6Sn_6 comptait dix-sept représentants ($\text{R} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd-Lu}, \text{Zr}$ et Hf) alors que celle des germaniures RMn_6Ge_6 n'en comptait que treize ($\text{R} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd-Lu}$ et Zr) [1-6]. Ces phases adoptent différents types structuraux qui peuvent tous être décrits comme résultant de l'insertion, plus ou moins ordonnée, du métal R dans un binaire hypothétique MnX isotype de CoSn B35. Le choix du type structural dépend de la taille relative des atomes R et X/X' et, dans une moindre mesure, des conditions de synthèse.

I.1.1 La structure type CoSn B35

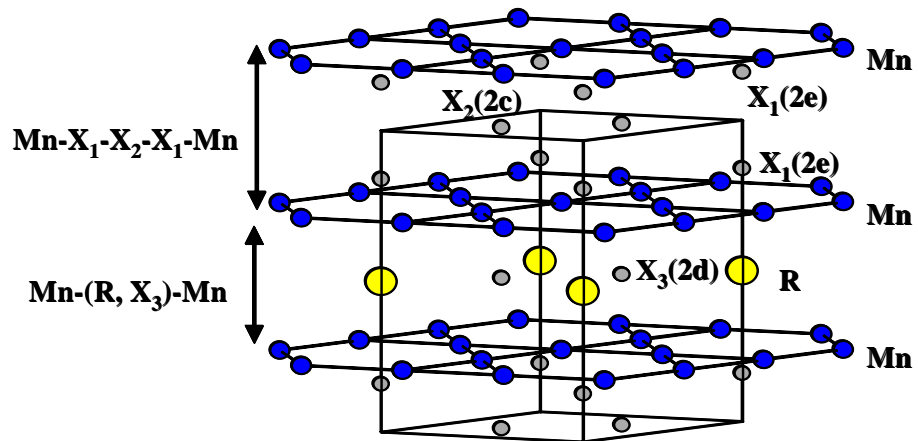
Le type structural CoSn B35 (figure I.1) est constitué de deux sortes de plans empilés alternativement (ABAB...) le long de l'axe c :

- des plans A denses d'atomes T et X_1 où les atomes T forment un réseau de type Kagomé, les atomes X_1 centrants les hexagones de T.
- des plans B constitués d'hexagones d'atomes de X_2 .

Deux couches A successives délimitent un réseau hexagonal de prismes trigonaux $[\text{T}_6]$ centrés par les atomes X_2 . Les atomes X_1 et X_2 forment des octaèdres $[4\text{X}_2+2\text{X}_1]$ autour de T et de grosses cavités bipyramidales (V) à base hexagonale $[2\text{X}_1+6\text{X}_2]$, centrées sur l'axe sénaire, qui constituent les futurs sites d'accueil des atomes R.

L'insertion du métal R dans ces cavités a pour effet de décaler, suivant l'axe c, les atomes X_1 des plans A donnant aux feuilletts T- X_1 un aspect ondulé. Cette insertion du métal R peut s'effectuer de différentes manières. Ainsi quatre types structuraux différents dérivant du type CoSn B35 ont jusqu'à présent été signalés au sein de la famille RMn_6X_6 ($\text{X} = \text{Ge}$ ou Sn).

Figure I.3 : Mise en évidence des tranches $\text{Mn-X}_1\text{-X}_2\text{-X}_1\text{-Mn}$ et $\text{Mn-(R, X}_3\text{)-Mn}$ dans les composés RMn_6X_6 ($\text{X} = \text{Sn}$ ou Ge) isotypes de HfFe_6Ge_6 .



Le type B35 est peu compact et sa charpente de prismes trigonaux est probablement très rigide. Ces prismes se retrouvent en effet dans les structures de nombreux germaniures et stannures des métaux $T = \text{Mn, Fe, Co}$: notamment dans les composés Mn_3Sn_2 , Fe_3Sn_2 , CoGe , Fe_6Ge_5 et Fe_{2-x}Ge η ou β [6] : ces prismes conservent des dimensions sensiblement constantes dans ces divers composés et peuvent être considérés comme de véritables unités structurales. C'est la rigidité de ces prismes ainsi que la limitation des contacts des atomes X_1-X_1 le long de l'axe c qui doivent expliquer la sélection structurale.

I.1.2 Cristallochimie et liaisons chimiques des composés RMn_6X_6 ($X = \text{Ge}$ ou Sn) isotypes de HfFe_6Ge_6

Lorsque les atomes R occupent la totalité des sites bipyramidaux d'une tranche Mn-X-Mn sur deux (i.e. un plan B sur deux) cela conduit au type structural HfFe_6Ge_6 et impose le doublement du paramètre c . On est alors amené à distinguer deux types d'atomes X au sein des tranches Mn-Mn (atomes X_2 du binaire) : les atomes X_3 situés dans le même plan B que les atomes R et les atomes X_2 des plans B non insérés. Le type HfFe_6Ge_6 peut donc également être décrit comme résultant de l'empilement alterné, suivant l'axe c , de deux types de tranches : la tranche Mn- X_1 - X_2 - X_1 -Mn et la tranche Mn-[R, X_3]-Mn (figure I.3). Ce type structural, le plus représenté, se rencontre avec les atomes R dont le rayon atomique est inférieur ou égal à celui du gadolinium c'est-à-dire pour $R = \text{Mg, Sc, Y, Gd-Tm, Lu, Zr, Hf}$ ainsi que Yb lorsqu'il est trivalent comme dans les germaniures.

La liaison chimique dans les composés RMn_6X_6 isotypes de HfFe_6Ge_6 a été analysée à partir des courbes de densité d'états locale issues de calculs de structure électronique (méthode KKR) [5]. Outre l'hybridation $3d$ Mn- $3d$ Mn, importante dans les plans (001), les distances Mn-Mn y étant environ 1,6 fois plus courtes que les distances Mn-Mn interplanaires, la liaison chimique est dominée par les interactions hétéroatomiques de type covalent entre, d'une part, les états p de X et les états $3d$ de Mn et, d'autre part, les états d de R et les états $3d$ de Mn. Cette dernière explique le fait que les distances Mn-Mn interplanaires sont plus courtes ($z_{\text{Mn}} > 0,25$) dans la tranche insérée Mn-[R, X_3]-Mn que dans la tranche Mn- X_1 - X_2 - X_1 -Mn, constatation a priori surprenante à partir de simples arguments d'encombrement stérique.

Figure I.4 : Structure type YCo_6Ge_6 .

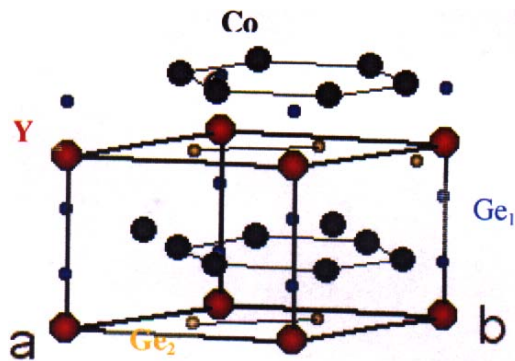


Tableau I.3 : Coordonnées atomiques et taux d'occupation (m_j) de la structure type YCo_6Ge_6 .

| atome | position | x | y | z | m_j |
|-----------------|----------|-----|-----|-------|-------|
| Y | 1a | 0 | 0 | 0 | 0,5 |
| Ge ₂ | 2c | 1/3 | 2/3 | 0 | 1 |
| Ge ₁ | 2e | 0 | 0 | 0.307 | 0,5 |
| Co | 3g | 1/2 | 0 | 1/2 | 1 |

$a = 5,074 \text{ \AA}, c = 3,908 \text{ \AA}, P6/mmm$

Figure I.5 : Structure type $SmMn_6Sn_6$.

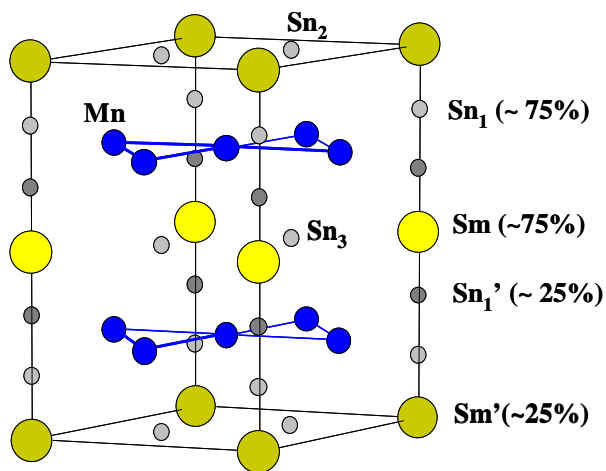


Tableau I.4 : Coordonnées atomiques et taux d'occupation (m_j) de la structure type $SmMn_6Sn_6$.

| atome | position | x | y | z | m_j |
|------------------|----------|-----|-----|-------|-------|
| Sm' | 1a | 0 | 0 | 0 | ~0,25 |
| Sm | 1b | 0 | 0 | 1/2 | ~0,75 |
| Sn ₂ | 2c | 1/3 | 2/3 | 0 | 1,0 |
| Sn ₃ | 2d | 1/3 | 2/3 | 1/2 | 1,0 |
| Sn ₁ | 2e | 0 | 0 | 0,17 | ~0,75 |
| Sn' ₁ | 2e | 0 | 0 | 0,33 | ~0,25 |
| Mn | 6i | 1/2 | 0 | 0,253 | 1,0 |

$a = 5,552 \text{ \AA}, c = 9,052 \text{ \AA}, P6/mmm$

Enfin, l'absence d'états d sur $R = \text{Mg}$, fait que la liaison Mg-Mn est plus faible ce qui est à l'origine du paramètre c *anormalement* grand du composé MgMn_6Sn_6 (le composé MgMn_6Ge_6 n'a pas encore été signalé).

I.1.3 Les variantes ordonnées ou désordonnées

Dans les autres types structuraux rencontrés dans les séries RMn_6X_6 , les atomes R sont répartis dans toutes les tranches Mn-X-Mn. Pour une telle répartition, les conditions d'encombrement stérique sont probablement moins critiques. Ces types structuraux se rencontrent avec les atomes R les plus gros (Ca, terres-rares légères et Yb lorsqu'il est divalent comme dans YbMn_6Sn_6). Les conditions de synthèse (température et durée des recuits) sont ici le plus souvent déterminantes.

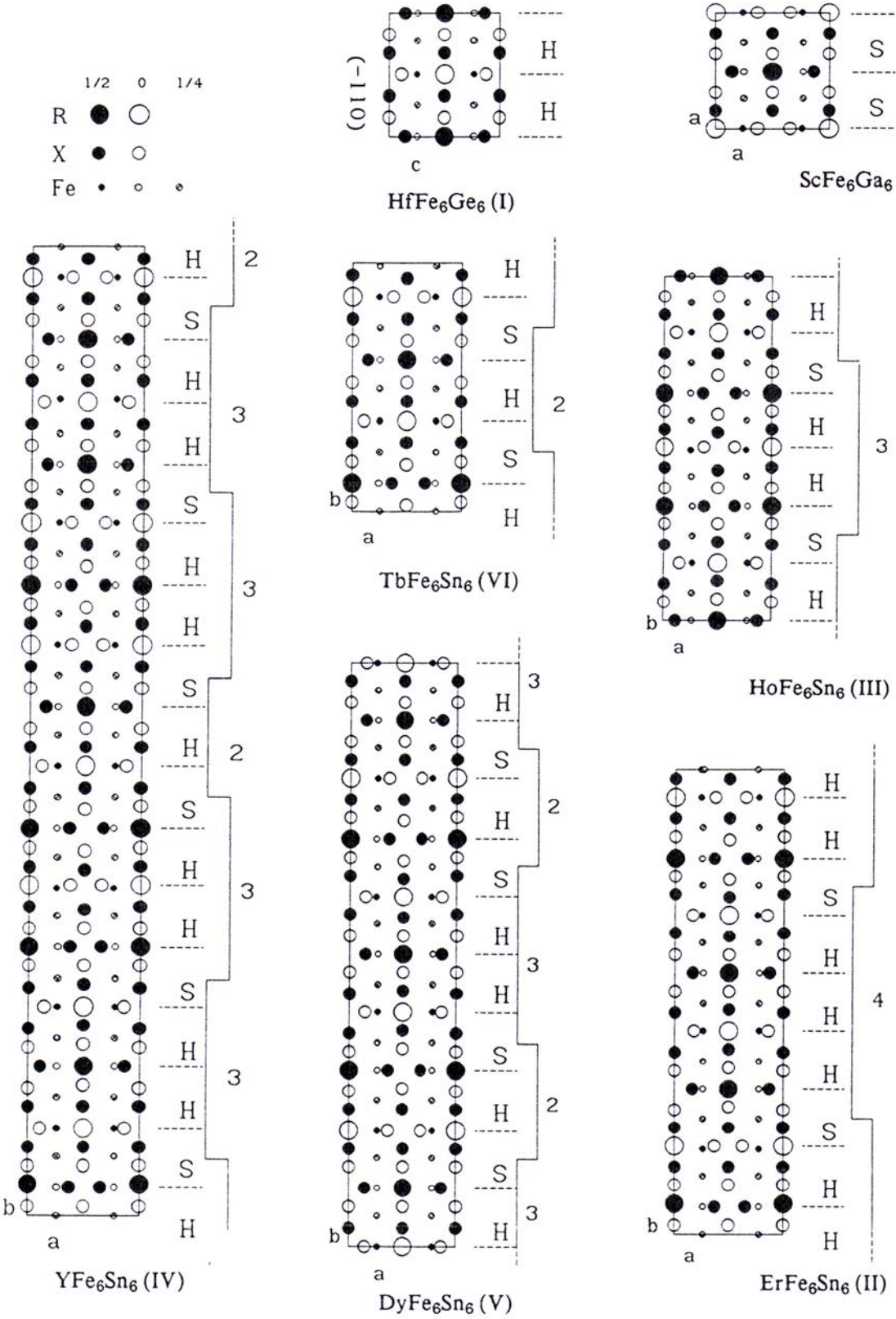
I.1.3.a Le type structural YCo_6Ge_6

Ce type structural est caractérisé par une distribution totalement aléatoire des atomes R dans les sites bipyramidaux (figure I.4) (i.e. chaque tranche Mn-X-Mn est occupée à 50% sans mise en ordre à longue distance) ce qui implique le maintien du paramètre c . Ce type structural a été signalé pour les composés : SmMn_6Sn_6 (recuit à 700°C), CaMn_6Sn_6 , NdMn_6Ge_6 et SmMn_6Ge_6 .

I.1.3.b Le type structural SmMn_6Sn_6

Le type SmMn_6Sn_6 (figure I.5 et tableau I.4) constitue un état d'ordre intermédiaire entre les types HfFe_6Ge_6 et YCo_6Ge_6 : une fraction des atomes R du type HfFe_6Ge_6 est décalée de $c/2$ par rapport à sa position idéale. Le type SmMn_6Sn_6 , rencontré pour la première fois [3] pour le composé du même nom recuit à 450°C , est également adopté par YbMn_6Sn_6 et par quelques représentants de la solution solide $\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_6\text{Sn}_6$ [5].

Figure I.6 : Projection des différentes surstructures des types YCo_6Ge_6 et $SmMn_6Sn_6$ d'après [7] (H et S se réfèrent aux tranches $HfFe_6Ge_6$ et $ScFe_6Ga_6$).



I.1.3.c Les surstructures

Il existe enfin des arrangements structuraux qui résultent d'une mise en ordre à longue distance des atomes R des types YCo_6Ge_6 ou SmMn_6Sn_6 . Ces surstructures (figure I.6), rencontrées pour la première fois dans la série RFe_6Sn_6 [7], peuvent être décrites comme résultant de l'intercroissance de tranches ScFe_6Ga_6 (ThMn_{12} ordonnée) et de blocs HfFe_6Ge_6 d'épaisseur variable. Elles se définissent dans des mailles multiples de la maille orthohexagonale du type CoSn B35 (a_h et c_h symbolisent les paramètres de la maille hexagonale du binaire et n un entier naturel) :

$$a = 2 c_h \quad ; \quad b = n\sqrt{3} a_h \quad ; \quad c = a_h.$$

Ainsi, le type DyFe_6Sn_6 ($n = 5$) peut être considéré comme une surstructure du type SmMn_6Sn_6 , alors que les types YFe_6Sn_6 ($n = 8$), ErFe_6Sn_6 ($n = 4$), HoFe_6Sn_6 ($n = 3$) et TbFe_6Sn_6 ($n = 2$) résultent d'une mise en ordre à longue distance des atomes R du type YCo_6Ge_6 . On peut décrire ces structures d'une autre manière. En regardant suivant l'axe c_h , on voit apparaître de gros canaux hexagonaux définis par les atomes Mn et $\text{X}_2(\text{X}_3)$ au centre desquels coulisent des chaînes $-\text{X}_1-\text{R}-\text{X}_1-\text{X}_1-\text{R}-\text{X}_1-\text{X}_1-\text{R}-\text{X}_1-$. Les divers types structuraux sont alors obtenus en décalant ces chaînes de c_h les unes par rapport aux autres et en modulant la périodicité de ce décalage dans le plan (a_h, b_h). Dans la famille RMn_6X_6 ($\text{X} = \text{Ge}$ ou Sn), seul le type HoFe_6Sn_6 a jusqu'à présent été observé. C'est la structure signalée pour les composés PrMn_6Sn_6 et NdMn_6Sn_6 mais aussi pour SmMn_6Sn_6 recuit à 545°C [4].

Enfin, signalons que des mises en ordre atomiques imparfaites ont été signalées pour certains composés base fer : une partie des atomes R et $\text{X} = (\text{Ge}$ ou $\text{Sn})$ est décalée de c_h par rapport à sa position idéale au sein des différentes surstructures.

I.2 Cristallochimie des phases $\text{RMn}_6\text{X}_{6-x}\text{X}'_x$ ($\text{X} = \text{Ge}$ ou Sn ; $\text{X}' = \text{Ga}$ ou In)

Les études précédentes, essentiellement menées durant la thèse de C. Lefèvre sur des composés à élément R trivalent isotopes de HfFe_6Ge_6 ($\text{R} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Gd-Lu}$) [8], ont montré que l'étain des composés RMn_6Sn_6 pouvait être partiellement substitué par l'indium ou le gallium,

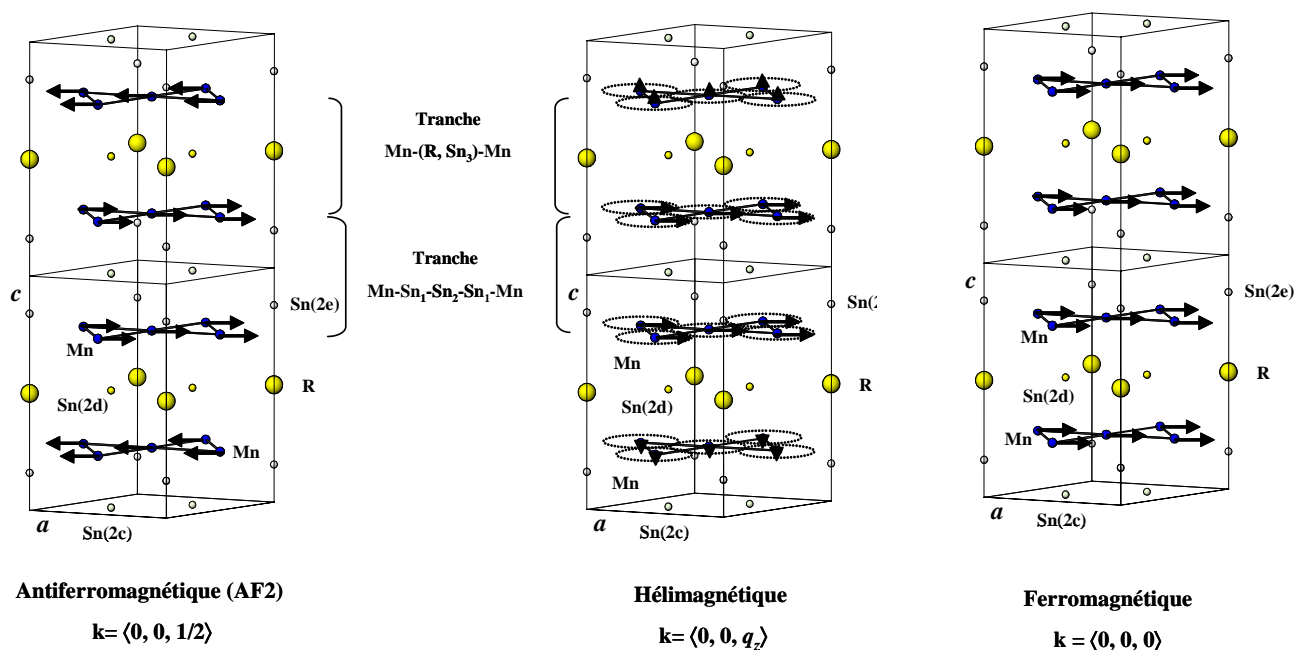
alors qu'en ce qui concerne les germaniures RMn_6Ge_6 seul le gallium peut remplacer le germanium. En accord avec les rayons atomiques des différents métalloïdes impliqués ($r_{\text{Sn}} = 1,62 \text{ \AA}$; $r_{\text{Ge}} = 1,37 \text{ \AA}$; $r_{\text{In}} = 1,66 \text{ \AA}$; $r_{\text{Ga}} = 1,41 \text{ \AA}$), ces substitutions s'accompagnent d'une évolution des dimensions de la maille. Ainsi la substitution de Sn par In ou celle de Ge par Ga entraîne un léger accroissement du volume de la maille (le paramètre a reste constant, le paramètre c augmente). Dans le cas des solutions solides $\text{RMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{Ga}_x$, la différence marquée entre les rayons atomiques de Sn et Ga conduit à une diminution marquée du volume de la maille lorsque la teneur en Ga augmente (les paramètres a et c diminuent.) [8].

Comme l'ont montré les différentes études cristallographiques (diffraction des rayons X et des neutrons sur poudres, diffraction des rayons X sur monocristaux), ces substitutions s'effectuent de manière préférentielle. Quels que soient l'atome substitué X ($X = \text{Sn}$ ou Ge) et l'atome substituant X' ($X' = \text{In}$ ou Ga) considérés, le substituant n'occupe pratiquement pas le site 2e (X_1) et la substitution s'effectue essentiellement sur l'un des deux sites prismatiques 2c (X_2) ou 2d (X_3). En ce qui concerne les solutions solides $\text{RMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{In}_x$ et $\text{RMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$, le substituant plus volumineux que le substitué occupe préférentiellement le site 2c, plus spacieux que le site 2d. Inversement, dans la série $\text{RMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{Ga}_x$, les atomes de gallium se localisent majoritairement sur le site 2d [8]. Les limites des solutions solides n'ont pas été recherchées de manière systématique. Des évolutions structurales du type HfFe_6Ge_6 vers l'une ou l'autre de ses variantes décrites plus haut ont parfois été observées lorsque la teneur en substituant est modifiée.

Tableau I.5: Données magnétiques des composés RMn_6Sn_6 (références [3-5]).

| R non magnétique | | | |
|----------------------------|-----------|-----------|-----------|
| Composé | T_N (K) | T_C (K) | T_t (K) |
| MgMn_6Sn_6 | - | 290 | - |
| CaMn_6Sn_6 | - | 239 | - |
| YbMn_6Sn_6 | - | 285 | - |
| ScMn_6Sn_6 | 384 | - | - |
| YMn_6Sn_6 | 333 | - | - |
| LuMn_6Sn_6 | 353 | - | - |
| ZrMn_6Sn_6 | 580 | - | - |
| HfMn_6Sn_6 | 575 | - | - |
| R magnétique | | | |
| Composé | T_N (K) | T_C (K) | T_t (K) |
| PrMn_6Sn_6 | - | 340 | - |
| NdMn_6Sn_6 | - | 357 | 135 ; 60 |
| SmMn_6Sn_6 | - | 405 | 16 |
| GdMn_6Sn_6 | - | 435 | - |
| TbMn_6Sn_6 | - | 423 | 330 |
| DyMn_6Sn_6 | - | 393 | 33 |
| HoMn_6Sn_6 | - | 376 | 200 |
| ErMn_6Sn_6 | 352 | - | 75 |
| TmMn_6Sn_6 | 347 | - | 58 |

Figure I.7 : Structures magnétiques des composés RMn_6Sn_6 et $\text{RMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{X}'_x$ ($\text{X}' = \text{Ga}$ ou In) à R non magnétique (sauf R = Zr pour les solutions solides).



I.3 Propriétés magnétiques des phases RMn_6X_6 ($\text{X} = \text{Sn}$ ou Ge) et $\text{RMn}_6\text{X}_{6-x}\text{X}'_x$ ($\text{X}' = \text{Ga}$ ou In)

Les composés ternaires RMn_6X_6 ($\text{X}=\text{Sn}$ ou Ge) ont été largement étudiés par mesures magnétiques macroscopiques, par diffraction des neutrons et parfois à l'aide des sondes telles que la spectroscopie Mössbauer (^{119}Sn , $^{157}\text{Gd}, \dots$) ou la RMN (^{55}Mn) [2-5, 7, 9-14]. Plus récemment, des solutions solides $\text{RMn}_6\text{X}_{6-x}\text{X}'_x$ ($\text{X}' = \text{Ga}$ ou In), impliquant quasi-exclusivement des métaux R trivalents, ont été stabilisées et leur comportement magnétique a été étudié par mesures magnétiques macroscopiques et par diffraction des neutrons [8, 15-17].

De l'ensemble de ces travaux il ressort que pour appréhender le magnétisme du sous-réseau de manganèse dans les phases RMn_6X_6 ($\text{X} = \text{Sn}$ ou Ge) et leurs solutions solides $\text{RMn}_6\text{X}_{6-x}\text{X}'_x$ ($\text{X}' = \text{Ga}$ ou In) il convient de distinguer deux cas selon que le métal R est non magnétique (ce qui concerne principalement ce travail de thèse) ou magnétique.

I.3.1 Propriétés magnétiques des composés RMn_6X_6 ($\text{X} = \text{Sn}$ et Ge) et $\text{RMn}_6\text{X}_{6-x}\text{X}'_x$ ($\text{X}' = \text{Ga}$ ou In) à élément R non magnétique

I.3.1.1 Les stannures RMn_6Sn_6 , $\text{RMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{Ga}_x$ et $\text{RMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{In}_x$

I.3.1.1.a Les composés ternaires RMn_6Sn_6

Les propriétés magnétiques des ternaires RMn_6Sn_6 dépendent fortement de la valence du métal R. Schématiquement, les composés à base d'élément R divalent ($\text{R} = \text{Mg}$, Ca et Yb) sont ferromagnétiques avec des température de Curie T_C voisines de 290 K [5], les composés à R trivalent ($\text{R} = \text{Sc}$, Y et Lu) sont héli magnétiques et s'ordonnent vers $T_N \sim 350$ K alors que ceux impliquant un élément R tétravalent ($\text{R} = \text{Zr}$ et Hf) sont antiferromagnétiques avec des températures de Néel nettement plus élevées $T_N \sim 580$ K [5, 12]. La diffraction des neutrons a permis de montrer que les structures magnétiques correspondantes [ferromagnétique (F) de vecteur de propagation $\mathbf{k} = \langle 0, 0, 0 \rangle$, héli magnétique (H) avec $\mathbf{k} = \langle 0, 0, q_z \sim 0,25 \rangle$ et antiferromagnétique (AF2) avec $\mathbf{k} = \langle 0, 0, 1/2 \rangle$] sont toutes construites à partir de plans faciles (001) ferromagnétiques de Mn et que le moment du manganèse m_{Mn} est indépendant de la valence de R ($m_{\text{Mn}} \sim 2,2 \mu_B$ à 2 K).

Figure I.8. Courbes thermomagnétiques des composés $\text{ScMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{Ga}_x$ (Réf. [8]).

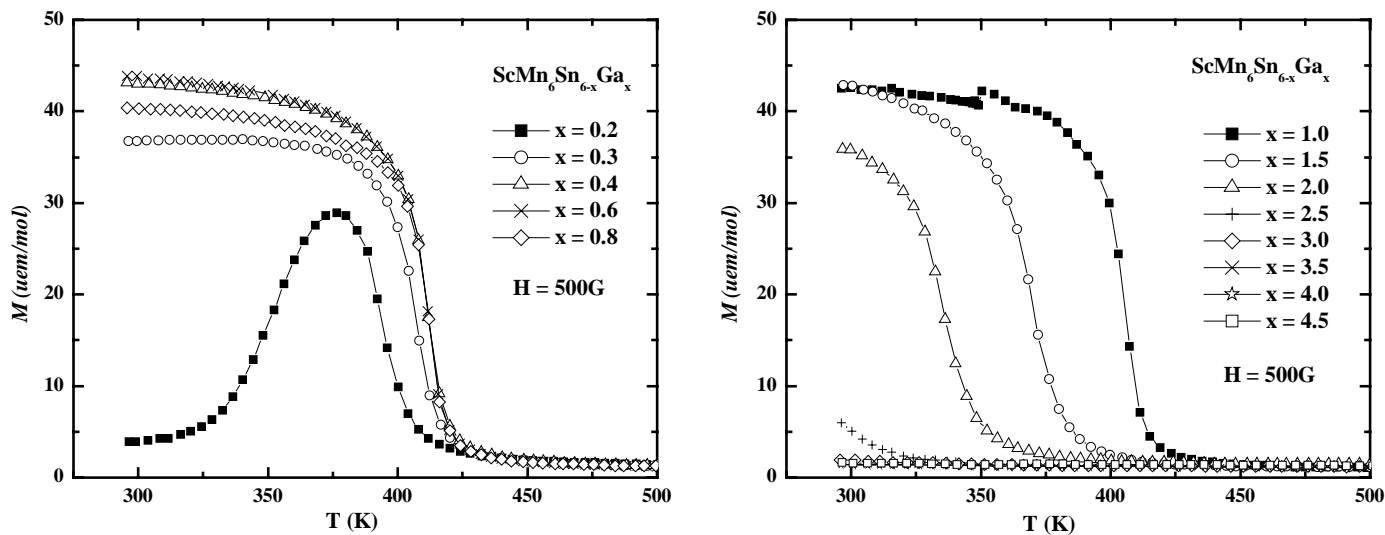


Figure I.9. Courbes thermomagnétiques des composés $\text{ScMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{In}_x$ (Ref. [8]).

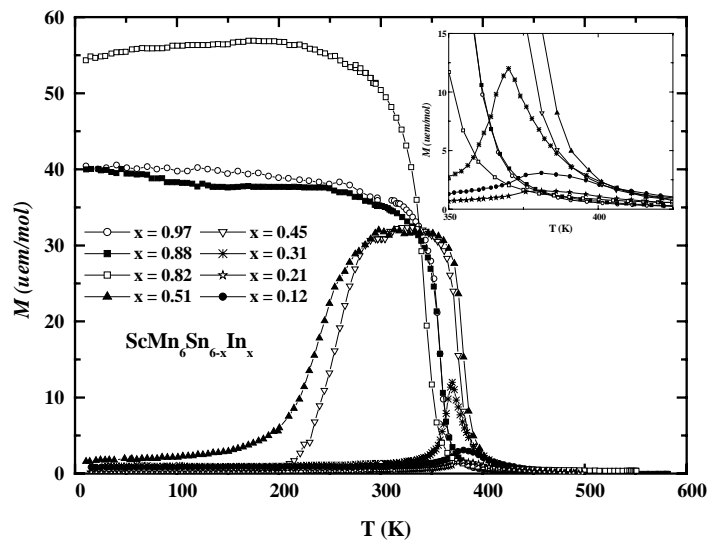
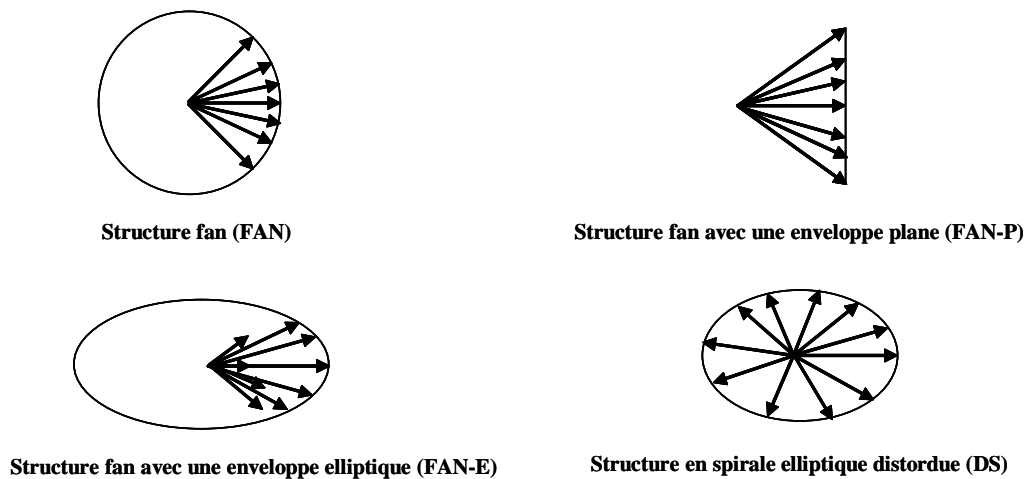


Figure I.10. Arrangements magnétiques de type *fan* (*antifan*) des composés $\text{ZrMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{Ga}_x$ ($0,5 < x < 1,0$) [19].



Le couplage Mn-Mn au travers de la tranche Mn-Sn₁-Sn₂-Sn₁-Mn est toujours ferromagnétique (ou pratiquement) et c'est l'angle, plus ou moins ouvert, entre la direction des moments du manganèse au travers de la tranche Mn-[R, Sn₃]-Mn qui définit les arrangements magnétiques (figure I.7). La diffraction des neutrons et la spectrométrie Mössbauer ¹¹⁹Sn ont également montré que la structure AF2 est stable au-dessus de 220 K dans LuMn₆Sn₆ et que les composés à R tétravalent (R = Zr et Hf) deviennent faiblement hélimagnétiques (i.e. $\mathbf{k} = \langle 0, 0, q_z \sim 0,49 \rangle$) en dessous de 70 K. Enfin, l'absence de solutions solides du type R_{1-x}R'_xMn₆Sn₆ où R est un métal divalent et R' un métal tri- ou tétravalent n'a pas permis d'apprécier l'évolution du ferromagnétisme vers l'antiferromagnétisme [5].

I. 3.1.1.b Les composés pseudo-ternaires RMn₆Sn_{6-x}Ga_x et RMn₆Sn_{6-x}In_x

A l'exception de la solution solide ZrMn₆Sn_{6-x}Ga_x, toutes les phases étudiées jusqu'à présent impliquent un élément R trivalent. L'abaissement de la valence moyenne du métalloïde a globalement le même effet que la diminution de la valence de R dans les ternaires et ce quel que soit le substituant : on tend vers le ferromagnétisme (figures I.8 et I.9), mais de manière progressive, avec une diminution des températures d'ordre (jusqu'à T_C = 165 K pour LuMn₆Sn₃Ga₃) [8].

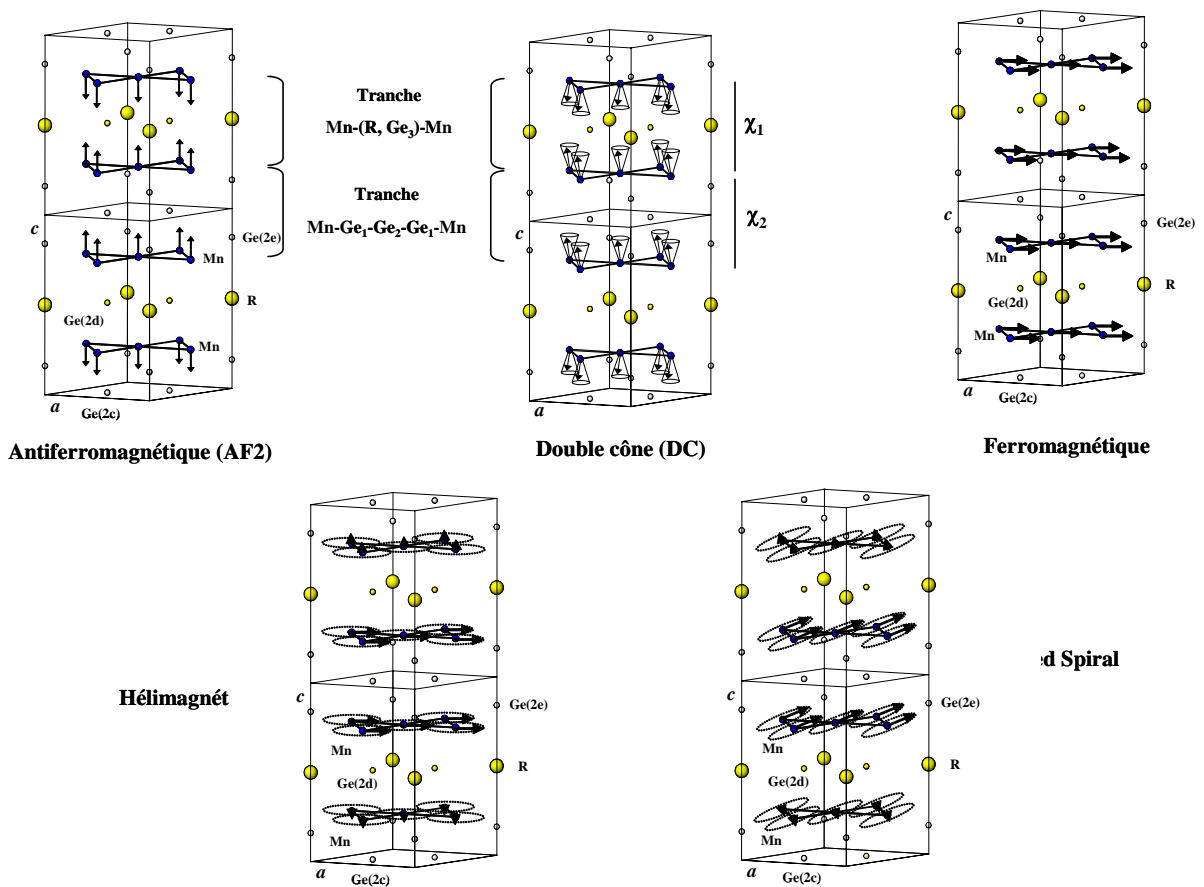
Ainsi, les composés à R trivalent les moins substitués ($x \leq 0.2$) demeurent héli(antiferro)magnétiques, les composés les plus riches ($x \geq 0.9$) sont ferromagnétiques alors que les compositions intermédiaires se caractérisent par des transitions ferromagnétique - hélimagnétique au refroidissement et/ou métamagnétique en champ faible ($\mu_0 H \leq 1,5T$). Les compositions critiques exactes ainsi que les températures de transition(s) dépendent légèrement de l'identité du métal R (= Sc, Y ou Lu) et de celle du substituant X' (= Ga ou In) [8]. Par diffraction des neutrons il n'a pas été trouvé d'arrangement magnétique autre que les trois décrits précédemment (F, H et AF2) mais il a été observé, pour certains taux de substitution, une amplitude du moment magnétique du manganèse significativement exaltée ($m_{Mn} \sim 2,7 \mu_B$ à 2 K) par rapport à celle du ternaire [8].

Le comportement de la solution solide ZrMn₆Sn_{6-x}Ga_x est quelque peu différent. Il y a également une évolution progressive vers le ferromagnétisme avec l'augmentation de la teneur en gallium mais, à taux de substitution équivalent, les températures d'ordre sont, comme pour les composés ternaires, plus de 100 K supérieures à celle des solutions solides à élément R trivalent.

Tableau I.6: Données magnétiques des composés RMn_6Ge_6 (références [2-3, 5, 10, 13]).

| R non magnétique | | | |
|----------------------------|-----------|-----------|-----------|
| Composé | T_N (K) | T_C (K) | T_i (K) |
| ScMn_6Ge_6 | 516 | - | 255 |
| YMn_6Ge_6 | 473 | - | 80 |
| LuMn_6Ge_6 | 509 | - | 30 |
| ZrMn_6Ge_6 | 640 | - | 50 |
| R magnétique | | | |
| Composé | T_N (K) | T_C (K) | T_i (K) |
| NdMn_6Ge_6 | - | 417 | 35 |
| SmMn_6Ge_6 | - | 441 | - |
| GdMn_6Ge_6 | - | 463 | 220 |
| TbMn_6Ge_6 | 427 | - | 420 ; 85 |
| DyMn_6Ge_6 | 423 | - | 100 |
| HoMn_6Ge_6 | 466 | - | 200 |
| ErMn_6Ge_6 | 475 | - | 80 |
| TmMn_6Ge_6 | 482 | - | 35 |
| YbMn_6Ge_6 | 480 | - | 40 |

Figure I.11 : Structures magnétiques des composés RMn_6Ge_6 et $\text{RMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$ à R non magnétique.



En outre, les transitions ferro-antiferromagnétiques au refroidissement et /ou métamagnétique des concentrations intermédiaires sont moins abruptes que celles observées pour les solutions solides à R trivalent [18-19]. Cette différence de comportement a pour origine la stabilisation de structures magnétiques dénommées *fan* ou *antifan* (figure I.10) dans un étroit domaine de concentration ($0,5 < x < 1,0$) de la solution solide $ZrMn_6Sn_{6-x}Ga_x$ [19].

I.3.1.2 Les germaniures RMn_6Ge_6 , $RMn_6Ge_{6-x}Ga_x$

I.3.1.2.a Les composés ternaires RMn_6Ge_6

Avant cette étude il n'était connu que quatre représentants RMn_6Ge_6 à élément R non magnétique : trois à R trivalent ($R = Sc, Y$ et Lu) et un à R tétravalent ($R = Zr$). Comme pour les stannures, l'augmentation de la valence de R s'accompagne d'une augmentation de la température d'ordre : voisine de 500 K pour les composés à R trivalent, elle est de 640 K pour $ZrMn_6Ge_6$ [5]. A haute température, ces composés adoptent tous une structure magnétique semblable à la structure AF2 des stannures, mais avec les moments dirigés suivant l'axe c [5, 9-10]. A basse température, ils évoluent vers une structure double-cône (DC) où les moments s'écartent de quelques degrés de l'axe c (figure I.11), à l'exception de $ScMn_6Ge_6$ dont la structure magnétique basse température, caractérisée par plusieurs vecteurs de propagation, n'a pas encore été résolue [5, 9]. Le moment magnétique du manganèse, légèrement plus faible que celui observé dans les stannures, est indépendant de la valence de R ($m_{Mn} \sim 2,0 \mu_B$ à 2 K).

I.3.1.2.b Les composés pseudo-ternaires $RMn_6Ge_{6-x}Ga_x$

Comme dans la série des stannures, la substitution partielle du germanium (métalloïde tétravalent) par le gallium (métalloïde trivalent) conduit progressivement au ferromagnétisme du sous-réseau de Mn. Toutefois, quelques différences sont à noter. A l'inverse des stannures, les transitions ferromagnétique – antiferromagnétiques (figures I.12 et I.13) des compositions intermédiaires ont lieu lorsque la température augmente [8, 15-16]. De plus, l'évolution vers le ferromagnétisme s'accompagne d'une modification de la direction de facile aimantation : initialement axiale dans les ternaires RMn_6Ge_6 et dans les composés $RMn_6Ge_{6-x}Ga_x$ les moins substitués, elle est

Figure I.12 : Courbes thermomagnétiques des composés $\text{ScMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$ (Ref. [8]).

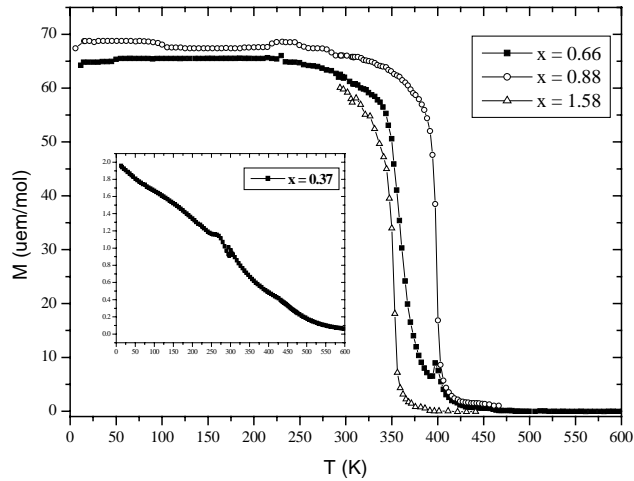


Figure I.13 : Courbes thermomagnétiques des composés $\text{YMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$ (Ref. [8]).

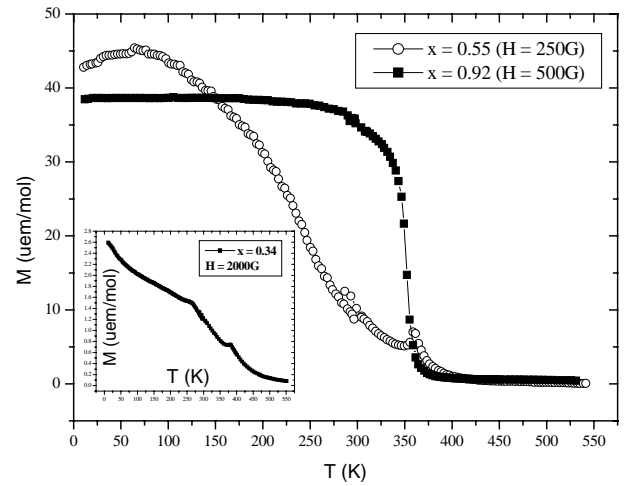


Tableau I.7 : Evolution de l'anisotropie dans les différentes solutions solides d'après [8].

| R | RMn_6Ge_6 | $\text{RMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$ | RMn_6Sn_6 | $\text{RMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{In}_x$ | $\text{RMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{Ga}_x$ |
|----|---------------------------|--|---------------------------|--|--|
| Sc | axiale | planaire | planaire | planaire | planaire |
| Y | axiale | planaire | planaire | planaire | planaire |
| Lu | axiale | planaire | planaire | planaire | planaire |
| Gd | planaire | planaire | planaire | | |
| Tb | axiale | axiale | axiale | axiale | planaire |
| Dy | cône | cône | cône | cône | cône |
| Ho | cône | cône | cône | cône | cône |
| Er | axiale | axiale | planaire | planaire | axiale |
| Tm | axiale | axiale | planaire | planaire | axiale |
| Yb | axiale | axiale | planaire | | |

planaire dans les composés ferromagnétiques alors que les compositions intermédiaires adoptent des arrangements hélimagnétiques pour lesquels la normale au plan de la spirale s'écarte de l'axe c (figure I.11). L'effet de la substitution de Ge par Ga dans le composé RMn_6Ge_6 à R tétravalent (R = Zr) n'a pas encore été examiné.

I.3.2 Propriétés magnétiques des composés RMn_6X_6 (X = Sn et Ge) et $\text{RMn}_6\text{X}_{6-x}\text{X}'_x$ (X' = Ga ou In) à élément R magnétique

La présence d'un élément R magnétique va engendrer des comportements magnétiques encore plus complexes en raison de l'intervention de deux facteurs supplémentaires : l'échange R-Mn et l'anisotropie magnétocristalline de la terre rare. Une description détaillée des nombreuses structures magnétiques qui en découlent et de leurs évolutions thermiques sort du cadre de ce mémoire étant donné que les phases étudiées ici n'impliquent pas, à une ou deux exceptions près, d'élément R magnétique. Nous nous contenterons d'en donner une description assez générale, pour plus de détails le lecteur intéressé pourra consulter les mémoires de thèse de B. Chafik El Idrissi, T. Mazet et C. Lefèvre [3, 5, 8].

Les structures magnétiques des phases à élément R magnétique sont toutes construites à partir de plans (001) ferromagnétiques de Mn et de R. Le moment magnétique du Mn conserve une amplitude voisine de celle des composés à R non magnétique (à 2 K, $m_{\text{Mn}} \sim 2,2 \mu_{\text{B}}$ dans les stannures et $m_{\text{Mn}} \sim 2,0 \mu_{\text{B}}$ dans les germaniures) alors que le moment magnétique de R a, à basse température, une valeur proche de celle de l'ion libre $g_J J \mu_{\text{B}}$. Lorsque l'interaction d'échange R-Mn, positive pour les terres rares légères et négative pour les terres rares lourdes [20], est suffisamment forte, les sous-réseaux R et Mn s'ordonnent simultanément. C'est ce qui est observé pour les lanthanides de milieu de série ayant un facteur de de Gennes $(g_J - 1)^2 J(J+1)$ élevé. Dans le cas contraire le sous-réseau R s'ordonne à plus basse température. L'anisotropie magnétocristalline de la terre rare prévaut à basse température et peut donner lieu à des phénomènes de réorientation de spin lorsqu'elle est différente de celle du manganèse. C. Lefèvre [8] a montré qu'il était au moins nécessaire de tenir compte des termes d'ordre 2 et 4 de l'hamiltonien de champ cristallin pour expliquer les phénomènes. En fonction du signe et de l'amplitude de A_2^0 et A_4^0 et de ceux des coefficients de Stevens d'ordre 2 et 4 (α_J et β_J) des éléments R impliqués, la direction de facile aimantation peut être soit planaire soit axiale ou encore conique (tableau I.7). Dans le cas des solutions solides $\text{RMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{Ga}_x$, la substitution par le gallium, qui se localise sur le site 2d au voisinage des atomes R, conduit à une modification du signe de A_2^0 et à un changement de la

direction de facile aimantation pour des teneurs suffisantes en gallium. Cela n'est pas observé dans les séries $\text{RMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{In}_x$ et $\text{RMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$ pour lesquelles l'atome substituant se localise sur le site 2c plus éloigné (tableau I.7) [8].

Références bibliographiques :

- [1] B. Malaman, G. Venturini, B. Roques, *Mat. Res. Bull.*, 23 (1988) 1629.
- [2] G. Venturini, R. Welter, B. Malaman, *J. Alloys Comp.* 185 (1992) 99.
- [3] Chafik El Idrissi, Doctorat de l'Université de Nancy 1, Nancy (1994).
- [4] F. Weitzer, A. Leithe-Jasper, K. Heibl, P. Rogl, Q. Qi, J.M.D. Coey, *J. Appl. Phys.* 73 (1993) 8447.
- [5] T. Mazet, Doctorat de l'Université Nancy 1, Nancy (2000).
- [6] B. Malaman, Thèse de Doctorat es Sciences, Nancy (1978).
- [7] B. Chafik El Idrissi, G. Venturini, B. Malaman, *Mat. Res. Bull.* 26 (1991) 1331.
- [8] C. Lefèvre, Doctorat de l'Université de Nancy 1, Nancy (2004).
- [9] G. Venturini, R. Welter, B. Malaman, E. Ressouche, *J. Alloys Comp.* 200 (1993) 51.
- [10] J.H.V.J. Brabers, V.H.M. Duijn, F.R. de Boer, K.H.J. Buschow, *J. Alloys Comp.*, 198 (1993) 127.
- [11] P. Schobinger-Papamantellos, G. André, J. Rodriguez-Carvajal, J.H.V.J. Brabers, K.H.J. Buschow, *J. Alloys Comp.* 226 (1995) 152.
- [12] G. Venturini, D. Fruchart, B. Malaman, *J. Alloys Comp.*, 236 (1996) 102.
- [13] M.T. Kelemen, P. Rösch, E. Dormann, K.H.J. Buschow, *J. Magn. Magn. Mater.*, 188 (1998) 195.
- [14] D.M. Clatterbuck, K.A. Gschneidner Jr., *J. Magn. Magn. Mater.*, 207 (1999) 78.
- [15] G. Venturini, *J. Alloys Comp.* 309 (2000) 20.
- [16] G. Venturini, A. Vernière, B. Malaman, *J. Alloys Comp.*, 319 (2001) 50.
- [17] G. Venturini, *J. Alloys Comp.* 311 (2000) 101.
- [18] T. Mazet, J.P. Emeraux, B. Malaman, *J. Phys. D : Appl. Phys.* 37 (2004) 1305.
- [19] T. Mazet, O. Isnard, B. Malaman, *J. Phys. : Condens. Matter.* 17 (2005) 1547.
- [20] I.A. Campbell, *J. Phys. F : Met. Phys.* 2 (1972) L47.

Figure II.1 : Evolution des propriétés magnétiques en fonction de la Concentration en Electrons de Valence (CEV) des composés RMn_6Sn_6 et $RMn_6Sn_{6-x}X'_x$ ($X' = Ga$ ou In) à R non magnétique.

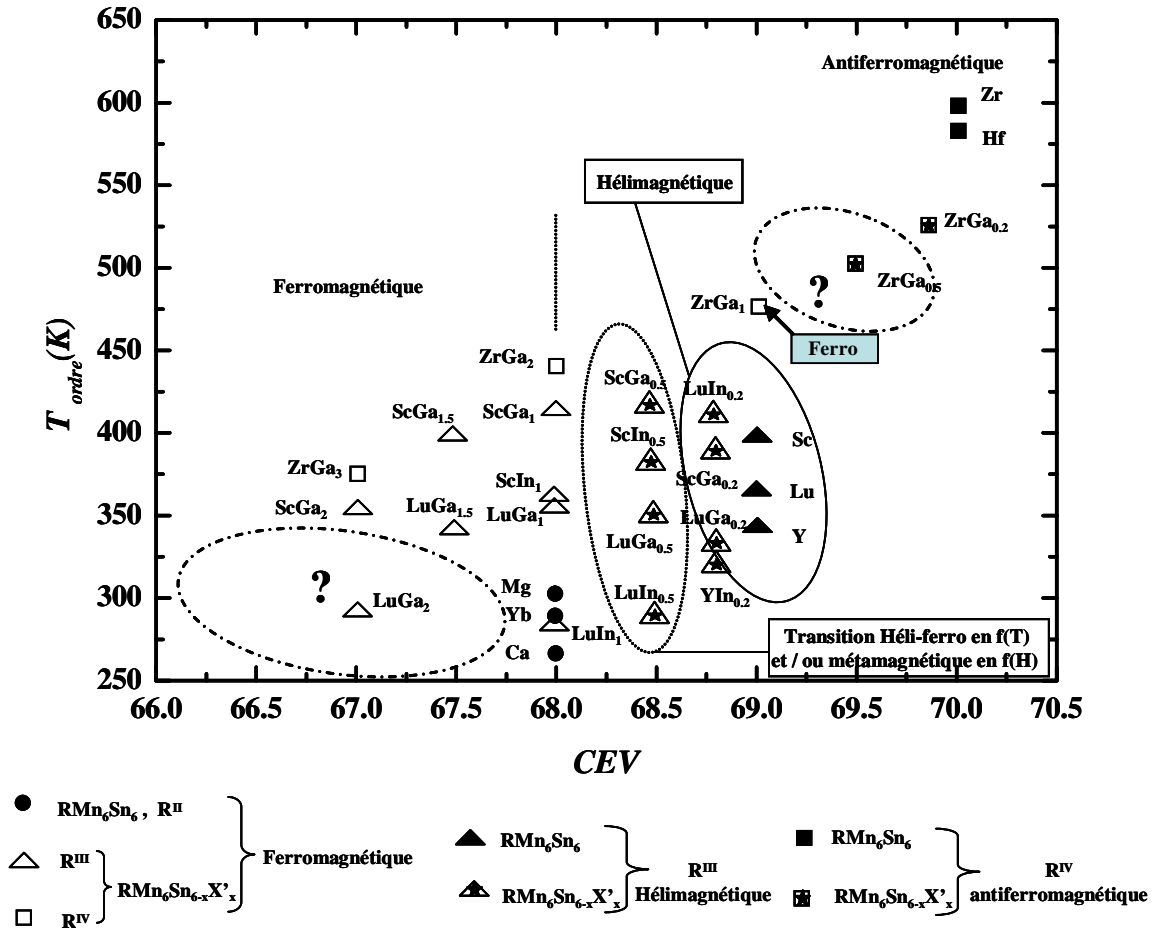
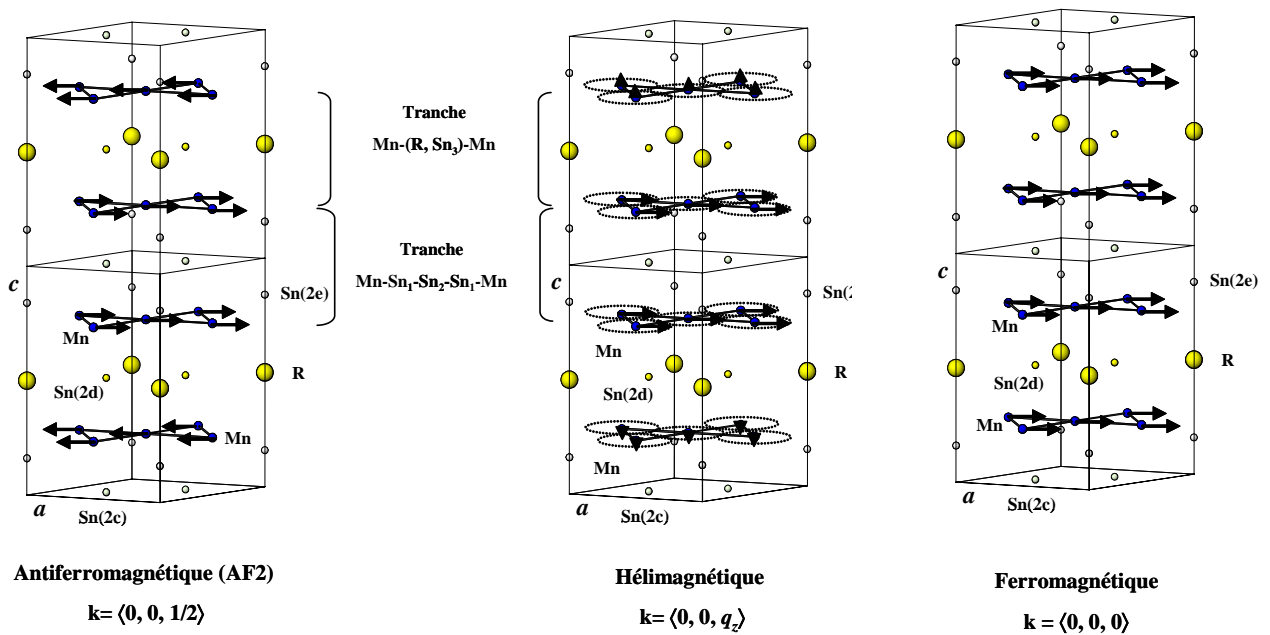


Figure II.2 : Structures magnétiques des composés RMn_6Sn_6 et $RMn_6Sn_{6-x}X'_x$ ($X' = Ga$ ou In) à R non magnétique.



Chapitre II : Etude des stannures de manganèse RMn_6Sn_6 et $\text{RMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{X}'_x$ ($\text{X}' = \text{Ga}$ ou In) à R non magnétique

II.1 Introduction

Le diagramme de la figure II.1 présente de manière schématique l'évolution des propriétés magnétiques des phases RMn_6Sn_6 et $\text{RMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{X}'_x$ ($\text{X}' = \text{Ga}$ ou In) à élément R non magnétique avec la concentration en électrons de valence. Sur la figure II.2 sont représentés les trois arrangements magnétiques couramment rencontrés dans cette famille. La diminution de la CEV s'accompagne d'un abaissement des températures de mise en ordre magnétique et conduit progressivement au ferromagnétisme. Cela transparait déjà au niveau des huit ternaires RMn_6Sn_6 connus avant cette étude ($\text{R} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Yb}, \text{Sc}, \text{Y}, \text{Lu}, \text{Zr}$ et Hf) [1-4]:

- Les composés à R tétravalent (Zr et Hf) sont antiferromagnétiques (structure AF2 de vecteur de propagation $\mathbf{k} = \langle 0, 0, 1/2 \rangle$) avec des températures de Néel voisines de 570 K [3]. Ils s'écartent toutefois légèrement de la colinéarité en dessous de $T_i \sim 70$ K pour adopter une structure hélimagnétique de vecteur de propagation $\mathbf{k} = \langle 0, 0, q_z \sim 0,49 \rangle$.
- Les composés à R trivalent (Sc, Y et Lu) sont hélimagnétiques ($0,1 < q_z < 0,3$) avec des températures de Néel nettement plus basses ($T_N \sim 330$ K) [1-3]. Cependant, le composé LuMn_6Sn_6 adopte au-dessus de ~ 220 K un arrangement de type AF2, ce phénomène dépendant quelque peu de l'échantillon.
- Les composés à R divalent (Mg, Ca et Yb) sont ferromagnétiques avec des températures de Curie proches de l'ambiante [4].

L'évolution de l'antiferromagnétisme/hélimagnétisme vers le ferromagnétisme n'a pu, dans un premier temps, être observée compte tenu de l'absence de solution solide du type $\text{R}_1\text{-}_x\text{R}'_x\text{Mn}_6\text{Sn}_6$ où R est un élément tétra- ou trivalent et R' un élément divalent.

Figure II.3: Arrangements magnétiques de type FAN dans les composés $ZrMn_6Sn_{6-x}Ga_x$ [6].

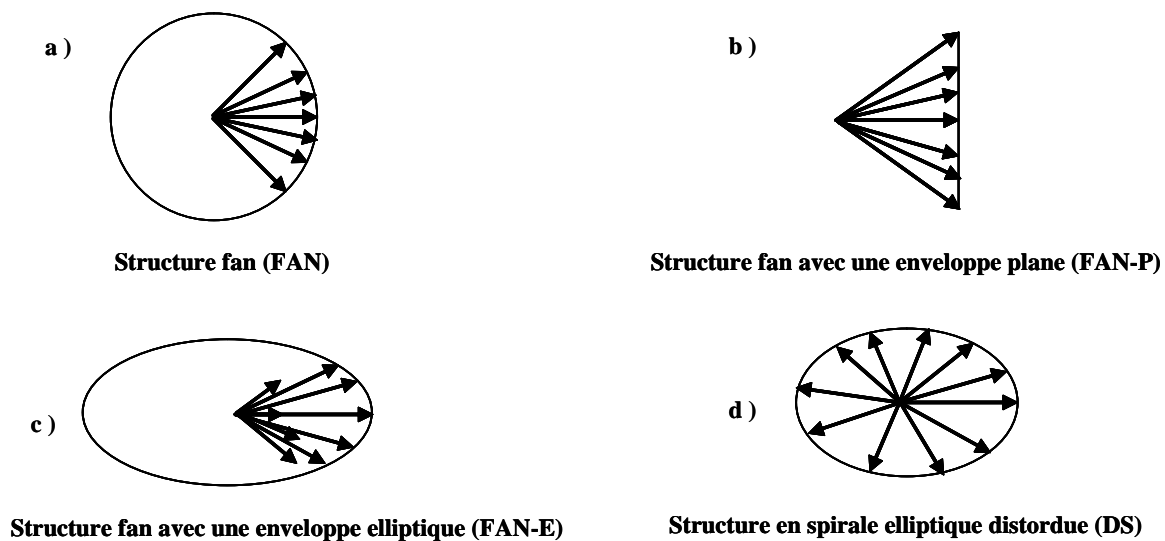
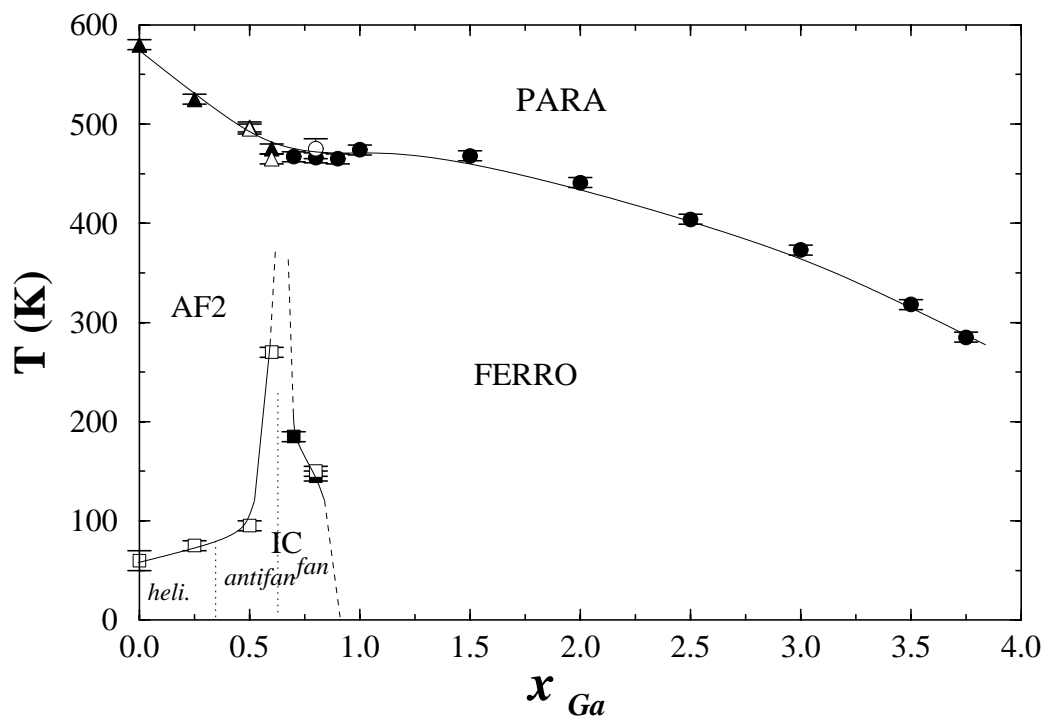


Figure II. 4: Diagramme de phase magnétique (x , T) de la solution solide $ZrMn_6Sn_{6-x}Ga_x$ [6].



En revanche, les solutions solides $\text{RMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{X}'_x$ ($\text{X}' = \text{Ga}$ ou In) qui, à l'exception de la série $\text{ZrMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{Ga}_x$ [5-6], se limitent actuellement aux phases à élément R trivalent [7] permettent de faire varier la CEV, donc le comportement magnétique, de manière plus progressive. Ainsi les phases $\text{RMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{X}'_x$ impliquant un élément R trivalent restent héli magnétiques pour de faibles taux de substitution et sont ferromagnétiques pour des teneurs suffisantes en substituant. Pour des teneurs intermédiaires, des transitions ferromagnétique - héli magnétique au refroidissement et/ou métamagnétiques sont observées. Des phénomènes de magnéto-résistance géante (jusqu'à 30 % à 5 K sous 9 T) sont associés aux transitions métamagnétiques [7-8]. Dans tous les cas les températures de mise en ordre magnétique diminuent avec la substitution.

L'étude de la solution solide $\text{ZrMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{Ga}_x$ [5-6] montre que la substitution de l'étain par le gallium conduit progressivement au ferromagnétisme, comme pour les solutions solides $\text{RMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{X}'_x$ ($\text{X}' = \text{Ga}$ ou In) à R trivalent. Elle fait toutefois ressortir quelques différences et met en évidence des comportements magnétiques encore inobservés dans cette famille. Les températures d'ordre, qui décroissent avec la teneur en gallium, sont nettement supérieures (~ 150 K) à celles des solutions solides à R trivalent [5]. Plus remarquable, les compositions intermédiaires, antiferromagnétiques (AF2) ou ferromagnétiques à haute température transitent vers des états incommensurables de type *antifan* et *fan*, respectivement (figure.II.4) [6] (cf. II.2.1.3.a pour plus de détails). Les structures *fan* sont le plus souvent observées lorsqu'un champ magnétique est appliqué dans le plan d'un héli magnétique mais ont parfois été signalées en champ nul [9-12]. Dans les structures *antifan* le demi-plan d'orientation préférentielle s'inverse au travers de la tranche Mn-[X(2d), R]-Mn (cf. II.2.1). La stabilisation de ces arrangements magnétiques particuliers se manifeste au niveau des courbes d'aimantation isotherme par des transitions métamagnétiques moins abruptes que celles des solutions solides $\text{RMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{X}'_x$ ($\text{X}' = \text{Ga}$ ou In) à R trivalent.

Dans la première partie de ce chapitre nous poursuivons l'étude de la solution solide $\text{ZrMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{Ga}_x$ entamée par T. Mazet et al. [5-6] avec comme objectifs de compléter le diagramme de phase magnétique établi par ces auteurs (figure II.4) dans la zone d'existence des structures *fan* et de caractériser les propriétés magnéto-résistives de ces concentrations intermédiaires. Puis nous étudions l'effet de la substitution de l'étain par l'indium dans les composés à R tétravalent avant d'examiner la zone basse CEV (figure II.1), encore inexplorée.

Figure II.5: Diffractogramme X (CuK α) du composé ZrMn₆Sn_{5,27}Ga_{0,73}.

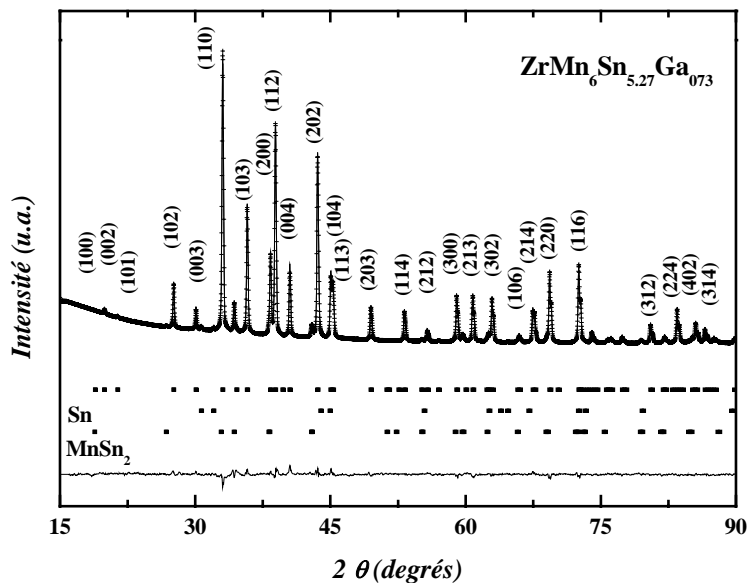


Figure II.6: Répartition des atomes de gallium dans les composés ZrMn₆Sn_{6-x}Ga_x [5].

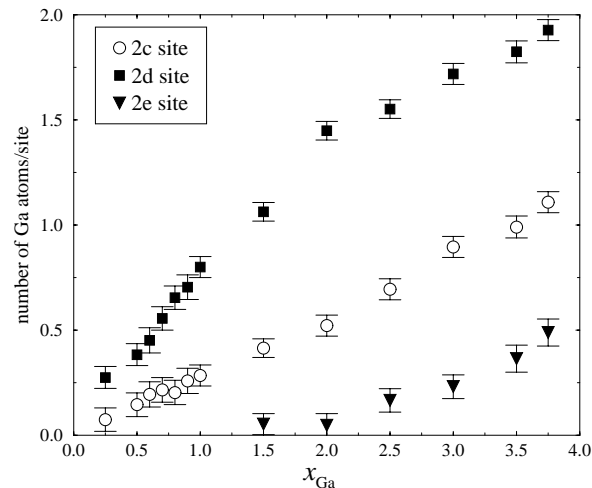


Tableau II.1: Caractéristiques cristallographiques des composés ZrMn₆Sn_{6-x}Ga_x (0,55 ≤ x ≤ 0,81).

| x | a (Å) | c (Å) | Z _{Mn} | Z _{Sn(2e)} | c/a | R _B (%) | R _{wp} (%) | R _e (%) |
|------|----------|----------|-----------------|---------------------|-------|--------------------|---------------------|--------------------|
| 0,55 | 5,427(1) | 8,924(1) | 0,255(1) | 0,169(1) | 1,644 | 8,92 | 7,87 | 6,96 |
| 0,57 | 5,427(1) | 8,922(1) | 0,255(1) | 0,170(1) | 1,644 | 7,85 | 8,71 | 7,76 |
| 0,59 | 5,425(1) | 8,919(1) | 0,255(1) | 0,169(1) | 1,644 | 6,35 | 7,75 | 14,0 |
| 0,61 | 5,424(1) | 8,917(1) | 0,256(1) | 0,169(1) | 1,644 | 6,41 | 8,37 | 11,2 |
| 0,63 | 5,423(1) | 8,914(1) | 0,256(1) | 0,170(1) | 1,644 | 6,59 | 7,80 | 10,7 |
| 0,65 | 5,422(1) | 8,912(1) | 0,255(1) | 0,170(1) | 1,643 | 6,89 | 9,51 | 11,7 |
| 0,67 | 5,421(1) | 8,910(1) | 0,256(1) | 0,168(1) | 1,643 | 7,51 | 8,28 | 10,8 |
| 0,69 | 5,420(1) | 8,909(1) | 0,256(1) | 0,168(1) | 1,643 | 6,94 | 8,11 | 12,1 |
| 0,71 | 5,419(1) | 8,907(1) | 0,255(1) | 0,169(1) | 1,644 | 7,11 | 9,43 | 10,2 |
| 0,73 | 5,418(1) | 8,906(1) | 0,256(1) | 0,169(1) | 1,643 | 6,35 | 7,58 | 10,1 |
| 0,75 | 5,417(1) | 8,904(1) | 0,256(1) | 0,169(1) | 1,643 | 6,61 | 8,26 | 13,0 |
| 0,77 | 5,414(1) | 8,901(1) | 0,256(1) | 0,170(1) | 1,644 | 6,94 | 8,41 | 10,7 |
| 0,79 | 5,413(1) | 8,897(1) | 0,255(1) | 0,169(1) | 1,643 | 6,96 | 8,37 | 10,9 |
| 0,81 | 5,411(1) | 8,894(1) | 0,255(1) | 0,168(1) | 1,644 | 5,41 | 7,52 | 6,50 |

II.2 Les phases RMn_6Sn_6 et $\text{RMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{X}'_x$ ($\text{X}' = \text{Ga}$ ou In) à CEV élevée

II.2.1 La série $\text{ZrMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{Ga}_x$ ($0,55 \leq x \leq 0,81$)

II.2.1.1 Synthèse et cristallographie

Les composés de la série $\text{ZrMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{Ga}_x$ ont été synthétisés en utilisant le protocole A (cf. annexe A.1.2) avec un traitement thermique à 650°C . Des recuits assez longs (5 semaines) entrecoupés de deux broyages intermédiaires ont été effectués afin d'assurer une bonne homogénéité des échantillons ainsi qu'une répartition optimale des atomes de Ga. Malgré quelques tentatives, nous n'avons pas réussi à préparer de composés $\text{HfMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{Ga}_x$. Un grand nombre d'échantillons avec $0,55 \leq x \leq 0,81$ (x évoluant par pas de 0,02) a été préparé. Les mesures effectuées à la microsonde électronique montrent qu'au sein des phases 166 la concentration en gallium est homogène et proche de la composition nominale. Quelques échantillons contiennent de faibles quantités des impuretés $\text{Sn}\beta$, MnSn_2 , Mn_3Sn_2 ou ZrGa_2 .

Les clichés de diffraction X (figure II.5) montrent que tous les composés préparés sont isotopes de HfFe_6Ge_6 avec des paramètres de maille qui décroissent avec la teneur en gallium (tableau II.1), conformément aux tailles atomiques de l'étain et du gallium. L'analyse Rietveld menée à l'aide du programme fullprof [13] conduit à une distribution des atomes de gallium sur les trois sites cristallographiques en excellent accord avec celle de la référence [5] (figure II.6) : dans cette gamme de concentration le site 2d est très préférentiellement substitué alors que le site 2e n'est occupé que par des atomes d'étain. Elle montre en outre que la concentration totale en impureté n'excède pas 5 % en masse.

Figure II.7.a: Courbes thermomagnétiques des composés $\text{ZrMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{Ga}_x$ ($0.55 \leq x \leq 0.81$).

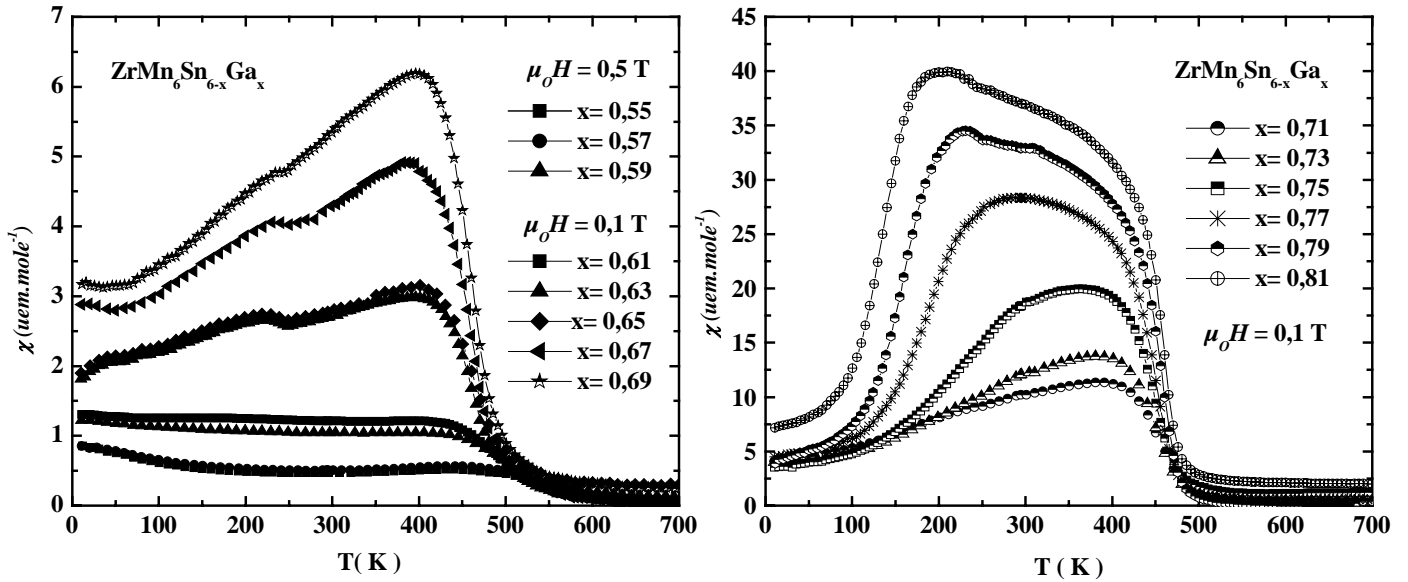
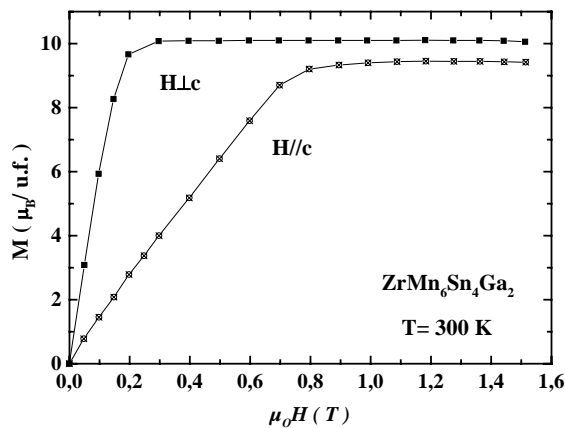


Tableau II.2: Caractéristiques magnétiques des composés $\text{ZrMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{Ga}_x$ ($0,55 < x \leq 0,81$).

| x | $T_N \pm (5 K)$ | $T_C \pm (5 K)$ | $T_i \pm (5 K)$ | $M_{\max}^{7T} (\mu_B/u.f.)$ à 5 K |
|------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------------------------|
| 0,55 | 491 | - | - | 3,23 |
| 0,57 | 486 | - | - | 3,47 |
| 0,59 | 476 | - | - | 4,46 |
| 0,61 | 473 | - | - | 4,95 |
| 0,63 | 467 | - | - | 6,05 |
| 0,65 | 461 | - | - | 8,11 |
| 0,67 | 465 | - | - | 8,95 |
| 0,69 | 466 | - | - | 9,76 |
| 0,71 | - | 461 | 153 | 11,83 |
| 0,73 | - | 451 | 194 | 11,84 |
| 0,75 | - | 450 | 224 | 11,94 |
| 0,77 | - | 450 | 185 | 11,81 |
| 0,79 | - | 456 | 160 | 11,68 |
| 0,81 | - | 460 | 135 | 11,61 |

Figure II.7.b: Variation de l'aimantation du monocristal $\text{ZrMn}_6\text{Sn}_4\text{Ga}_2$ à 300 K.



II.2.1.2 Propriétés magnétiques macroscopiques

Les courbes thermomagnétiques enregistrées avec le DSM8 entre 5 K et 700 K (sous $\mu_0H = 0,5$ T pour $0,55 \leq x < 0,61$ et sous $\mu_0H = 0,1$ T pour $0,61 \leq x \leq 0,81$) après refroidissement en champ nul (ZFC pour *zero field cooled*) sont représentées sur la figure II.7.a. En bon accord avec les résultats de la référence [5] elles montrent que la température de mise en ordre magnétique est quasi constante dans ce domaine de concentration ($0,55 \leq x \leq 0,81$) alors que la réponse magnétique évolue énormément. Pour $x \leq 0,69$, les composés sont essentiellement antiferromagnétiques mais présentent de faibles composantes ferromagnétiques qui évoluent avec la température et qui, comme cela est discuté en [5-6], peuvent être intrinsèques aux composés ou provenir de quelques grains plus riches en gallium. Plus la concentration en gallium est élevée plus cette composante ferromagnétique est importante. Elle se distingue nettement pour $x \geq 0,71$; ces composés s'ordonnent ferromagnétiquement puis, à basse température, évoluent vers un état de plus faible aimantation. Le domaine ferromagnétique haute température est d'autant plus vaste et son aimantation d'autant plus grande que la concentration en gallium est élevée.

Les courbes d'aimantation isotherme enregistrées à l'aide du PPMS à 5 K et 300 K sous un champ maximum de 7 T sont représentées sur la figure II.8. Ces courbes confirment que plus la température et la concentration en gallium sont basses plus le caractère antiferromagnétique est marqué. Alors que les composés les plus riches en gallium ($x \geq 0,71$) ont un comportement globalement ferromagnétique à 300 K, ils présentent à 5 K une transition métamagnétique assez nette en champ relativement faible (< 1 T), bien que la susceptibilité initiale soit déjà élevée. A cette température l'aimantation maximale mesurée sous 7 T ($\sim 12 \mu_B/u.f.$) est assez proche de celle attendue pour un alignement ferromagnétique des moments magnétiques de $2,2 \mu_B/Mn$, bien que la saturation ne soit pas complètement atteinte. Par ailleurs, la mesure effectuée à 300 K sur un monocristal de $ZrMn_6Sn_4Ga_2$ (figure II.7.b) confirme l'anisotropie planaire déduite de l'étude antérieure par diffraction des neutrons [5]. L'allure des courbes $M(H)$ des composés moins riches en gallium ($x < 0,71$) est différente. Ces courbes révèlent des transitions de type métamagnétique (au point d'inflexion) nettement moins prononcées. Les champs seuils sont d'autant plus élevés que la concentration en gallium est faible. Dans cette gamme de concentration ($x < 0,71$), l'aimantation maximale enregistrée sous 7 T, généralement plus importante à 300 K qu'à 5 K, augmente rapidement avec la concentration en gallium (tableau II.2) mais reste, à 5 K, bien inférieure à celle correspondant à l'alignement complet des moments. Dans tous les cas, les courbes d'aimantation isotherme présentent un certaine hystérèse, particulièrement visible à 5 K pour $x = 0,69$; $0,71$ et $0,73$ (figure II.8).

Figure II.8: Courbes d'aimantation isotherme à 300 K et 5 K des composés $\text{ZrMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{Ga}_x$ ($0,55 \leq x \leq 0,81$).

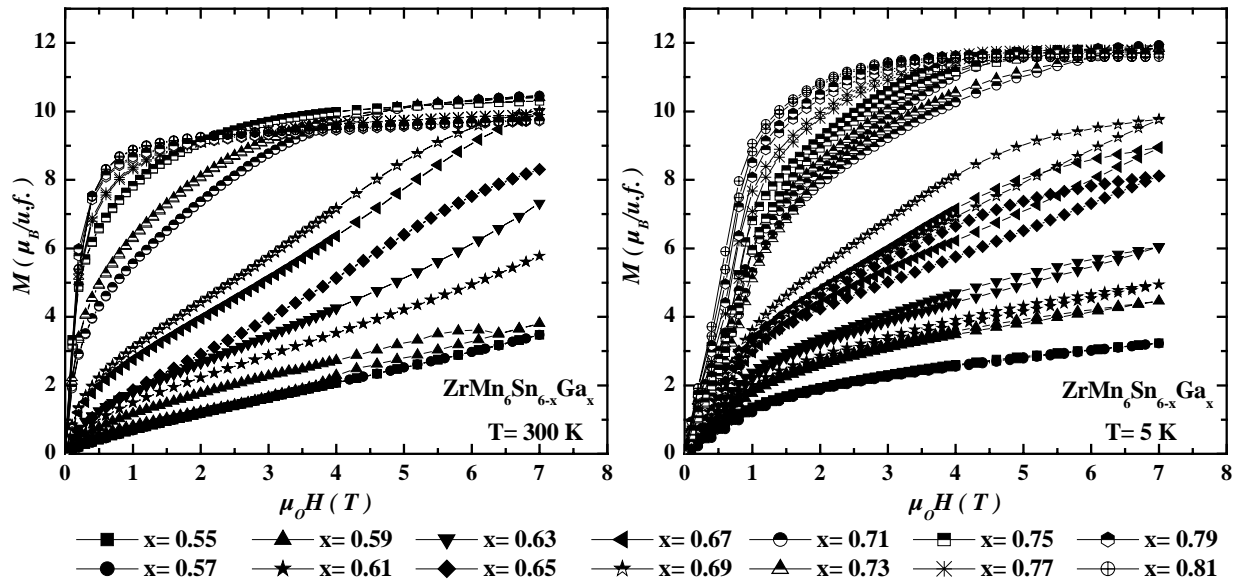
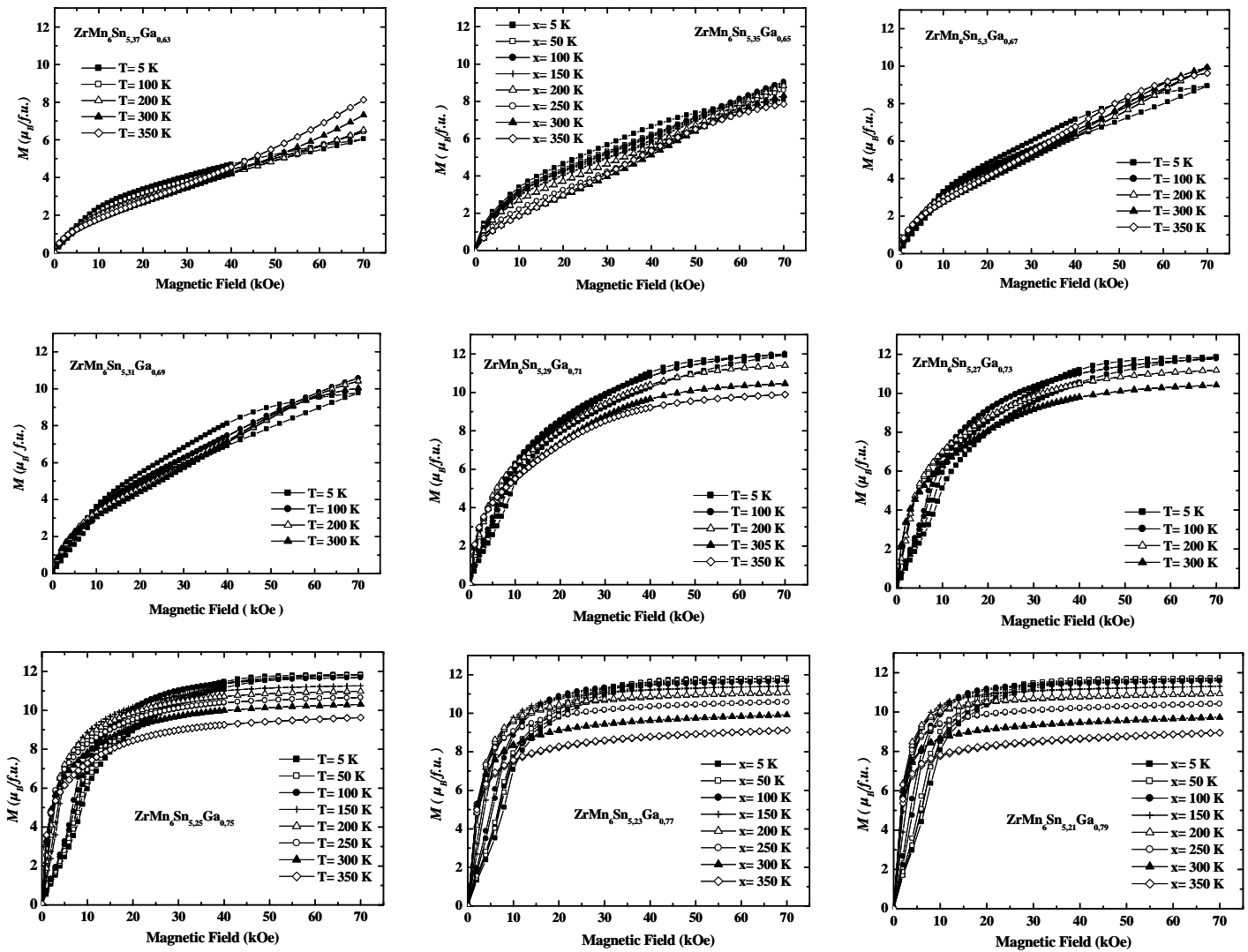


Figure II.9: Courbes d'aimantation isotherme des composés $\text{ZrMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{Ga}_x$ ($0,63 \leq x \leq 0,79$) à différentes températures.



II.2.1.3 Les arrangements magnétiques des composés $\text{ZrMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{Ga}_x$ ($0,55 \leq x \leq 0,77$)

II.2.1.3.a Introduction : les structures de type fan

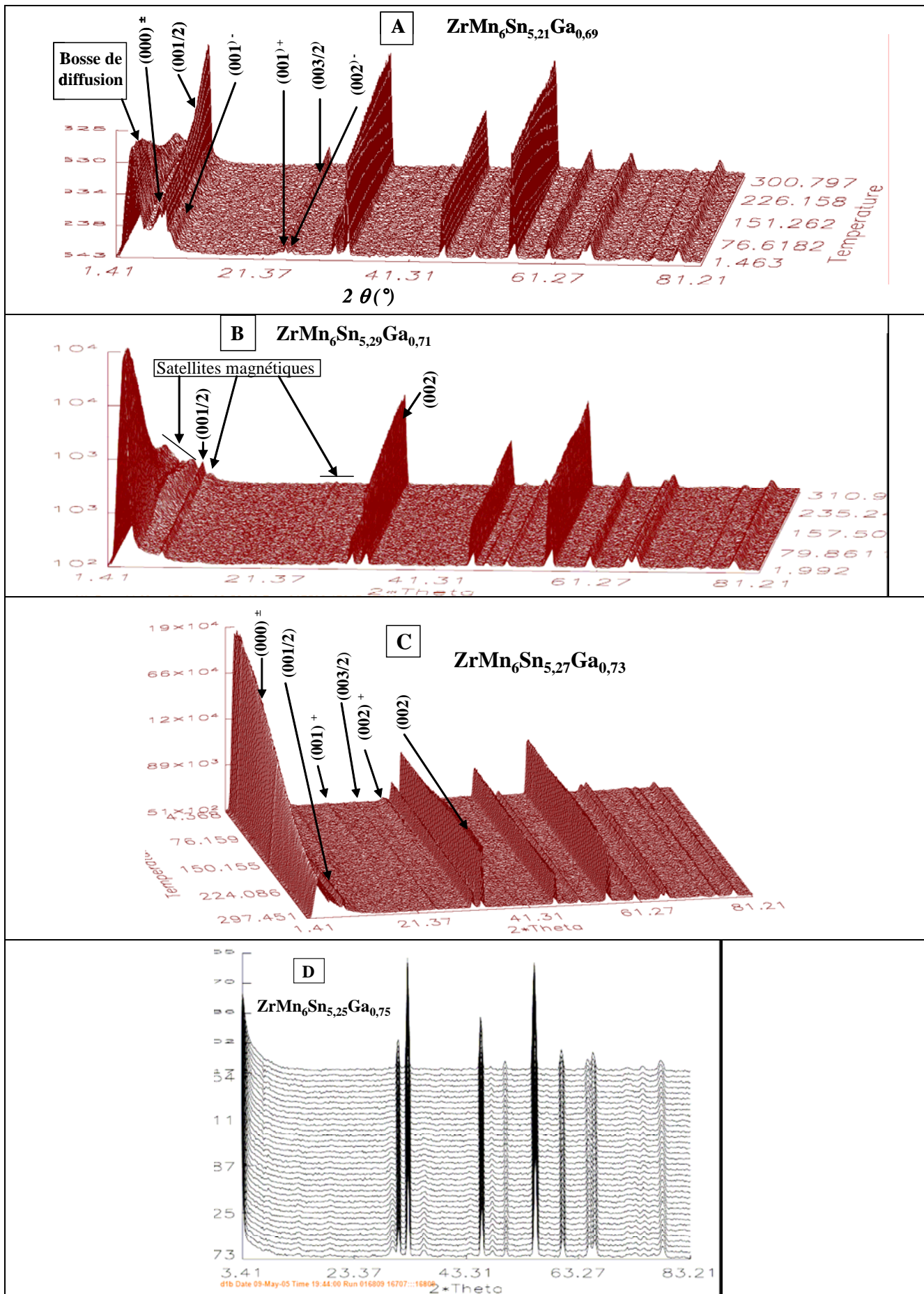
La « vraie » structure fan (figure II.3.a), qui correspond à une répartition en éventail des moments magnétiques, est généralement observée lorsqu'un champ magnétique est appliqué dans le plan d'un héli-magnétique mais a parfois été détectée en champ nul [9-12]. Les diagrammes de diffraction neutronique correspondants se caractérisent par la présence simultanée de pics de Bragg ferromagnétiques et de satellites incommensurables du premier et second ordre.

Sur les diffractogrammes du composé $\text{ZrMn}_6\text{Sn}_{5,2}\text{Ga}_{0,8}$ étudié précédemment par T. Mazet et al. [6], seuls sont présents les pics de diffraction ferromagnétiques (de vecteur de propagation $\mathbf{k} = \langle 0, 0, 0 \rangle$) et les satellites du premier ordre du vecteur de propagation $\mathbf{k}' = \langle 0, 0, q_z \approx 0,07 \rangle$. Les satellites du second ordre ne sont pas observés, soit par qu'ils sont trop faibles pour être détectés soit parce qu'ils ne sont pas présents. Comme cela a été discuté par P. Schobinger-Papamentellos et al. [14-15], plusieurs modèles sont alors envisageables. Contrairement à la vraie structure fan, tous ces modèles conduisent à une certaine modulation de l'amplitude du moment magnétique. Dans le premier modèle (modèle I), on considère que les satellites proviennent d'une composante modulée en amplitude (\mathbf{m}_{sine}) transverse à la composante ferromagnétique (\mathbf{m}_F) :

$$\vec{m}_{\text{sine}} = m_A \cos(\vec{k} \cdot \vec{R}_n + \varphi) \vec{u} \quad (\text{eq. 1})$$

où m_A est l'amplitude de la modulation, \mathbf{R}_n est le vecteur position dans la $n^{\text{ième}}$ maille chimique, \mathbf{u} est un vecteur unitaire perpendiculaire à \mathbf{m}_F et φ est la phase. Alors la superposition cohérente de \mathbf{m}_F et \mathbf{m}_{sine} correspond à un arrangement de type fan, mais avec une enveloppe plane (FAN-P), plus ou moins ouvert en fonction de l'amplitude relative de \mathbf{m}_F et \mathbf{m}_{sine} (figure II.3b). L'amplitude maximale du moment magnétique du manganèse est donnée par $m_{\text{max}} = \sqrt{(m_A^2 + m_F^2)}$ et l'angle de l'éventail est défini comme $\alpha = 2 \tan^{-1}(m_A / m_F)$.

Figure II.10: Différentes rampes neutroniques collectées pour les composés $\text{ZrMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{Ga}_x$ ($0,55 \leq x \leq 0,77$).



Dans $\text{ZrMn}_6\text{Sn}_{5,2}\text{Ga}_{0,8}$, les plans (001) de Mn sont ferromagnétiques et c'est l'aimantation de ces plans qui se répartit en éventail. Dans le second modèle (modèle II) on fait l'hypothèse que les satellites ont pour origine une composante hélimagnétique planaire \mathbf{m}_{heli} donnée par :

$$\vec{m}_{\text{heli}} = m_{\text{heli}} \cos(\vec{k} \cdot \vec{R}_n + \varphi) \vec{u} + m_{\text{heli}} \sin(\vec{k} \cdot \vec{R}_n + \varphi) \vec{v} \quad (\text{eq. 2})$$

où \mathbf{u} et \mathbf{v} sont des vecteur unitaires orthogonaux du plan de base. Si $m_{\text{heli}} > m_F$ cela conduit à un arrangement en spirale elliptique distordue (DS) (figure II.3d). Dans le cas inverse ($m_{\text{heli}} < m_F$), une structure de type fan mais avec une enveloppe elliptique (FAN-E) est obtenue (figure II.3c). Dans les deux cas, l'amplitude du moment magnétique est comprise entre $|m_F - m_{\text{heli}}|$ et $|m_F + m_{\text{heli}}|$.

Les diffractogrammes neutroniques basse température des composés $\text{ZrMn}_6\text{Sn}_{5,5}\text{Ga}_{0,5}$ et $\text{ZrMn}_6\text{Sn}_{5,4}\text{Ga}_{0,6}$ [6] sont caractérisés par la présence simultanée des pics antiferromagnétiques $\mathbf{k} = \langle 0, 0, 1/2 \rangle$ et incommensurables $\mathbf{k}' = \langle 0, 0, q_z \approx 0,46 \rangle$. Par analogie, tous les arrangements résultant de la superposition de ces deux composantes ont été baptisés *antifan*. Dans les structures *antifan* des composés $\text{ZrMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{Ga}_x$ ($x = 0,50$ et $0,60$) le demi-plan d'orientation préférentielle des moments magnétiques [i.e. de l'aimantation des plans (001)] s'inverse au travers de la tranche Mn-[Zr,Sn/Ga(2d)]-Mn. Ce type d'arrangement antiferromagnétique en éventail a également été signalé pour des multicouches CeH_2/Fe [16].

II.2.1.3.b Etude par diffraction des neutrons

De nombreux diffractogrammes neutroniques (figure II.10) ont été collectés à l'aide du diffractomètre D1B à l'Institut Laue Langevin de Grenoble ($\lambda = 2.52 \text{ \AA}$) ; entre 2 K et 300 K dans un cryostat standard pour $x = 0,55 ; 0,65 ; 0,67 ; 0,69 ; 0,71 ; 0,73 ; 0,75$ et $0,77$. Les composés $\text{ZrMn}_6\text{Sn}_{5,3,1}\text{Ga}_{0,69}$, $\text{ZrMn}_6\text{Sn}_{5,29}\text{Ga}_{0,71}$, $\text{ZrMn}_6\text{Sn}_{5,27}\text{Ga}_{0,73}$ et $\text{ZrMn}_6\text{Sn}_{5,25}\text{Ga}_{0,75}$ ont également été étudiés entre 300 K et 600 K grâce à un four.

Les affinements ont été effectués à l'aide du programme Fullprof [13] en prenant la distribution des atomes de gallium issue des affinements des diffractogrammes X. Quelques diffractogrammes neutroniques et rampes thermiques sont présentés sur les figures (II.10-II.14).

Figure II.11: Diffractogrammes neutroniques de $\text{ZrMn}_6\text{Sn}_{5,45}\text{Ga}_{0,55}$ et $\text{ZrMn}_6\text{Sn}_{5,21}\text{Ga}_{0,69}$.

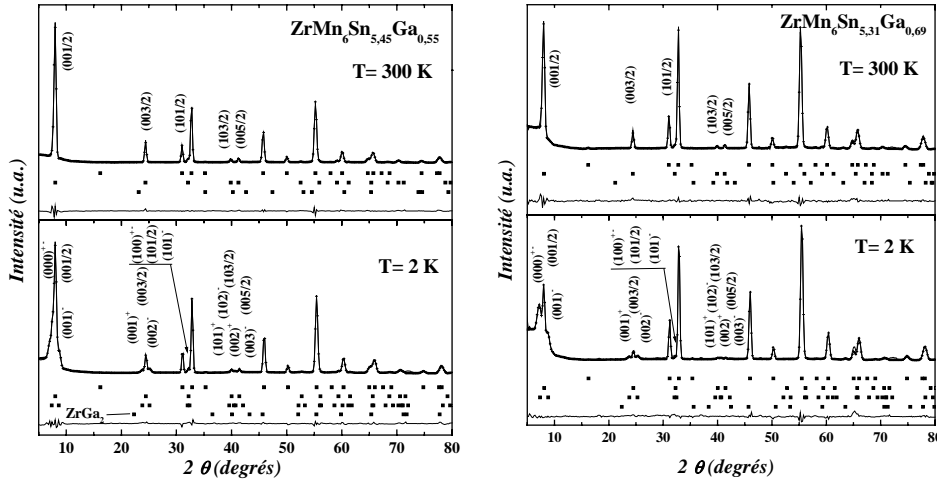


Figure II.12: Diffractogrammes neutroniques de $\text{ZrMn}_6\text{Sn}_{5,25}\text{Ga}_{0,75}$.

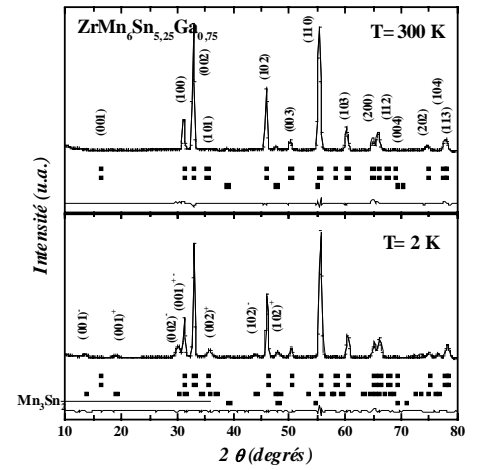


Tableau II.3: Résultats des affinements neutroniques des composés $\text{ZrMn}_6\text{Sn}_6\text{Ga}_x$ ($x = 0,55 ; 0,61 ; 0,65 ; 0,67 ; 0,69 ; 0,75$ et $0,77$).

| x | T (K) | m_F/m_{AF} (μ_B) | $m_{\text{héli}}$ (μ_B) | q_z (u.r.r.) | φ ($^\circ$) | $R_n ; R_m$ (%) | $R_{\text{héli}}$ (%) | $R_{wp} ; R_e$ (%) | T_f (K) |
|------|---------|--------------------------|-------------------------------|----------------|------------------------|-----------------|-----------------------|--------------------|----------------|
| 0,55 | 300 | 1,86(1) | - | - | - | 2,46 ; 4,76 | - | 8,71 ; 1,36 | ≈ 165 |
| | 2 | 1,56(1) | 1,32(3) | 0,461(1) | 74(1) | 4,11 ; 5,44 | 9,94 | 8,80 ; 1,41 | |
| 0,61 | 300 | 1,61(1) | - | - | - | 5,67 ; 6,75 | - | 9,80 ; 3,94 | Non déterminée |
| | 2 | | | | | | | | |
| 0,65 | 300 | 1,50(1) | - | - | - | 3,49 ; 8,89 | - | 9,79 ; 1,35 | ≈ 285 |
| | 2 | 1,14(2) | 1,09(3) | 0,454(1) | 78(2) | 4,80 ; 7,71 | 14,6 | 12,0 ; 1,42 | |
| 0,67 | 300 | | | | | | | | Non déterminée |
| | 2 | 0,93(2) | 0,97(2) | 0,453(1) | 74(2) | 4,92 ; 11,4 | 16,4 | 11,1 ; 2,32 | |
| 0,69 | 300 | 1,21(2) | - | - | - | 5,27 ; 7,99 | - | 10,8 ; 5,74 | ≈ 295 |
| | 2 | 0,77(3) | 0,96(3) | 0,454(2) | 82(2) | 6,12 ; 10,4 | 14,5 | 11,1 ; 2,93 | |
| 0,75 | 300 | 0,84(9) | - | - | - | 5,28 ; 16,6 | - | 8,88 ; 2,01 | ≈ 224 |
| | 2 | 0,42(13) | 2,09(15) | 0,166(1) | 28(1) | 2,48 ; 15,0 | 16,8 | 7,85 ; 1,58 | |
| 0,77 | 300 | | | | | | | | Non déterminée |
| | 2 | 0,65(10) | 2,17(5) | 0,143(1) | 25(1) | 3,01 ; 15,3 | 20,3 | 8,83 ; 2,52 | |

On peut regrouper les comportements en trois catégories. Les composés pour lesquels $0,55 \leq x \leq 0,69$ qui ont des caractéristiques plutôt antiferromagnétiques. Les composés pour lesquels $x \geq 0,75$ qui sont plutôt ferromagnétiques. Enfin les phases avec $x = 0,71$ et $0,73$, proches des compositions critiques pour lesquelles, à une certaine température, les états paramagnétiques, commensurables et incommensurables coexistent (point de Lifshitz).

Lorsque $0,55 \leq x \leq 0,69$ (figure II.11), les composés ont un comportement analogue à celui des composés $\text{ZrMn}_6\text{Sn}_{5,50}\text{Ga}_{0,50}$ et $\text{ZrMn}_6\text{Sn}_{5,40}\text{Ga}_{0,60}$ de la référence [6]. Ils adoptent la structure AF2 à haute température ($\mathbf{k} = \langle 0, 0, 1/2 \rangle$) où les plans faciles (001) ferromagnétiques de Mn sont empilés suivant l'axe c selon la séquence + - - +. Puis, ils transitent en dessous de T_t vers les arrangements de type *antifan* précédemment décrits ($\mathbf{k} = \langle 0, 0, 1/2 \rangle + \mathbf{k}' = \langle 0, 0, q_z \sim 0,45 \rangle$). Les pics magnétiques incommensurables sont notablement plus larges que les raies commensurables, signe d'un degré d'ordre à longue distance inférieur. L'amplitude q_z du vecteur de propagation \mathbf{k}' dépend assez peu de la température et de la composition. Comme le laissait présager le diagramme de phase magnétique de la référence [6] (figure II.4), la température de transition T_t est d'autant plus haute que la concentration en gallium est élevée (tableau II.2 et figure II.8). L'ensemble des paramètres affinés à 300 K et 2 K et les principaux facteurs de confiance sont rassemblés dans le tableau II.3. Les principaux paramètres des différents modèles possibles (modèle I ou modèle II) sont présentés dans le tableau II.5. On constate que, à toute température, les moments magnétiques affinés sont d'autant plus petits que la concentration en gallium est élevée et toujours nettement inférieurs à ceux ($\sim 1,9 \mu_B$ à 300 K et $\sim 2,2 \mu_B$ à 2 K) des compositions plus pauvres (ex : ZrMn_6Sn_6) ou plus riches (ex : $\text{ZrMn}_6\text{Sn}_5\text{Ga}_1$) en gallium (i.e. moins proches des compositions critiques). Le composé $\text{ZrMn}_6\text{Sn}_{5,40}\text{Ga}_{0,60}$ étudié par T. Mazet et al. [6] présente les mêmes caractéristiques. Ces auteurs ont suggéré que la faible amplitude des moments affinés pourrait être due au fait qu'une partie de l'intensité magnétique serait 'perdue' en raison de l'absence d'ordre à longue distance. Ces composantes non cohérentes du moment magnétique pourraient être à l'origine des faibles contributions ferromagnétiques détectées par mesures magnétiques mais imperceptibles sur les diffractogrammes neutroniques. On remarque en revanche sur nos diffractogrammes des bosses de diffusion à bas angles, caractéristiques d'un ordre à courte distance, dont l'intensité augmente avec la température et avec la teneur en gallium (figure II.10).

Figure II.13: Diffractogrammes neutroniques du composé $\text{ZrMn}_6\text{Sn}_{5,29}\text{Ga}_{0,71}$.

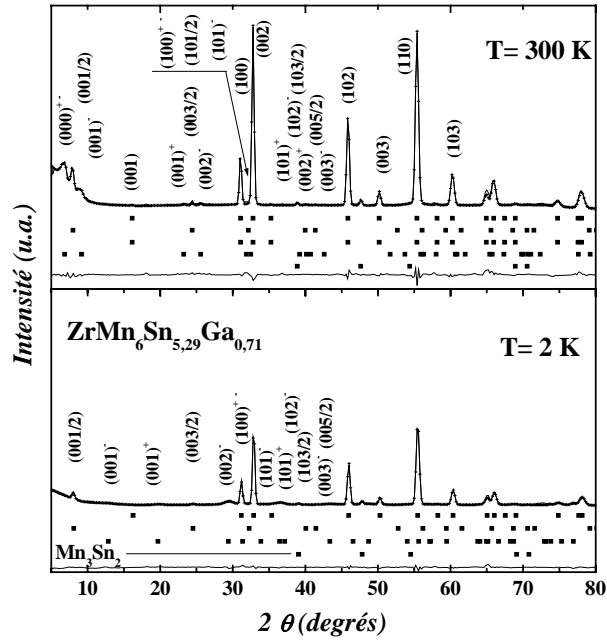


Figure II.15: Variation thermique de l'intensité de quelques raies magnétiques et variation thermique de la composante q_z du composé $\text{ZrMn}_6\text{Sn}_{5,29}\text{Ga}_{0,71}$.

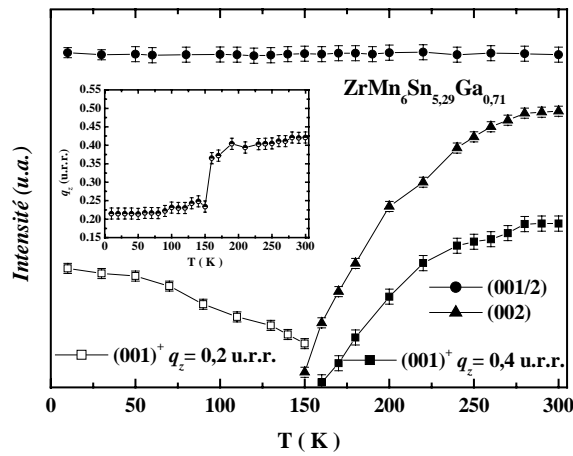


Figure II.14: Diffractogrammes neutroniques du composé $\text{ZrMn}_6\text{Sn}_{5,27}\text{Ga}_{0,73}$.

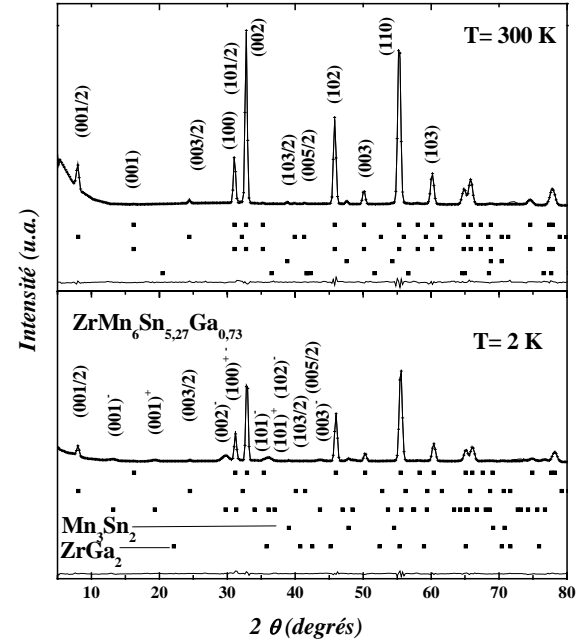


Figure II.16: Variation thermique de l'intensité de quelques raies magnétiques du composé $\text{ZrMn}_6\text{Sn}_{5,27}\text{Ga}_{0,73}$.

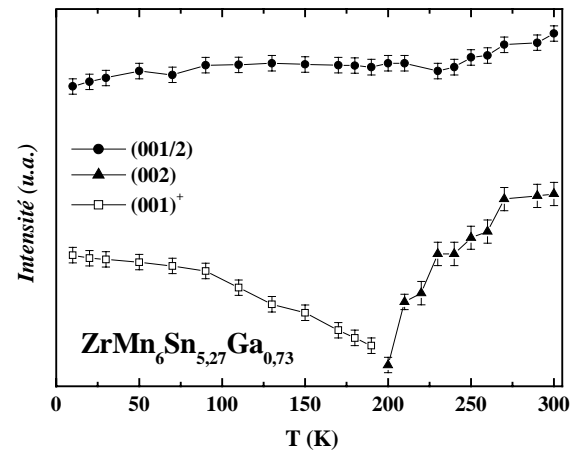


Tableau II.4: Résultats des affinements neutroniques des composés $\text{ZrMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{Ga}_x$ ($x = 0,71$ et $0,73$).

| x | 0,71 | | 0,73 | |
|---------------------------------------|--------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
| T (K) | 300 | 2 | 300 | 2 |
| m_F/m_{AF} (μ_B) | 0,77(9) / 0,39(1) | ---/0,32(1) | 0,84(8) / 0,46(1) | ---/0,38(1) |
| $m_{\text{héli}}$ (μ_B) | 0,49(2) | 1,71(4) | - | 1,84(3) |
| q_z (u.r.r.) | 0,429(2) | 0,208(1) | - | 0,186(1) |
| φ ($^\circ$) | 75(5) | 25(3) | - | 30(1) |
| R_n ; R_m ; $R_{\text{héli}}$ (%) | 5,56 ; 25,9 ; 25,4 | 4,06 ; 97,4 ; 33,6 | 4,23 ; 35,0 ; - | 2,61 ; 27,6 ; 19,4 |
| R_{WP} ; R_e (%) | 11,9 ; 1,96 | 11,0 ; 2,04 | 8,85 ; 2,57 | 8,38 ; 1,34 |
| T_f (K) | ≈ 151 | | ≈ 199 | |

Cet ordre à longue distance imparfait se manifeste également dans le cas du composé $\text{ZrMn}_6\text{Sn}_{5,25}\text{Ga}_{0,75}$. A 300 K, l'affinement effectué en considérant un simple arrangement ferromagnétique planaire ($\mathbf{k} = \langle 0, 0, 0 \rangle$) conduit à un moment magnétique de seulement $0,84(9) \mu_{\text{B}}/\text{Mn}$ et le diffractogramme correspondant montre clairement l'existence de pics mal définis et de faible intensité répartis aux pieds des pics ferromagnétiques (figure II.12) ainsi qu'une bosse très prononcée aux petits angles (figure II.10.D). Au fur et à mesure que la température décroît, ces pics croissent et coalescent pour se structurer clairement vers $T_t \sim 220$ K en un ensemble de satellites magnétiques de vecteur de propagation $\mathbf{k} = \langle 0, 0, q_z \sim 0,17 \rangle$ dont la composante dépend peu de la température. Les pics restent larges mais les données neutroniques peuvent aisément être affinées (tableau II.3) en considérant une structure de type fan (FAN-P, FAN-E ou DS). Le composé $\text{ZrMn}_6\text{Sn}_{5,23}\text{Ga}_{0,77}$, n'a été mesuré qu'à 2 K. Il adopte également une structure de type fan caractérisée par un vecteur de propagation \mathbf{k}' de moindre amplitude ($q_z \sim 0,14$).

L'ensemble de ces observations corrobore les hypothèses de la référence [6]. Il est donc clair que les arrangements de types *fan* et *antifan* décrits plus haut ne constituent qu'une représentation idéale des structures magnétiques réelles des phases $\text{ZrMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{Ga}_x$ proches des compositions critiques (i.e. $0,5 < x < 0,9$). Les structures magnétiques réelles sont plus désordonnées et doivent se rapprocher de celles rencontrées dans les amorphes.

Les diffractogrammes neutroniques des composés $\text{ZrMn}_6\text{Sn}_{5,29}\text{Ga}_{0,71}$ et $\text{ZrMn}_6\text{Sn}_{5,27}\text{Ga}_{0,73}$ (figure II.13-II.14) font apparaître des comportements nouveaux assez délicats à analyser.

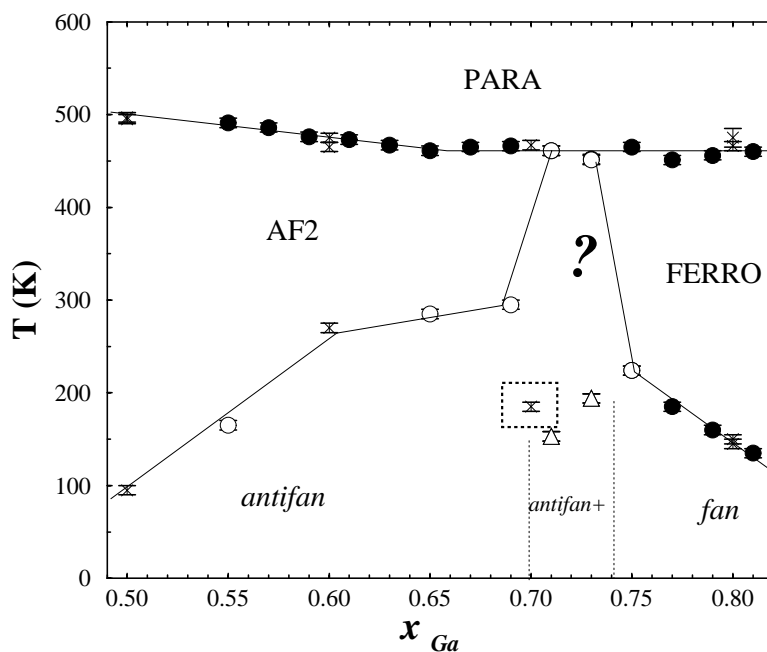
En effet, pour $x = 0,71$, trois types de contributions magnétiques coexistent à haute température et il semble que cela soit le cas dès la température de mise en ordre ($T = 461$ K). Les diagrammes correspondants, qui présentent une bosse de diffusion à bas angles, ne peuvent être complètement indexés qu'en considérant à la fois des composantes ferromagnétiques ($\mathbf{k} = \langle 0, 0, 0 \rangle$), antiferromagnétiques ($\mathbf{k}' = \langle 0, 0, 1/2 \rangle$) et incommensurables $\mathbf{k}'' = \langle 0, 0, q_z \sim 0,4 \rangle$. En dessous de $T \sim 300$ K, l'amplitude du vecteur de propagation \mathbf{k}'' et l'intensité des satellites correspondants diminuent jusqu'à ce que les pics $(000)^\pm$ se confondent avec la bosse de diffusion ($T \sim 150$ K). En dessous de cette température l'intensité de la bosse de diffusion augmente nettement et elle finit par former un pic alors que des satellites incommensurables deviennent à nouveau visible (figure II.10.B). Ces satellites ainsi que le pic à l'origine s'indexent en considérant le vecteur de propagation $\mathbf{k}'' = \langle 0, 0, q_z \sim 0,2 \rangle$. Dans le même temps (i.e. pour $T < 300$ K) l'intensité ferromagnétique ($\mathbf{k} = \langle 0, 0, 0 \rangle$) diminue continûment jusqu'à devenir nulle vers 100 K alors que l'intensité des raies antiferromagnétiques ($\mathbf{k}' = \langle 0, 0, 1/2 \rangle$) reste constante (figure II.15).

Tableaux II.5 a et b: Différents modèles possibles pour l'arrangement magnétique des composés $ZrMn_6Sn_{6-x}Ga_x$ à 2 K - (a) : $x = 0,55 ; 0,65 ; 0,67 ; 0,69 ; 0,75$ et $0,77$; (b) : $x = 0,71$ et $0,73$.

| x | | 0,55 | 0,65 | 0,67 | 0,69 | 0,75 | 0,77 |
|------------|-----------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-------|-------|
| Modèles I | Type | ANTIFAN-P | ANTIFAN-P | ANTIFAN-P | ANTIFAN-P | FAN-P | FAN-P |
| | α ($^\circ$) | 100 | 107 | 112 | 121 | 164 | 156 |
| | m_{max} (μ_B) | 2,43 | 1,92 | 1,66 | 1,56 | 2,98 | 3,14 |
| Modèles II | Type | ANTIFAN-E | ANTIFAN-E | DS | DS | DS | DS |
| | m_{min} (μ_B) | 0,24 | 0,05 | 0,04 | 0,19 | 1,67 | 1,52 |
| | m_{max} (μ_B) | 2,88 | 2,23 | 1,90 | 1,73 | 2,51 | 2,82 |

| x | | 0,71 | 0,73 |
|-----------|-----------------------|-----------|-----------|
| Modèle I | Type | ANTIFAN-P | ANTIFAN-P |
| | α ($^\circ$) | 165 | 163 |
| | m_{max} (μ_B) | 2,44 | 2,63 |
| Modèle II | Type | ANTIFAN-E | ANTIFAN-E |
| | m_{min} (μ_B) | 1,39 | 1,46 |
| | m_{max} (μ_B) | 2,03 | 2,22 |

Figure II.17 : Diagramme de phase magnétique (x, T) de la solution solide $ZrMn_6Sn_{6-x}Ga_x$ ($0,50 \leq x \leq 0,81$) construit à partir des données des références [5] et [6] (\times : mesures magnétiques et diffraction des neutrons) et de celles issues du présent travail (\bullet : mesures magnétiques ; \circ : diffraction des neutrons ; sauf pour la transition basse température de $x = 0,71$ et $x = 0,73$ repérée par des triangles).



Pour $x = 0,73$, la situation est plus simple. A haute température, seules sont présentes, en plus de la bosse de diffusion, les composantes ferromagnétiques ($\mathbf{k} = \langle 0, 0, 0 \rangle$) et antiferromagnétiques ($\mathbf{k}' = \langle 0, 0, 1/2 \rangle$). L'intensité antiferromagnétique est pratiquement constante entre 300 K et 2 K, alors que l'intensité ferromagnétique diminue nettement à partir de $T \sim 250$ K (figure II.16) pour devenir nulle vers $T \sim 200$ K. A partir de cette température des pics incommensurables, dont l'intensité augmente au refroidissement et qui s'indexent avec le vecteur de propagation $\mathbf{k}'' = \langle 0, 0, q_z \sim 0,2 \rangle$, apparaissent. Dans tout le domaine ordonné, l'intensité de la bosse de diffusion ne cesse de croître (figure II.10.A). Cette bosse se structure en un pic correspondant à la raie $(000)^\pm$ de $\mathbf{k}'' = \langle 0, 0, q_z \sim 0,2 \rangle$. Comme pour les structures *fan* de $x = 0,75$ et $0,77$, ces pics à (très) bas angles n'ont pas été inclus dans les affinements car ils sont partiellement 'coupés'.

Il est possible que la coexistence à haute température des contributions ferromagnétiques et antiferromagnétiques, difficile à traduire en termes d'arrangement magnétique, soit due à un mélange inhomogène de phases magnétiques causé par une faible hétérogénéité dans la concentration en gallium. Cependant la simultanéité des évolutions thermiques des composantes ferromagnétique et incommensurable ainsi que la constance de l'intensité des pics antiferromagnétiques - qui n'est jamais observée pour d'autres compositions de la série- rendent crédible l'hypothèse d'une seule phase magnétique. A 2 K, les composés $\text{ZrMn}_6\text{Sn}_{5,29}\text{Ga}_{0,71}$ et $\text{ZrMn}_6\text{Sn}_{5,27}\text{Ga}_{0,73}$ ont des diffractogrammes (figure II.13 et II.14) semblables caractérisés par la présence simultanée des pics antiferromagnétiques $\mathbf{k}' = \langle 0, 0, 1/2 \rangle$ et incommensurables $\mathbf{k}'' = \langle 0, 0, q_z \sim 0,2 \rangle$ qui, dans l'hypothèse d'une seule phase magnétique, conduisent à des arrangements quelque peu différents des structures *antifan* des composés moins riches en Ga ($0,55 \leq x \leq 0,69$) pour lesquels $q_z \sim 0,45$ u.r.r. . Ces 'nouvelles structures' peuvent être vues comme intermédiaires entre les types *fan* et *antifan* introduits dans la référence [6]. Les affinements conduisent à des valeurs de moment magnétique qui ne semblent pas sous-évaluées (tableaux II.4 et II.5).

L'ensemble de nos données est rassemblé en compagnie de celles des références [5] et [6] sur le diagramme de phase magnétique (x, T) représenté sur la figure II.17. Le domaine d'existence des structures magnétiques basse température de $x = 0,71$ et $0,73$, qui résultent de la superposition cohérente des contributions antiferromagnétiques $\mathbf{k}' = \langle 0, 0, 1/2 \rangle$ et incommensurables $\mathbf{k}'' = \langle 0, 0, q_z \sim 0,2 \rangle$, est repéré sur le diagramme par l'appellation « *antifan+* ». On note une très bonne correspondance entre les deux ensembles de données, en dehors du point $x = 0,70$ (encadré sur la figure) de type *fan* mais probablement plus riche en gallium qu'annoncé en réf. [5]. Les phénomènes au voisinage immédiat des points critiques ($0,71 \leq x \leq 0,73$) restent à éclaircir.

Figure II.18: Variation thermique de la résistivité du composé $\text{ZrMn}_6\text{Sn}_{5,21}\text{Ga}_{0,69}$ entre 5 K et 300 K

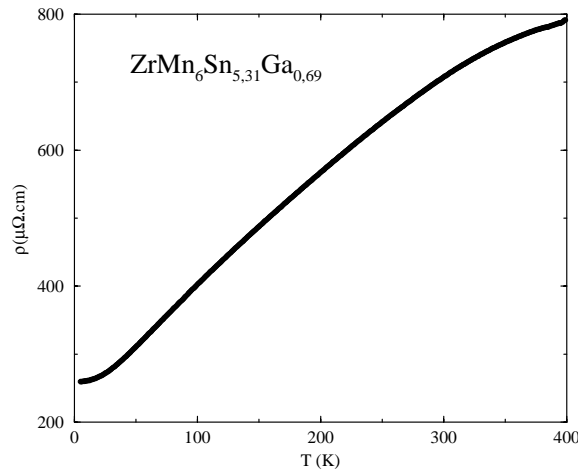
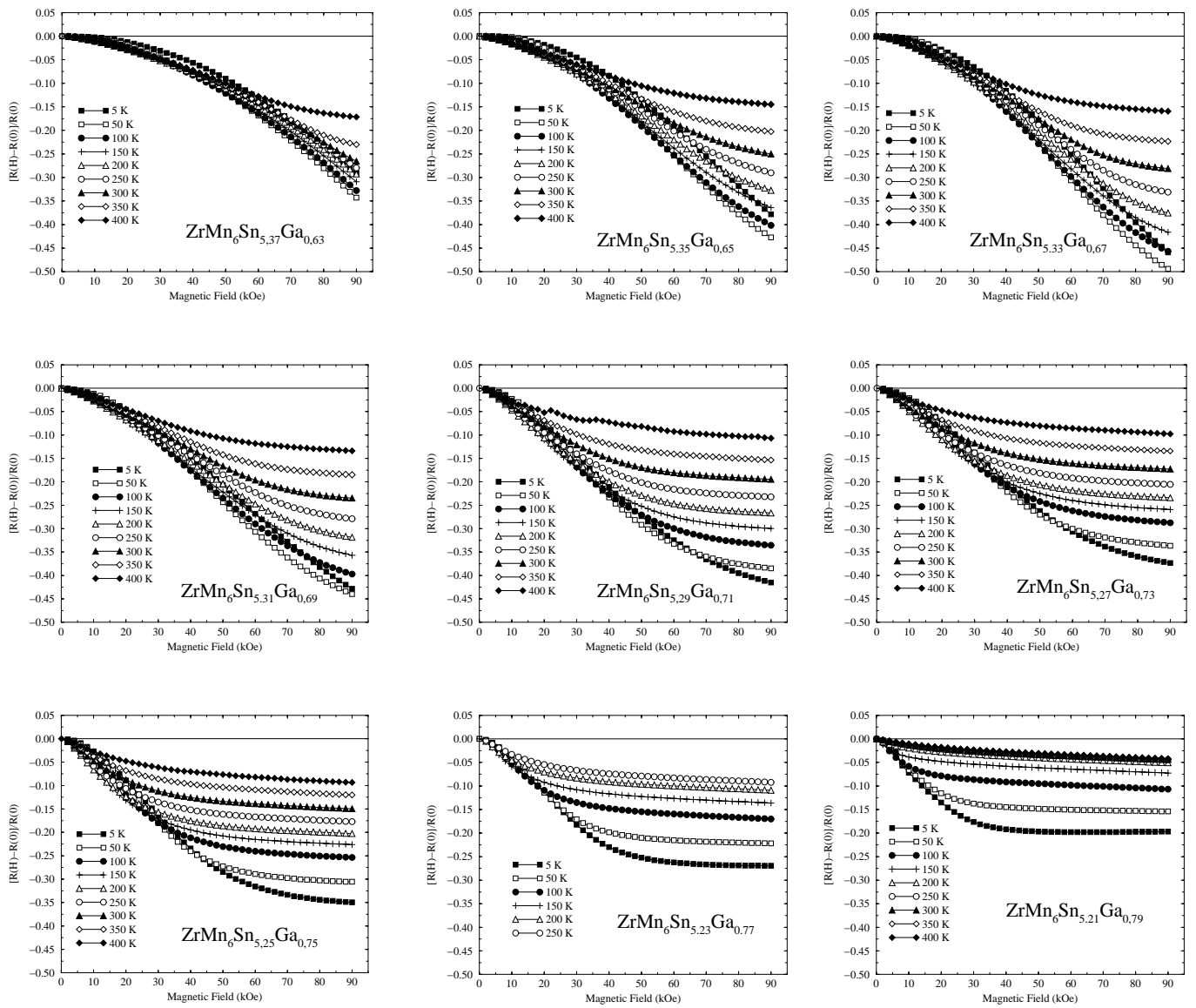


Figure II.19: Courbes de magnétorésistance des composés $\text{ZrMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{Ga}_x$ ($0,63 \leq x \leq 0,79$)



II.2.1.4 Propriétés résistives et magnétorésistives ($0,63 \leq x \leq 0,79$)

La courbe de variation thermique de la résistivité de $\text{ZrMn}_6\text{Sn}_{5,31}\text{Ga}_{0,69}$, assez représentative de celle des autres membres de la série (figure II.18), est caractéristique d'un comportement métallique et ne présente pas d'anomalie visible à la transition commensurable – incommensurable ($T_t \sim 290$ K). La variation de la magnétorésistance ($MR = \frac{R(H) - R(0)}{R(0)}$) entre 0 et 9 T à différentes températures ($5 \text{ K} \leq T \leq 400 \text{ K}$) est représentée sur la figure II.19 pour toutes les compositions étudiées. Tous ces composés présentent une magnétorésistance négative géante ($20 \% \leq MR \leq 50 \%$ à 5 K sous 9 T). Deux mécanismes peuvent expliquer la magnétorésistance géante de ces composés [17]. Le premier est analogue à celui invoqué pour expliquer la MR géante des multicouches magnétiques : la diffusion des électrons par les spins est moindre dans l'état ferromagnétique que dans l'état antiferromagnétique. Le second implique une reconstruction de la surface de Fermi.

Pour $0,55 \leq x \leq 0,69$, les courbes ont une forme convexe, la magnétorésistance ne devient géante (i.e. $> 12\%$) que pour des champs appliqués élevés, supérieurs à 3 T. Même sous 9 T la MR est loin de saturer. C'est dans cette gamme de compositions que l'on trouve les plus fortes valeurs de MR, jusqu'à 50 % pour $\text{ZrMn}_6\text{Sn}_{5,33}\text{Ga}_{0,67}$. La MR reste géante sous 9 T jusqu'à 400 K. On remarque que la MR est légèrement plus importante à 50 K qu'à 5 K.

Pour $x = 0,71$ et $0,73$, les courbes basse température sont pratiquement linéaires jusqu'à 5-6 T, champ seuil à partir duquel la magnétorésistance commence à saturer. A basse température la magnétorésistance reste considérable ($\sim 40 \%$) Plus la température est élevée plus le champ seuil est petit et moins la magnétorésistance est importante à 9 T.

Pour $x \geq 0,75$, les courbes sont plutôt concaves ; la MR varie plus rapidement en champ faible que celle des compositions précédentes et sature pour des champs appliqués d'autant plus faibles que la température et la concentration en gallium sont élevées. La MR maximale mesurée à 5 K décroît rapidement avec la concentration en gallium et n'est plus que de $\sim 20 \%$ pour $\text{ZrMn}_6\text{Sn}_{5,21}\text{Ga}_{0,79}$. Elle n'est plus que de quelques % pour $T \geq 300$ K.

II.2.2 La série $\text{ZrMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{In}_x$ ($0,20 \leq x \leq 0,80$)

II.2.2.1. Synthèse et cristallographie

Les échantillons ont été synthétisés dans des conditions identiques à celles utilisées pour la série $\text{ZrMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{Ga}_x$. Mais le taux de substitution maximal atteint est nettement plus faible, puisqu'il n'est que de $x_{\text{In}} \approx 0,80$ pour la série $\text{ZrMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{In}_x$ contre $x_{\text{Ga}} \approx 3,75$ pour la solution solide $\text{ZrMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{Ga}_x$.

Les quatre composés $\text{ZrMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{In}_x$ étudiés ($x = 0,20 ; 0,40 ; 0,50$ et $0,80$) sont isotypes de HfFe_6Ge_6 . Comme dans les cas des composés $\text{RMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{In}_x$ à élément R trivalent [7], la substitution de l'étain par l'indium, de dimension atomique légèrement supérieure, conduit à une augmentation anisotrope du volume de la maille : le paramètre c croît alors que le paramètre a reste pratiquement constant. Tous les échantillons contiennent les impuretés Sn_β , MnSn_2 (antiferromagnétique $T_N = 325$ K) et « Mn_3Sn_2 » (ferromagnétique, $T_C \sim 260$ K cf.chapitre V) en faible quantité.

Enfin, en utilisant ces conditions de synthèse, il ne nous a pas été possible de stabiliser les solutions solides $\text{HfMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{Ga}_x$ et $\text{HfMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{In}_x$.

Tableau II.7: Caractéristiques cristallographiques des composés $\text{ZrMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{In}_x$.

| x | a (Å) | c (Å) | V (Å ³) | c/a |
|-----|----------|----------|-----------------------|-------|
| 0,2 | 5,443(1) | 8,974(3) | 230,3(2) | 1,648 |
| 0,4 | 5,444(1) | 8,986(2) | 230,5(2) | 1,650 |
| 0,5 | 5,445(1) | 8,988(2) | 230,7(2) | 1,651 |
| 0,8 | 5,445(1) | 8,991(3) | 230,9(2) | 1,651 |

Tableau II.8: Températures de Néel des composés $ZrMn_6Sn_{6-x}In_x$.

| x | 0,2 | 0,4 | 0,5 | 0,8 |
|-----------------|-----|-----|-----|-----|
| $T_N \pm 5$ (K) | 560 | 551 | 546 | 540 |

Figure II.20: Courbes thermomagnétiques des composés $ZrMn_6Sn_{6-x}In_x$.

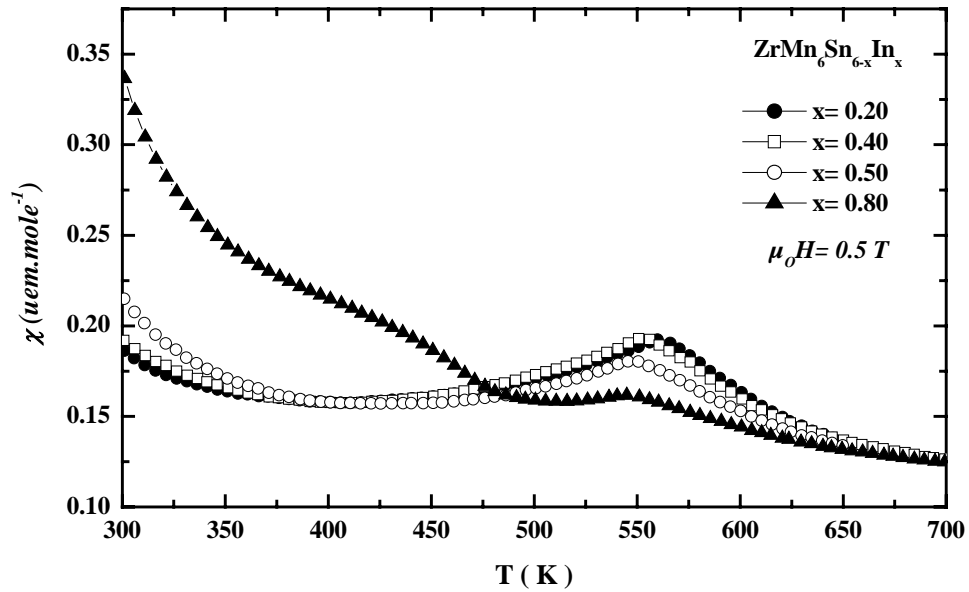
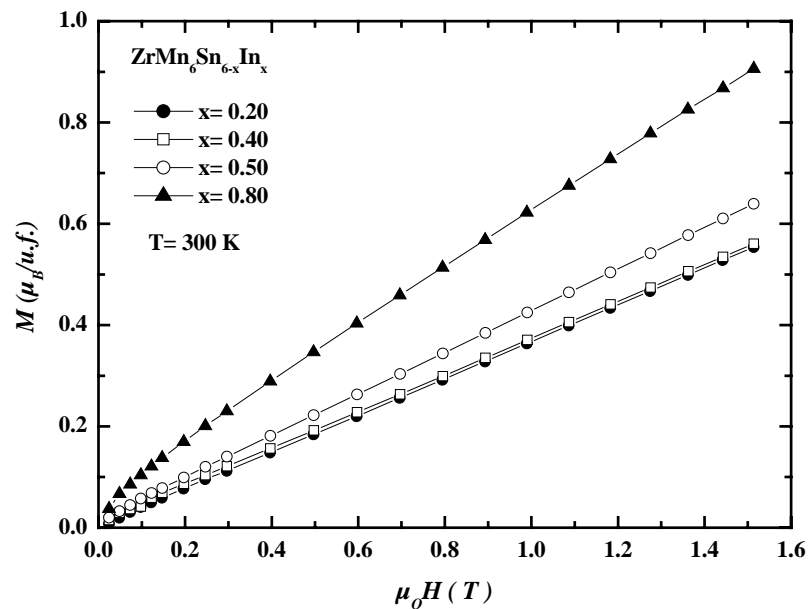


Figure II.21: Courbes d'aimantation isotherme à 300 K des composés $ZrMn_6Sn_{6-x}In_x$.



II.2.2.2 Mesures magnétiques macroscopiques et diffraction des neutrons

Les mesures magnétiques macroscopiques et les diffractogrammes neutroniques, enregistrés entre 2 K et 300 K sur D1B (ILL, $\lambda = 2.52 \text{ \AA}$) pour $x = 0,2 ; 0,5$ et $0,8$, montrent que tous les composés synthétisés, même le plus substitué $\text{ZrMn}_6\text{Sn}_{5,2}\text{In}_{0,8}$, conservent un comportement de type antiferromagnétique.

Comme on peut le voir sur les courbes thermomagnétiques (300-700 K, $\mu_0H = 0,5 \text{ T}$) présentées en figure II.20, la substitution par l'indium a, au niveau macroscopique, pour seul effet d'abaisser de manière peu marquée la température de Néel (tableau II.8) qui est de $T_N = 540 \text{ K}$ pour le composé le plus substitué $x = 0,8$ ($T_N = 580 \text{ K}$ pour ZrMn_6Sn_6). A 300 K, les isothermes magnétiques (figure II.21) sont linéaires jusqu'à $\mu_0H = 1,5 \text{ T}$, c'est-à-dire aucune transition métamagnétique n'est observée. Les mesures n'ont pas été effectuées en dessous de la température ambiante en raison de la présence en trop grande quantité ($\sim 10\%$ en masse) de l'impureté ferromagnétique « Mn_3Sn_2 » ($T_C \sim 260 \text{ K}$).

Afin de limiter le nombre de paramètres ajustables, les affinements des diffractogrammes neutroniques ont été effectués en considérant que les atomes d'indium occupent exclusivement le site 2c comme c'est le cas au sein des phases $\text{RMnSn}_{6-x}\text{In}_x$ à élément R trivalent (R = Sc, Y ou Lu) [7].

Le composé $\text{ZrMn}_6\text{Sn}_{5,8}\text{In}_{0,2}$ a un comportement tout à fait comparable à celui du parent ternaire ZrMn_6Sn_6 . A 300K, comme on peut le voir sur la figure II.22, son diagramme de diffraction est caractéristique de la structure AF2 décrite précédemment : outre les raies d'origine on y observe les satellites magnétiques de vecteur de propagation $\mathbf{k} = \langle 0, 0, 1/2 \rangle$. En dessous de $T_t \sim 80 \text{ K}$, les pics magnétiques s'élargissent sensiblement. En dessous de cette température les diffractogrammes s'affinent en considérant un arrangement hélimagnétique de vecteur de propagation $\mathbf{k} = \langle 0, 0, q_z \sim 0,49 \rangle$ où l'orientation du moment magnétique du manganèse \mathbf{m}_{Mn} est donnée par :

$$\vec{m}_{\text{Mn}} = m_{\text{Mn}} \cos(\vec{k} \cdot \vec{R}_n + \varphi) \vec{u} + m_{\text{Mn}} \sin(\vec{k} \cdot \vec{R}_n + \varphi) \vec{v}$$

L'amplitude du vecteur de propagation dépend peu de la température et s'affine à $q_z = 0,494(1)$ à 2 K alors que la phase est de $\varphi = 73(1)^\circ$ (tableau II.9) de telle sorte que l'arrangement hélimagnétique correspondant ne s'écarte que très peu de la structure AF2 haute température, l'angle entre les moments magnétiques de deux plans (001) adjacents étant

Figure II.22: Diffractogrammes neutroniques à 2 K et 300 K du composé $\text{ZrMn}_6\text{Sn}_{5,8}\text{In}_{0,2}$.

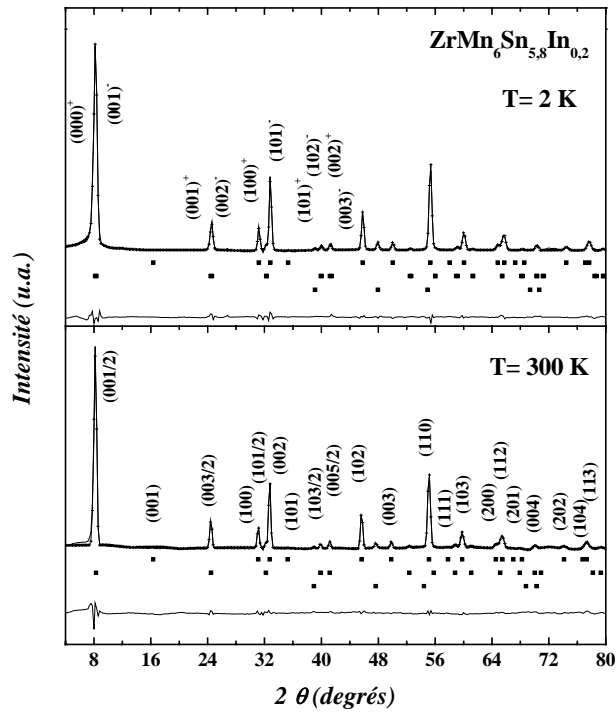


Figure II.23: Diffractogrammes neutroniques à 2 K et 300 K du composé $\text{ZrMn}_6\text{Sn}_{5,5}\text{In}_{0,5}$.

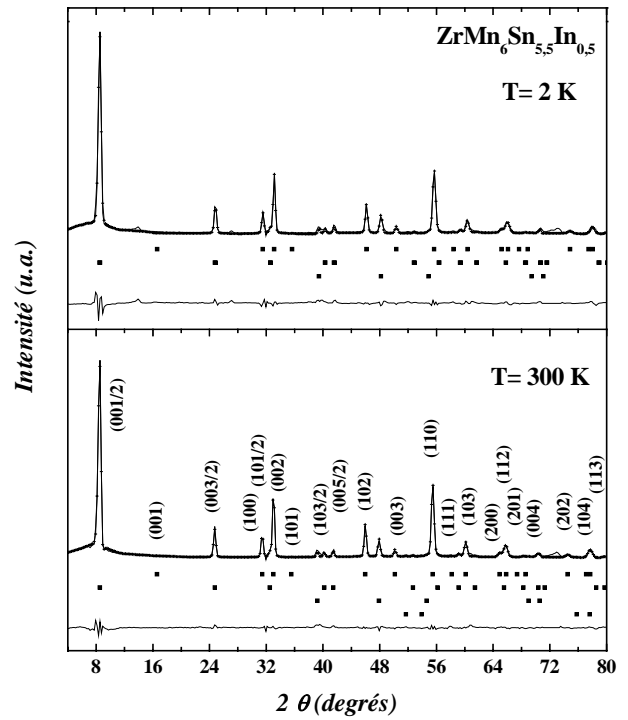


Tableau II.9: Résultats des affinements neutroniques à 300 K et 2 K des composés $\text{ZrMn}_6\text{Sn}_{5,8}\text{In}_{0,2}$, $\text{ZrMn}_6\text{Sn}_{5,5}\text{In}_{0,5}$ et $\text{ZrMn}_6\text{Sn}_{5,2}\text{In}_{0,8}$.

| x | 0,2 | | 0,5 | | 0,8 | |
|----------------------|------------|------------|------------|------------|-------------|--------------|
| T(K) | 300 | 2 | 300 | 2 | 300 | 2 |
| a (Å) | 5,461(1) | 5,437(1) | 5,472(1) | 5,447(1) | 5,474(1) | 5,445(2) |
| c (Å) | 9,008(3) | 8,965(2) | 9,020(4) | 8,975(2) | 9,042(3) | 8,988(5) |
| z_{Mn} | 0,257(2) | 0,259(1) | 0,257(1) | 0,259(2) | 0,262(1) | 0,261(6) |
| $z_{Sn/In(2e)}$ | 0,172(3) | 0,171(2) | 0,170(2) | 0,171(3) | 0,169(4) | 0,170(3) |
| m_{Mn} (μ_B) | 2,12(5) | 2,13(2) | 2,06(2) | 2,24(4) | 2,08(3) | 2,32(6) |
| q_z (u.r.r.) | 1/2 | 0,494 (1) | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 |
| φ (°) | - | 73(1) | - | - | - | - |
| R_n ; R_m (%) | 6,28; 8,64 | 4,05; 4,98 | 4,00; 7,77 | 7,74; 7,69 | 8,73; 14,80 | 14,70; 21,30 |
| R_{wp} ; R_e (%) | 18,8; 2,81 | 11,6; 1,81 | 12,3; 3,45 | 18,0; 2,27 | 21,9; 3,54 | 29,20; 9,92 |

de $\chi_1 \approx 170^\circ$ à travers la tranche Mn-[R,Sn/Ga(2d)]-Mn et de $\chi_2 \approx 0^\circ$ dans la tranche Mn-Sn(2e)-Sn/Ga(2c)-Sn(2e)-Mn. Les composés $\text{ZrMn}_6\text{Sn}_{5,5}\text{In}_{0,5}$ (figure II.23) et $\text{ZrMn}_6\text{Sn}_{5,2}\text{In}_{0,8}$ se distinguent car ils adoptent la structure commensurable AF2 dans tout le domaine ordonné. C'est la première fois que ce type de comportement est observé dans la série. Pour les trois composés étudiés, l'amplitude du moment magnétique est voisine de $2,2 \mu_B$ à 2 K (tableau II.9). La disparition de la transition commensurable – incommensurable pour des teneurs suffisantes en indium pourrait être une conséquence de l'augmentation des distances interatomiques Mn-Mn causée par la substitution de l'étain par l'indium. C'est également les plus grandes distances interatomiques des pseudo-ternaires à l'indium, voire la différence de répartition entre substituants (Ga sur le site 2d ; In sur le site 2c), qui doit expliquer que $\text{ZrMn}_6\text{Sn}_{5,2}\text{In}_{0,8}$ est antiferromagnétique alors que son analogue au gallium $\text{ZrMn}_6\text{Sn}_{5,2}\text{Ga}_{0,8}$ manifeste déjà une certaine forme de ferromagnétisme.

II.3 Les composés RMn_6Sn_6 et $\text{RMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{X}_x$ ($\text{X}' = \text{Ga}$ ou In) à faible CEV

II.3.1 Synthèses

L'examen de la région basse CEV a nécessité la synthèse de composés impliquant des métaux R à la métallurgie complexe (R = Mg, Yb, Li) qui sont volatils à haute température et très réactifs vis-à-vis de l'oxygène, de l'azote et de la silice pour R = Li. C'est pourquoi tous les échantillons étudiés dans cette section ont été synthétisés en creuset scellé de Mo (protocole B, cf. annexe), avec en plus un creuset interne en carbone vitreux pour les échantillons contenant du gallium. En outre, toutes les manipulations (broyage, limage, découpe, pesée et pastillage) ont été effectuées en boîte à gants de haute pureté. Ces conditions de synthèse nous ont permis de stabiliser LiMn_6Sn_6 , premier stannure de manganèse impliquant un alcalin, et ses dérivés à l'indium. Les solutions solides $\text{MgMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{X}'_x$ et $\text{YbMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{X}'_x$ ($\text{X}' = \text{Ga}$ ou In) issues de ternaires connus avant cette étude ont également été préparées dans ces conditions. Pour les composés à l'ytterbium qui, comme on le verra, adoptent les surstructures décrites au chapitre I, des recuits d'un mois (tableau II.10) ont été nécessaires afin d'aboutir à une répartition des atomes d'ytterbium suffisamment ordonnée.

Tableau II.10: Températures et durées des recuits des composés RMn_6Sn_6 et $\text{RMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{X}'_x$ à faible CEV

| Composés | Température de recuit | Durée des recuits |
|--|-----------------------|-------------------|
| LiMn_6Sn_6 et $\text{LiMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{In}_x$ | 450°C | 10 jours |
| $\text{MgMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{X}'_x$ ($\text{X}' = \text{Ga}$ ou In) | 500°C | 15 jours |
| $\text{YbMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{In}_x$ | 700°C | 30 jours |
| $\text{YbMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{Ga}_x$ | 600°C | 30 jours |

Figure II.24: Variation du volume de la maille des composés RMn_6Sn_6 ($\text{R} = \text{Li}, \text{Mg}, \text{Sc}, \text{Y}, \text{Lu}, \text{Zr}, \text{Hf}$) à élément R non magnétique isotypes de HfFe_6Ge_6 en fonction du rayon métallique de R.

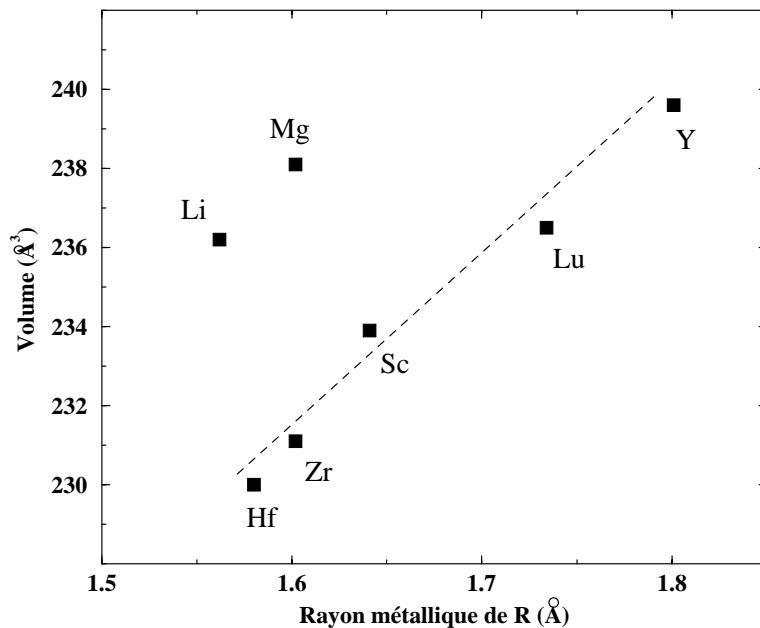
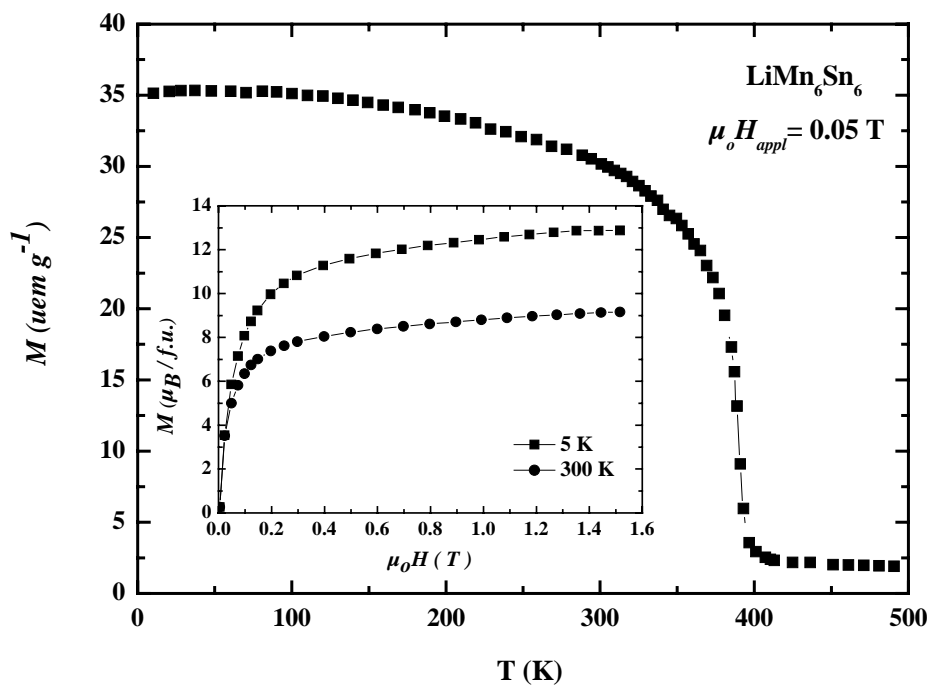


Figure II.25: Courbe thermomagnétique ($\mu_0 H = 0.05 \text{ T}$) et courbes d'aimantation isotherme ($T = 5 \text{ K}$ et 300 K) du composé LiMn_6Sn_6 .



II.3.2 Le nouveau composé LiMn_6Sn_6

II.3.2.1 Diffraction des rayons X

Le nouveau composé LiMn_6Sn_6 est isotype de HfFe_6Ge_6 ($P6/mmm$) avec un cliché X caractéristique des composés RMn_6Sn_6 à élément R léger (i.e. la raie (001) est nettement visible), bien qu'en raison du faible nombre d'électrons des atomes de lithium ($Z = 3$) la présence de cet élément ne peut pas être confirmée ni par diffraction X ni par microanalyse électronique. On note également la présence de très petits pics de diffraction dus à l'impureté MnSn_2 .

L'affinement par moindres carrés conduit aux paramètres de mailles suivants : $a = 5,497(1) \text{ \AA}$, $c = 9,026(1) \text{ \AA}$ et $V = 236,2(1) \text{ \AA}^3$. Comme on le voit sur la figure II. 24, où est représentée l'évolution du volume de la maille des composés RMn_6Sn_6 isotypes de HfFe_6Ge_6 à R non magnétique avec le rayon métallique de l'atome R [18], la maille du composé LiMn_6Sn_6 est, comme celle de MgMn_6Sn_6 , anormalement grande par rapport à celle des autres ternaires RMn_6Sn_6 . Dans le cas du composé MgMn_6Sn_6 , cette anomalie a été expliquée par la plus faible interaction entre les états $3d$ de Mn et les états de valence sp de Mg comparée à celle existant entre les états d de R et $3d$ de Mn au sein des composés RMn_6Sn_6 où R est un métal de transition ($R = \text{Y, Sc, Zr, Hf}$) [19]. Ces arguments sont toujours valables pour $R = \text{Li}$ dont les états de valence sont essentiellement de symétrie s .

II.3.2.2 Mesures magnétiques macroscopiques et diffraction des neutrons

La courbe thermomagnétique (ZFC) de LiMn_6Sn_6 enregistrée entre 5 K et 500K sous $\mu_0H = 0,05 \text{ T}$ est présentée sur la figure II.25. Elle est révélatrice d'un comportement ferromagnétique simple en dessous de $T_C = 380 \text{ K}$. Cette température de mise en ordre, nettement plus élevée des ternaires ferromagnétiques RMn_6Sn_6 à élément R divalent ($T_C \approx 290 \text{ K}$) [4] mais voisine de celle des ternaires héliomagnétiques à R trivalent ($330 \text{ K} < T_N < 380 \text{ K}$), s'écarte quelque peu de la tendance générale à l'abaissement de la température d'ordre lorsque la CEV diminue [1].

Figure II.26: Diffractogrammes neutroniques du composé LiMn_6Sn_6 .

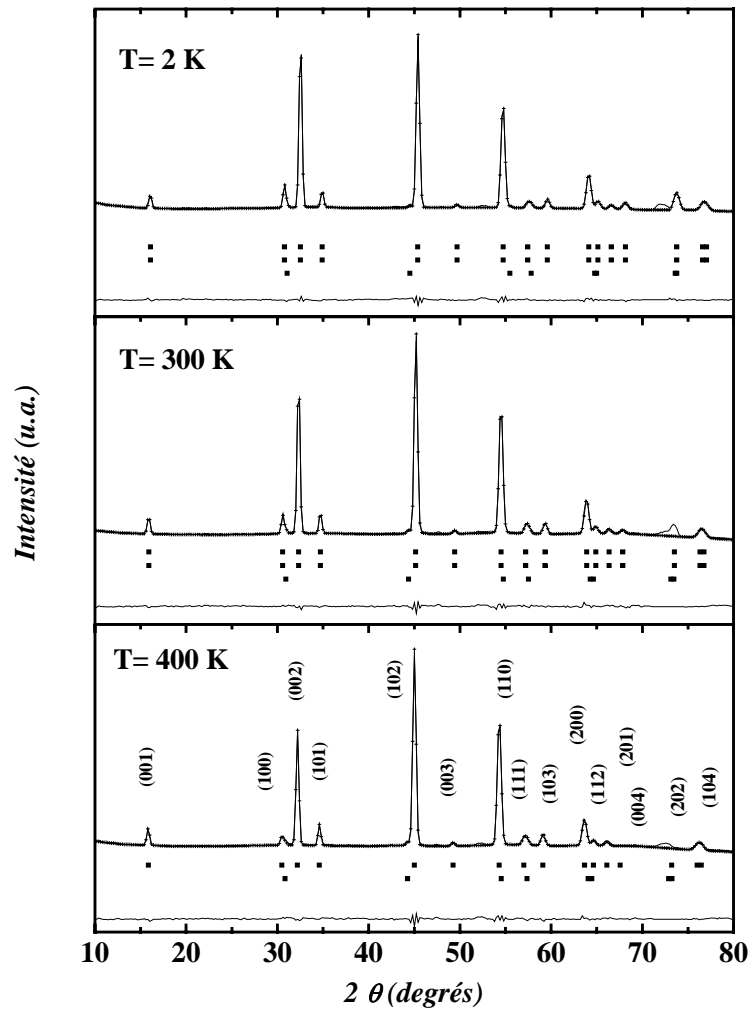


Tableau II.11: Résultats des affinements du diagramme de diffraction neutronique de LiMn_6Sn_6 .

| | 400 K | 300 K | 2 K |
|-----------------------------|----------|----------|----------|
| a (Å) | 5,515(1) | 5,498(1) | 5,491(1) |
| c (Å) | 9,060(3) | 9,027(3) | 9,012(2) |
| z_{Mn} | 0,251(1) | 0,252(1) | 0,251(1) |
| $z_{\text{Sn}2e}$ | 0,179(1) | 0,179(1) | 0,180(1) |
| m_{Mn} (μ_B) | - | 1,76(6) | 2,58(3) |
| R_n (%) | 3,73 | 2,27 | 2,32 |
| R_m (%) | - | 2,86 | 2,29 |
| R_{wp} (%) | 8,24 | 7,43 | 5,76 |
| R_e (%) | 3,09 | 3,32 | 1,75 |

La valeur de l'aimantation, mesurée à 5 K sous un champ appliqué de 1,5 T (figure II.25), de $M_{\max} = 12,9 \mu_B/\text{u.f.}$ est proche de celle attendue pour un simple arrangement ferromagnétique des moments magnétiques d'amplitude $\sim 2,2 \mu_B/\text{Mn}$, valeur classiquement observée dans la série RMn_6Sn_6 .

Les diffractogrammes neutroniques enregistrés à 400 K, 300 K et 2 K (ILL, D1B $\lambda = 2.52 \text{ \AA}$) sont présentés sur la figure II.26. Lors du refroidissement en dessous de la température de Curie (380 K), aucune raie additionnelle n'apparaît, comme attendu pour un comportement ferromagnétique simple. L'augmentation importante de l'intensité des raies ($00l$, l pair) indique que la direction de facile aimantation s'écarte significativement de l'axe c . Les meilleurs affinements (tableau II.11) conduisent à placer les moments dans le plan de base, comme c'est toujours le cas pour les stannures, gallo-stannures et indo-stannures. La structure magnétique du nouveau composé LiMn_6Sn_6 est donc identique à celle observée dans les composés RMn_6Sn_6 à R divalent ($R = \text{Mg, Ca, Yb}$), dans les solutions solides $\text{RMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{X}'_x$ ($X' = \text{Ga}$ ou In) à R trivalent ($R = \text{Sc, Y, Lu}$) ou $\text{ZrMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{Ga}_x$ fortement substituées [4, 7-6] (Figure II.1). Cette structure se décrit comme un empilement suivant l'axe c de plans (001) ferromagnétiques de manganèse, les moments étant dans le plan hexagonal. A 2 K, l'amplitude du moment magnétique s'affine à $m_{\text{Mn}} = 2,58(3) \mu_B$, valeur légèrement supérieure aux $\sim 2.2 \mu_B$ mesurés dans les autres ternaires RMn_6Sn_6 mais valeur déjà signalée pour certains composés $\text{RMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{X}'_x$ à R tri- [7] ou tétravalent- (cf. II.3.1). Enfin, le pouvoir de diffusion neutronique du noyau de lithium ($b_c = -1.90 \text{ fm}$) étant suffisamment fort, nos affinements, qui conduisent à de faibles valeurs de R_n (2 - 3 %), permettent d'affirmer que les atomes de lithium occupent complètement le site 1b. La contribution nucléaire de l'impureté MnSn_2 ($\sim 3 \%$ en masse) a été prise en compte lors des affinements.

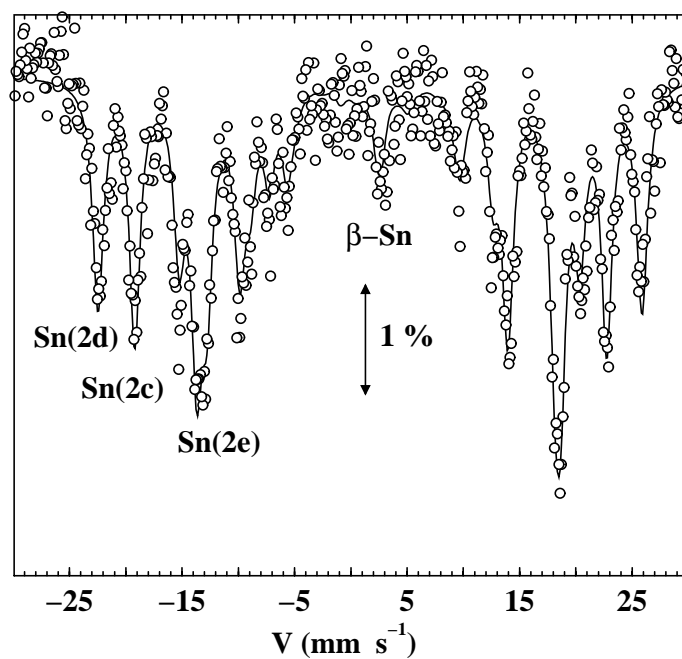
II.3.2.3 Spectrométrie Mössbauer ^{119}Sn du composé LiMn_6Sn_6

L'une des propriétés remarquables des phases RMn_6Sn_6 est l'existence de champs hyperfins (H_{hf}) géants aux noyaux des atomes d'étain (jusqu'à 33 T) [1, 4, 19]. Comme l'ont montré des calculs de structure électronique [4, 19], ces champs géants sont dominés par la contribution de Fermi (i.e. par la polarisation de spin des électrons s au noyau) due aux électrons $5s$. Ces états $5s$ de Sn sont polarisés via une hybridation dépendant du spin avec les

Tableau II.12: Paramètres hyperfins à 5 K du composé LiMn_6Sn_6 . Les intervalles d'erreur estimés sont indiqués. Les valeurs de Δ sont calculées en utilisant l'équation (1) à partir des valeurs ajustées de 2ε .

| Site | Γ (mm.s ⁻¹) | IS (mm.s ⁻¹) | 2ε (mm.s ⁻¹) | Δ (mm.s ⁻¹) | H (T) |
|------|--------------------------------|--------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|------------|
| | $\pm 0,05$ | $\pm 0,08$ | $\pm 0,06$ | $\pm 0,06$ | $\pm 0,03$ |
| 2e | 1,24 | 2,25 | +0,44 | -0,88 | 23,6 |
| 2d | 1,19 | 2,13 | -0,84 | +1,68 | 35,3 |
| 2c | 1,15 | 2,23 | -0,92 | +1,84 | 30,6 |

Figure II.27: Spectre Mössbauer à 5 K du composé LiMn_6Sn_6 .



états $3d$ magnétiques du manganèse. Bien que l'amplitude de ces champs semble indépendante de la valence de R, il nous a paru intéressant d'étudier LiMn_6Sn_6 par spectrométrie Mössbauer de l'étain 119, notamment car les éclatements quadrupolaires Δ , autre grandeur hyperfine qui mesure l'écart à la sphéricité de la distribution de charge autour des noyaux, semblent eux évoluer significativement avec la valence de R.

Le spectre Mössbauer du composé LiMn_6Sn_6 enregistré à 5 K et obtenu à l'aide d'un spectromètre à accélération constante utilisant une source de $\text{Ba}^{119m}\text{SnO}_3$ (10 mCi), est présenté sur la figure II.27. Ce spectre est caractéristique de noyaux d'étain soumis à de forts champs hyperfins (H_{hf}). Le pic central provient de l'impureté d'étain Sn_β , non détectée lors des expériences de diffraction. L'importance de la composante associée à Sn_β se justifie par la valeur élevée du facteur f du noyau d'étain dans cette phase à basse température [20]. Le spectre a été ajusté en utilisant un programme écrit par G. Le Cäer qui permet d'extraire la proportion, la largeur des raies, le champ hyperfin, le déplacement isomérique (IS) - qui mesure la densité de charge au noyau- et l'éclatement quadrupolaire apparent (2ε) de chacun des sextuplets. En effet, pour des champs hyperfins élevés, l'effet quadrupolaire est traité comme une perturbation du premier ordre de l'interaction magnétique. Dans ce cas, la grandeur que l'on mesure directement sur les spectres est l'éclatement quadrupolaire apparent (2ε) qui est lié à l'éclatement quadrupolaire vrai Δ par la relation suivante :

$$2\varepsilon = \Delta \left(\frac{3 \cos^2 \theta - 1 + \eta \sin^2 \theta \cos 2\varphi}{2} \right) \quad (\text{eq. 1})$$

où θ et φ sont, respectivement, les angles polaire et azimutal qui repèrent la direction du champ hyperfin dans le repère des axes principaux du tenseur gradient de champ électrique (GCE) dont le paramètre η ($0 \leq \eta \leq 1$) mesure l'asymétrie. Dans les composés RMn_6Sn_6 , les trois sites d'étain sont de symétrie axiale, par conséquent : le paramètre d'asymétrie η est nul et l'axe Z du tenseur GCE est orienté suivant l'axe c. Comme, en outre, les moments du manganèse sont dans le plan de base, $\theta = 90^\circ$, l'équation 1 devient $2\varepsilon = -\Delta/2$, ce qui permet de calculer Δ à partir des valeurs ajustées pour 2ε .

Comme cela est longuement discuté dans les références [4, 19] l'attribution des sextuplets aux différents sites d'étain des composés RMn_6Sn_6 isotypes de HfFe_6Ge_6 peut se faire soit à partir des valeurs de H_{hf} soit à partir de celles de Δ . Plus les distances Mn-Sn sont courtes ($d_{\text{Mn-Sn}2e} > d_{\text{Mn-Sn}2c} > d_{\text{Mn-Sn}2d}$; figureII.28), plus H_{hf} est élevé, alors que la différence marquée dans l'environnement atomique local des sites 2c et 2d, d'une part, et 2e, d'autre part

Figure II.28: Environnement atomique des trois sites cristallographiques d'étain dans les composés RMn_6Sn_6 isotypes de HfFe_6Ge_6 .

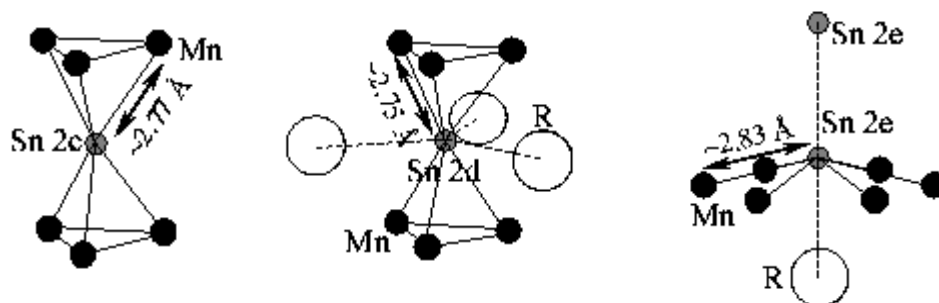
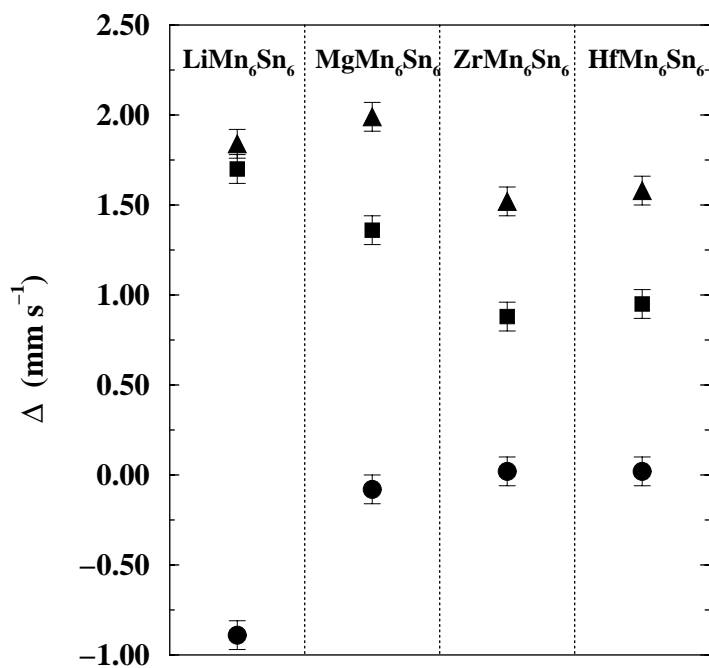


Figure II.29: Evolution des valeurs de Δ avec la valence de R pour les trois sites cristallographiques d'étain des composés RMn_6Sn_6 (Sn2c : triangles ; Sn2d : carrés ; Sn2e : cercles).



(figure II.29), confère à ce dernier une valeur de Δ nettement distincte. Les paramètres hyperfins des trois sites d'étain de LiMn_6Sn_6 sont rassemblés dans le tableau II.12. Le champ de 35,3 T que l'on mesure au noyau $\text{Sn}(2d)$ est, jusqu'à présent, le plus important observé dans la série RMn_6Sn_6 . Les déplacements isomériques (IS) sont compris entre 2,13 et 2,25 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$, valeurs typiques pour les noyaux d'étain dans un composé métallique. Les éclatements quadrupolaires - positifs pour les sites 2c et 2d, négatif pour le site 2e - sont importants et lorsqu'on les compare à ceux mesurés pour les autres composés on retrouve, comme l'avaient pressenti les études antérieures [4, 19], la tendance à l'augmentation de l'écart à la sphéricité de la densité de charge autour des noyaux d'étain lorsque la valence de R diminue. Cette évolution a pu être expliquée par des calculs de structure électronique [18].

Figure II.30: Courbes thermomagnétiques ($\mu_0 H = 0,05$ T) des composés $\text{LiMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{In}_x$.

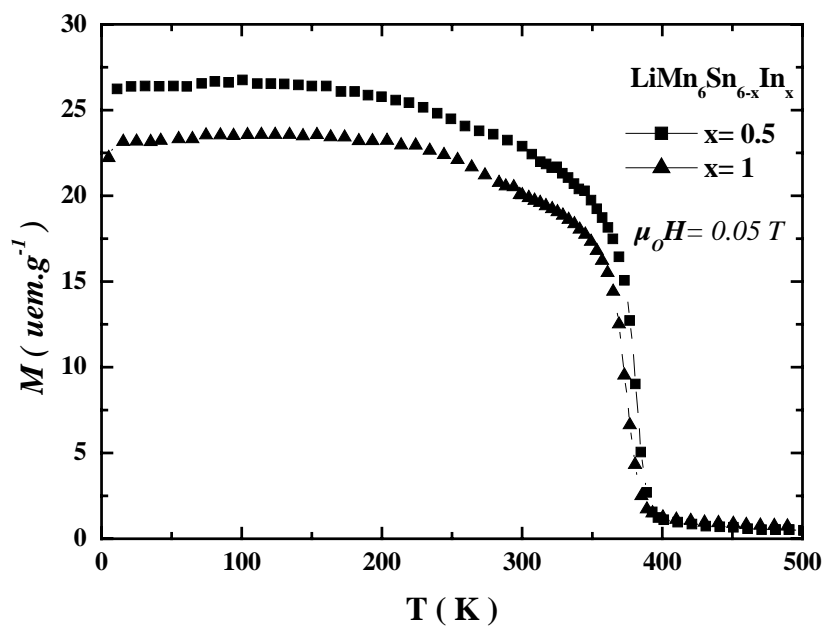
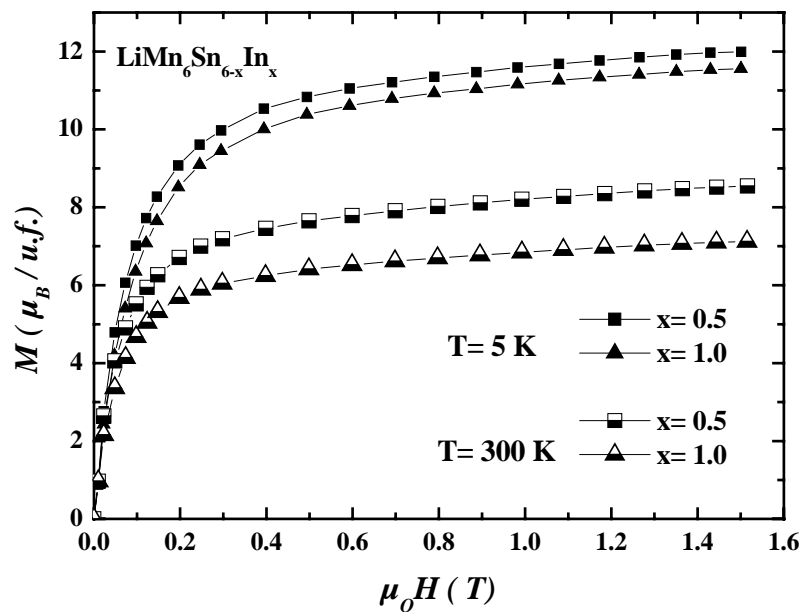


Figure II.31: Courbes d'aimantation isotherme à 5 K et 300 K des composés $\text{LiMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{In}_x$.



II.3.3 Les composés $\text{LiMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{In}_x$ ($x = 0,50$ et $1,00$)

Deux représentants ($x = 0,50$ et $1,00$) de cette série ont été synthétisés dans les mêmes conditions que LiMn_6Sn_6 . Ces deux composés sont isotypes de HfFe_6Ge_6 et, comme attendu, leurs paramètres de maille croissent avec la teneur en indium (tableau II.13). La teneur exacte en indium n'a pas été déterminée par microanalyse électronique, les compositions utilisées sont donc les compositions initiales. Il est probable que la teneur en indium soit inférieure à celle indiquée, l'indium substituant aisément l'étain de l'impureté Mn_3Sn présente dans les échantillons.

Nos premiers essais montrent que l'étain peut aussi être remplacé partiellement par le gallium, mais les échantillons trop impurs n'ont pas été étudiés.

Tableau II.13: Caractéristiques cristallographiques et magnétiques des composés $\text{LiMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{In}_x$ ($x = 0,50$ et $1,00$).

| x | a (Å) | c (Å) | V (Å ³) | c/a | T _C ± 5 (K) | M _{max} ^{1,5T} (μ _B /u.f.) à 5 K |
|------|----------|----------|---------------------|-------|------------------------|---|
| 0,50 | 5,490(1) | 9,037(2) | 235,9(1) | 1,640 | 371 | 12,01 |
| 1,00 | 5,492(1) | 9,039(3) | 236,2(1) | 1,645 | 367 | 11,56 |

Comme le montrent les courbes thermomagnétiques (ZFC) enregistrées entre 5 K et 500 K sous $\mu_0H = 0,05$ T (figure II.30), les composés de substitution conservent le comportement ferromagnétique simple du ternaire LiMn_6Sn_6 . On observe seulement une légère diminution de la température de Curie jusqu'à $T_C = 367$ K pour $x = 1,00$ (tableau II.13). A 5 K, les valeurs de l'aimantation maximale mesurée sous 1,5 T, voisines de 12 μ_B/u.f. (figure II.31 et tableau II.13), indiquent que pour les concentrations étudiées, la substitution n'a pas non plus d'influence significative sur l'amplitude du moment magnétique porté par les atomes de manganèse.

Figure II.32: Diagramme de diffraction X ($K\alpha$ Cu) du composé $MgMn_6Sn_{5,04}Ga_{0,96}$ (Philips X'Pert Pro).

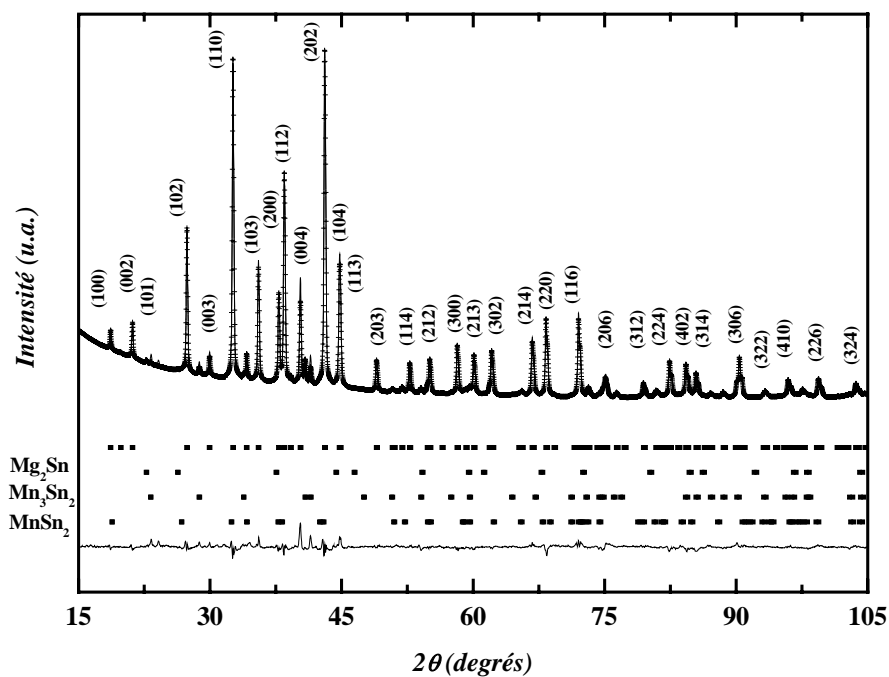


Tableau II.14: Résultats des affinements du diffractogramme X du composé $MgMn_6Sn_{5,04}Ga_{0,96}$.

a (Å) = 5,480(1), c (Å) = 8,935(2), B_{iso} = 1,81(2), R_{Bragg} = 8,1%, R_{wp} = 10,3%, R_e = 6,7%

| Atomes | Positions | x | y | z | Taux d'occupation |
|--------|-----------|-----|-----|----------|-------------------|
| Mg | 1(b) | 0 | 0 | 1/2 | 1,00 |
| Mn | 6(i) | 1/2 | 0 | 0,254(1) | 1,00 |
| Sn | 2(c) | 1/3 | 2/3 | 0 | 0,86(2) |
| Sn | 2(d) | 1/3 | 2/3 | 1/2 | 0,68(2) |
| Sn | 2(e) | 0 | 0 | 0,174(1) | 0,98(2) |
| Ga | 2(c) | 1/3 | 2/3 | 0 | 0,14(2) |
| Ga | 2(d) | 1/3 | 2/3 | 1/2 | 0,32(2) |
| Ga | 2(e) | 0 | 0 | 0,174(1) | 0,02(2) |

II.3.4 Les solutions solides $\text{MgMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{Ga}_x$ et $\text{MgMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{In}_x$

II.3.4.1 Cristallochimie

Dans chacune de ces deux séries, trois compositions différentes ont été étudiées, à savoir : $x = 0,50$; $0,96$ et $1,35$ pour la solution solide $\text{MgMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{Ga}_x$ et $x = 0,50$; $1,00$; $1,50$ pour la solution solide $\text{MgMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{In}_x$. Dans le cas des indo-stannures il s'agit des compositions initiales, les échantillons n'ayant pas été analysés à l'aide de la microsonde. Tous ces composés sont, comme le ternaire MgMn_6Sn_6 dont ils dérivent, isotypes de HfFe_6Ge_6 et leurs paramètres de mailles (tableaux II.15 et II.16) évoluent de la même manière que ceux des solutions solides de substitution à élément R tri- ou tétravalent :

- dans les indo-stannures, le paramètre a reste pratiquement constant alors que le paramètre c augmente avec le taux d'indium.
- Dans les gallo-stannures, les paramètres a et c décroissent nettement avec le taux de gallium.

Tous les échantillons, en particulier dans la série $\text{MgMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{In}_x$, contiennent les impuretés Mg_2Sn , Mn_3Sn_2 et MnSn_2 en faible quantité.

Tableau II.15: Caractéristiques cristallographiques des composés $\text{MgMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{Ga}_x$ ($x = 0,50$; $0,96$ et $1,35$).

| x_{In} | a (Å) | c (Å) | c/a | $V(\text{Å}^3)$ |
|-----------------|----------|----------|-------|-----------------|
| 0,50 | 5,492(1) | 8,966(2) | 1,63 | 234,2(1) |
| 0,96 | 5,480(1) | 8,935(2) | 1,63 | 232,4(1) |
| 1,35 | 5,466(2) | 8,891(1) | 1,62 | 230,1(2) |

Tableau II.16: Caractéristiques cristallographiques des composés $\text{MgMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{In}_x$ ($x = 0,50$; $1,00$ et $1,50$).

| x_{In} | a (Å) | c (Å) | c/a | $V(\text{Å}^3)$ |
|-----------------|----------|----------|-------|-----------------|
| 0,50 | 5,515(1) | 9,044(2) | 1,639 | 238,3(1) |
| 1,00 | 5,518(2) | 9,060(3) | 1,641 | 238,8(2) |
| 1,50 | 5,525(1) | 9,083(3) | 1,644 | 239,9(1) |

Tableau II.17: Caractéristiques magnétiques des composés $\text{MgMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{Ga}_x$.

| x_{Ga} | $T_C \pm 5$ (K) | $M_{\text{max}}^{1,5T}$ ($\mu_B/\text{u.f.}$) à 5 K |
|-----------------|-----------------|---|
| 0,5 | 320 | 13,60 |
| 0,96 | 309 | 13,42 |
| 1,35 | 303 | 11,56 |

Figure II.33: Courbes thermomagnétiques ($\mu_0 H = 0.05$ T) des composés $\text{MgMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{Ga}_x$.

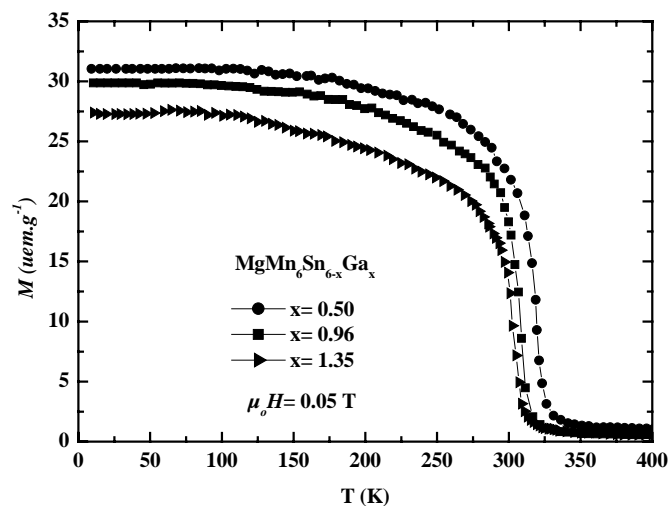


Figure II.35: Courbes d'aimantation isotherme à 5 K des composés $\text{MgMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{Ga}_x$.

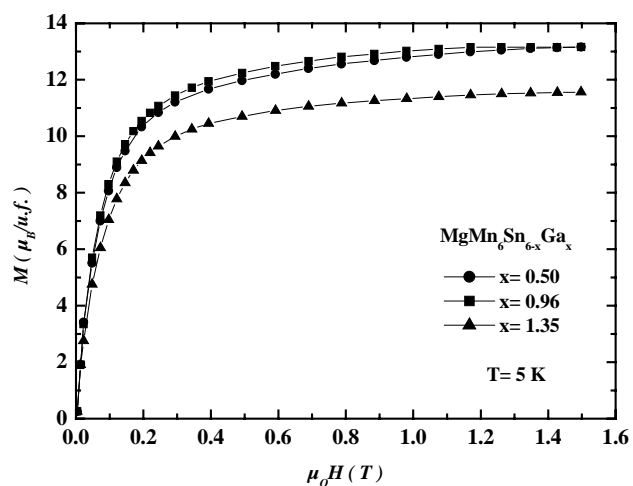


Tableau II.18: Caractéristiques magnétiques des composés $\text{MgMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{In}_x$.

| x_{In} | $T_C \pm 5$ (K) | $M_{\text{max}}^{1,5T}$ ($\mu_B/\text{u.f.}$) à 5 K |
|-----------------|-----------------|---|
| 0,5 | 294 | 12,11 |
| 1,0 | 282 | 11,75 |
| 1,5 | 275 | 10,22 |

Figure II.34: Courbes thermomagnétiques ($\mu_0 H = 0.05$ T) des composés $\text{MgMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{In}_x$.

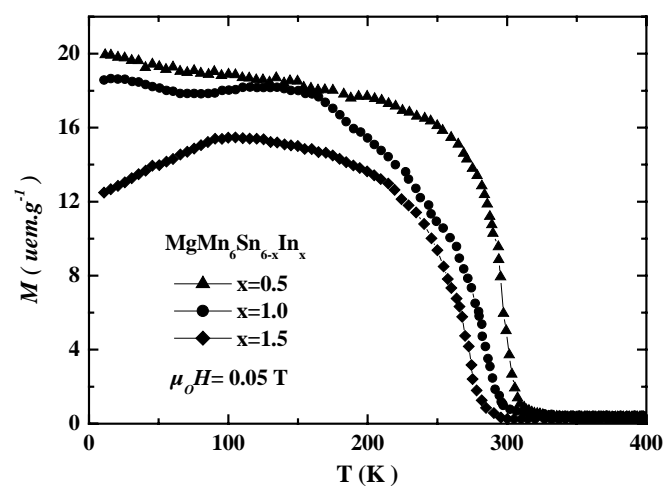
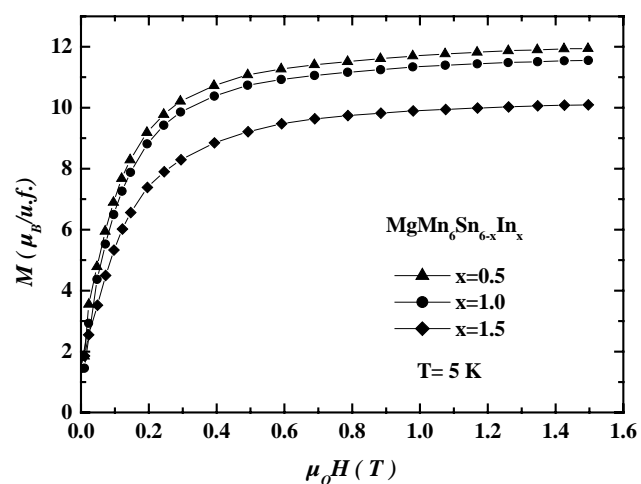


Figure II.36: Courbes d'aimantation isotherme à 5 et 300 K des composés $\text{MgMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{In}_x$.



L'affinement du diffractogramme X de $\text{MgMn}_6\text{Sn}_{5,04}\text{Ga}_{0,96}$ montre que, comme c'est le cas pour les composés $\text{RMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{Ga}_x$ (type HfFe_6Ge_6) à R tri- ou tétravalent, le gallium se localise très préférentiellement sur le site 2d et n'occupe pratiquement pas le site 2e [5, 7]. La concentration totale en gallium issue de l'affinement est en très bon accord avec les résultats de la microanalyse. Les différentes impuretés, complètement identifiées, ont été prises en compte au cours de l'affinement. L'ensemble des paramètres affinés ainsi que les principaux facteurs de confiance sont rassemblés dans le tableau II.14.

II.3.4.2 Propriétés magnétiques macroscopiques

Les courbes thermomagnétiques (ZFC) enregistrées entre 5 K et 500 K sous $\mu_0 H = 0,05$ T sont présentées sur les figures II.33 et II.34.

Les trois gallo-stannures conservent le comportement ferromagnétique simple de MgMn_6Sn_6 avec des températures de Curie légèrement plus élevées que celle du ternaire. Cette légère augmentation de la température d'ordre aux faibles concentrations est également observée pour les solutions solides $\text{RMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{Ga}_x$ à élément R trivalent [7]. Pour $x_{\text{Ga}} = 0,50$ et $x_{\text{Ga}} = 0,96$, l'aimantation maximale mesurée à 5 K sous 1,5 T (figure II.35), voisine de $13,5 \mu_B/\text{u.f.}$ (tableau II.17) indique des moments sensiblement plus grands que les $\sim 2,2 \mu_B/\text{Mn}$ généralement mesurés, phénomène déjà constaté chez certains pseudo-ternaires $\text{RMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{Ga}_x$ à R tri- [7] ou tétravalent (cf. section II.2.1.2).

La réponse magnétique des composés $\text{MgMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{In}_x$ évolue quelque peu avec la teneur en indium. Le composé le moins substitué ($x = 0,50$) se comporte comme un ferromagnétique simple ($T_C = 294$ K). Les deux autres ($x = 1,00$ et $1,50$) s'ordonnent de manière ferromagnétique puis voient leur aimantation diminuer à plus basse température et ce d'autant plus que la concentration en indium est élevée (figure II.34). Il semble donc que des interactions antiferromagnétiques réapparaissent au sein de ces composés basse CEV. Ces interactions antiferromagnétiques se manifestent sur l'isotherme magnétique du composé le plus substitué qui présente la susceptibilité initiale et une aimantation maximale moindres que celles de $x = 0,50$ et $1,00$ (figure II.36).

Figure II.37: Diffractogrammes neutroniques du composé $\text{MgMn}_6\text{Sn}_{5.5}\text{Ga}_{0.5}$.

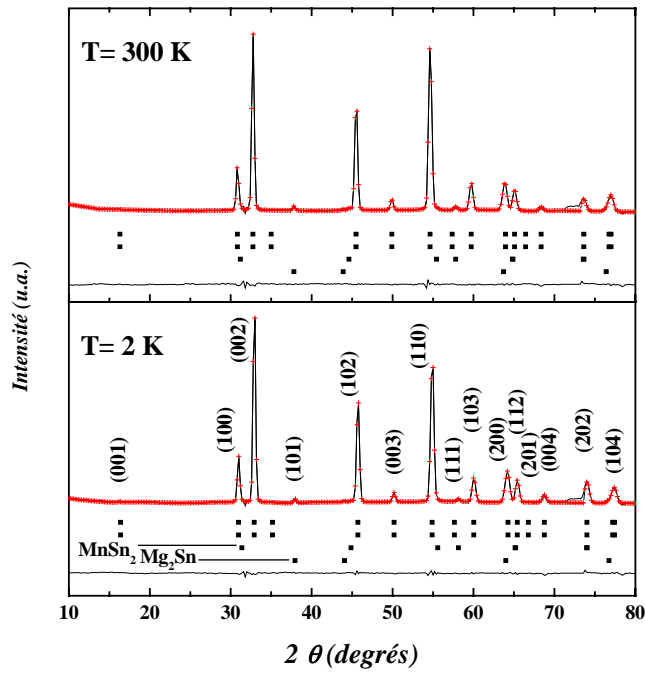


Figure II.38: Diffractogrammes neutroniques du composé $\text{MgMn}_6\text{Sn}_{5.04}\text{Ga}_{0.96}$.

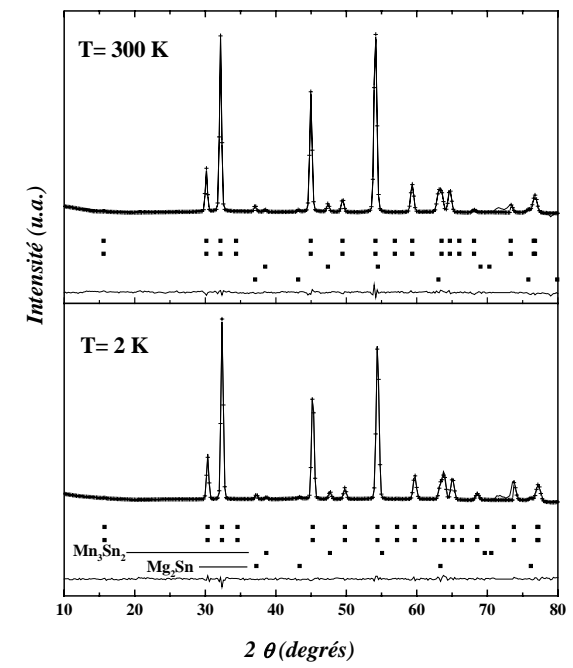
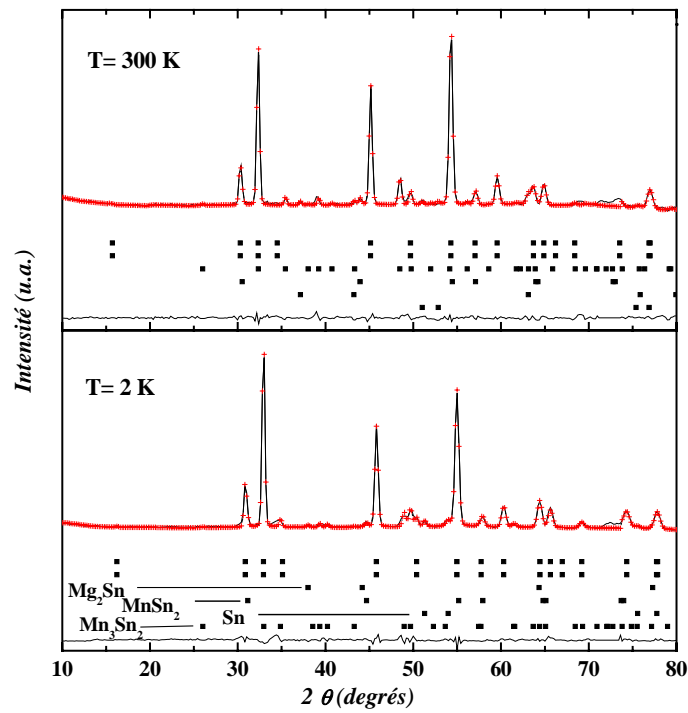


Figure II.39: Diffractogrammes neutroniques du composé $\text{MgMn}_6\text{Sn}_{4.65}\text{Ga}_{1.35}$.



II.3.4.3 Etude par diffraction des neutrons des composés $\text{MgMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{Ga}_x$ ($x = 0,50 ; 0,96$ et $1,35$)

Les diagrammes neutroniques ont été enregistrés entre 300 K et 2 K à l'aide du diffractomètre D1B ($\lambda = 2.52 \text{ \AA}$). Les différentes impuretés parfaitement identifiées ont été prises en compte au cours des affinements. Les affinements ont été effectués en utilisant les taux d'occupation issus des expériences de diffraction des rayons X.

En accord avec les mesures magnétiques, les trois représentants de la série ($x_{\text{Ga}} = 0,50, 0,96$ et $1,35$) se comportent ferromagnétiquement dans tout le domaine ordonné puisque seules des raies pouvant s'indexer dans la maille chimique sont observées jusqu'à 2 K (figures II.37, II.38 et II.39). Les moments magnétiques sont dans le plan de base ce qui explique l'augmentation de l'intensité des raies ($00l, l \text{ pair}$) lors du refroidissement. L'arrangement magnétique du sous-réseau de Mn dans ces trois composés $\text{MgMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{Ga}_x$ ($x = 0,5, 0,96, 1,35$) est donc identique à celui des composés ternaires RMn_6Sn_6 à R mono- ($R = \text{Li}$) ou divalent ($R = \text{Mg, Yb}$) [4] et des solutions solides $\text{RMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{X}'_x$ ($X' = \text{Ga}$ ou In) à R non magnétique ($R = \text{Sc, Y, Lu}$ ou Zr) fortement substituées [6-7]. A 2 K, les valeurs affinées des moments du manganèse sont de : $m_{\text{Mn}} = 2,64(4) \mu_{\text{B}}, 2,36(4) \mu_{\text{B}}$ et $2,30(4) \mu_{\text{B}}$ (tableau II.19) pour, respectivement, $x_{\text{Ga}} = 0,50 ; 0,96$ et $1,35$. Ces valeurs sont en bon accord avec les mesures d'aimantation isotherme à 5 K (tableau II.17) et confirment que l'amplitude du moment magnétique est légèrement supérieure à $2,2 \mu_{\text{B}}$.

Tableau II.19: Résultats des affinements neutroniques des composés $\text{MgMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{Ga}_x$.

| x | 0,5 | | 0,96 | | 1.35 | |
|----------------------------------|--------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | 2 | 300 | 2 | 300 | 2 | 300 |
| a (Å) | 5,485(1) | 5,509(1) | 5,456(1) | 5,479(1) | 5,450(1) | 5,472(1) |
| c (Å) | 8,948(1) | 8,994(2) | 8,880(2) | 8,926(2) | 8,862(3) | 8,903(2) |
| z_{Mn} | 0,255(1) | 0,255(1) | 0,257(1) | 0,258(1) | 0,258(2) | 0,251(2) |
| $z_{\text{Sn/Ga}(2e)}$ | 0,179(1) | 0,181(1) | 0,183(1) | 0,181(1) | 0,186(2) | 0,185(1) |
| $m_{\text{Mn}} (\mu_{\text{B}})$ | 2,64(4) | 1,76(4) | 2,36(4) | 1,30(7) | 2,38(6) | 0,96(11) |
| $R_n ; R_m$ (%) | 1,80 ; 6,02 | 2,17 ; 7,73 | 3,13 ; 5,57 | 3,18 ; 11,4 | 3,94 ; 5,19 | 2,64 ; 4,77 |
| $R_{\text{wp}} ; R_e$ (%) | 6,644 ; 1,87 | 7,28 ; 2,37 | 7,92 ; 4,36 | 7,65 ; 3,35 | 10,8 ; 2,22 | 11,4 ; 4,18 |

Tableau II.20: Caractéristiques cristallographiques des composés $\text{YbMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{Ga}_x$ isotypes de SmMn_6Sn_6 (recuits à 600°C).

| x | a(Å) | c(Å) | c/a | V(Å ³) |
|-----|----------|----------|--------|--------------------|
| 0,5 | 5,522(1) | 8,994(2) | 1,6287 | 237,5(1) |
| 1,0 | 5,504(2) | 8,970(4) | 1,6297 | 235,4(3) |
| 1,5 | 5,497(3) | 8,959(3) | 1,6297 | 234,5(1) |

Tableau II.21: Caractéristiques cristallographiques des composés $\text{YbMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{Ga}_x$ isotypes de YCo_6Ge_6 (recuits à 700°C).

| x | a(Å) | c(Å) | V(Å ³) |
|-----|----------|----------|--------------------|
| 0,4 | 5,532(3) | 4,508(3) | 119,5(1) |
| 0,7 | 5,519(3) | 4,502(3) | 118,7(1) |
| 1,0 | 5,508(3) | 4,492(3) | 118,0(1) |

Figure II.40: Diagramme de diffraction X (K α Cu) du composé $\text{YbMn}_6\text{Sn}_5\text{Ga}_1$ isotype de SmMn_6Sn_6 .

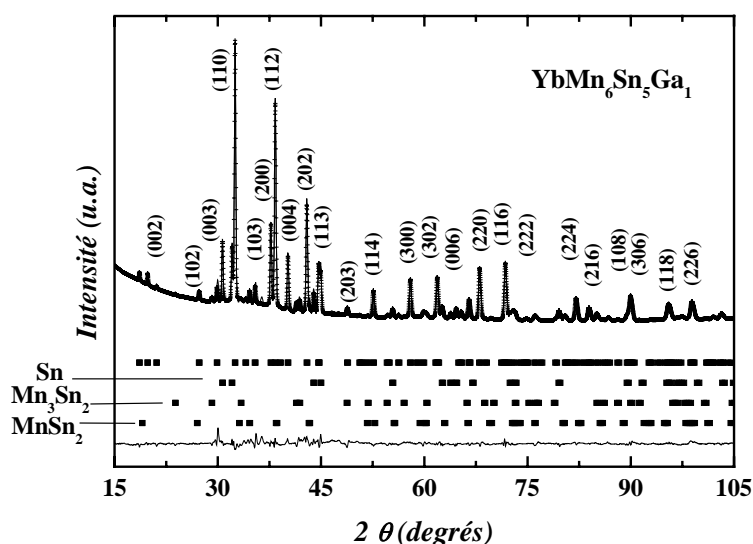


Tableau II.22: Résultats des affinements du diffractogramme X de $\text{YbMn}_6\text{Sn}_5\text{Ga}_1$ isotype de SmMn_6Sn_6 .

a (Å) = 5,504(1), c (Å) = 8,970(1), $B_{\text{iso}} = 1,02(2) \text{ \AA}^2$, $R_{\text{Bragg}} = 6,71\%$, $R_{\text{wp}} = 11,80\%$, $R_e = 8,70\%$

| | x | y | z | mj |
|-----------|-----|-----|----------|-----------------|
| Yb'(1a) | 0 | 0 | 0 | 0,22(1) |
| Yb(1b) | 0 | 0 | 1/2 | 0,78(1) |
| Mn | 1/2 | 0 | 0,248(1) | 1 |
| Sn/Ga(2c) | 1/3 | 2/3 | 0 | 0,60(1)/0,40(1) |
| Sn/Ga(2d) | 1/3 | 2/3 | 1/2 | 0,90(1)/0,10(1) |
| Sn(2e) | 0 | 0 | 0,165(1) | 0,78(1) |
| Sn'(2e) | 0 | 0 | 0,335(1) | 0,22(1) |

II.3.5 Les solutions solides $\text{YbMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{Ga}_x$ et $\text{YbMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{In}_x$

II.3.5.1 Propriétés structurales

Le type structural adopté par les composés $\text{YbMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{Ga}_x$ ($x = 0,50 ; 1,00$ et $1,50$) dépend de la température de recuit. Les composés recuits à 700°C sont isotypes de YCo_6Ge_6 alors que ceux recuits à 600°C adoptent le type SmMn_6Sn_6 . Dans les deux cas, les paramètres de maille diminuent nettement avec la concentration en gallium (tableaux II.20 et II.21). Le tableau II.22 présente les résultats de l'affinement du diffractogramme X de $\text{YbMn}_6\text{Sn}_5\text{Ga}_1$ (figure II.40).

Dans le cas des composés $\text{YbMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{In}_x$ ($x = 0,45 ; 0,80 ; 1,00$ et $1,20$) recuits à 700°C le type structural évolue avec la concentration en indium dont la limite se situe vers $x_{\text{In}} \sim 1,20$. Les composés les plus substitués ($= 0,80 ; 1,00$ et $1,20$) cristallisent dans la structure type TbFe_6Sn_6 (*Cmcm*) tandis que $\text{YbMn}_6\text{Sn}_{5,55}\text{In}_{0,45}$ est isotype de HoFe_6Sn_6 (*Immm*). Cette évolution structurale est sans doute due à la modification de la dimension des sites d'accueil de l'ytterbium. En accord avec le rayon atomique plus grand de l'indium, les paramètres de maille augmentent avec x (tableaux II.23). Le faible contraste de diffusion entre l'étain et l'indium ne permet pas de déterminer la répartition de ce dernier sur les différents sites d'accueil possibles.

L'évolution monotone (i.e. sans anomalie) des paramètres de maille dans les deux séries suggère que l'ytterbium reste divalent (ou pratiquement) dans ces composés (cf. chapitre IV) quelles que soient la nature et la concentration du substituant X' ($X' = \text{Ga}$ ou In).

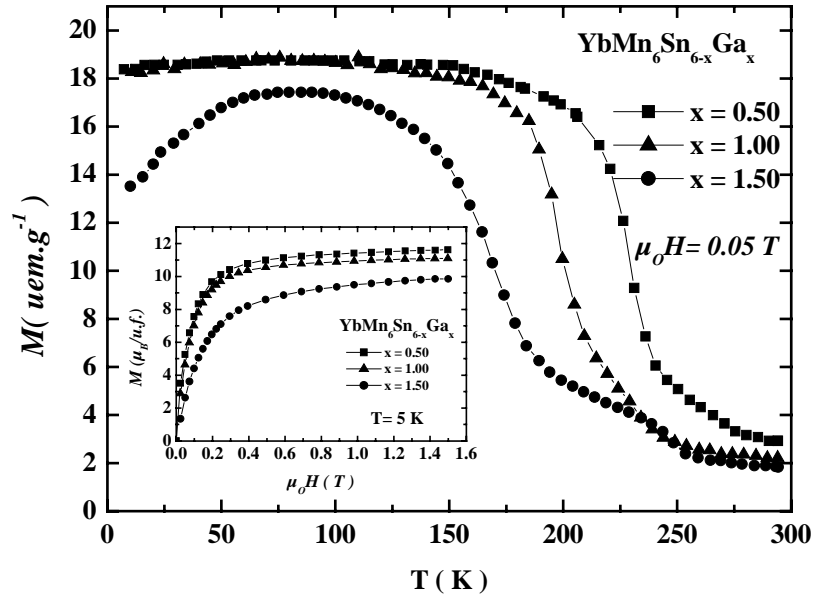
Tableau II.23: Caractéristiques cristallographiques et magnétiques des composés $\text{YbMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{In}_x$.

| x | $a(\text{Å})$ | $b(\text{Å})$ | $c(\text{Å})$ | Type structural |
|------|---------------|---------------|---------------|----------------------------|
| 0,45 | 9,079(2) | 28,843(1) | 5,551(1) | HoFe_6Sn_6 |
| 0,80 | 9,112(2) | 19,246(2) | 5,556(2) | TbFe_6Sn_6 |
| 1,00 | 9,134(2) | 19,257(3) | 5,559(1) | TbFe_6Sn_6 |
| 1,20 | 9,137(2) | 19,281(2) | 5,566(2) | TbFe_6Sn_6 |

Tableau II.24: Caractéristiques magnétiques des composés $\text{YbMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{Ga}_x$.

| x | $T_C \pm (5 \text{ K})$ | $M_{\text{max}}^{1,5T}$ ($\mu_B/\text{u.f.}$) à 5 K |
|-----|-------------------------|---|
| 0,5 | 231 | 11,87 |
| 1,0 | 200 | 11,13 |
| 1,5 | 167 | 9,81 |

Figure II.41: Courbes thermomagnétiques ($\mu_0 H = 0,05 \text{ T}$) et courbes d'aimantation isotherme ($T = 5 \text{ K}$) des composés $\text{YbMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{Ga}_x$.



II.3.5.2 Propriétés magnétiques macroscopiques

II.3.5.2.a La série $\text{YbMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{Ga}_x$ ($x = 0,50 ; 1,00$ et $1,50$)

Les courbes thermomagnétiques (ZFC, $5 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$, $\mu_0 H = 0,05 \text{ T}$) des trois représentants de cette série (figure II.41) mettent en évidence un comportement analogue à celui observé dans la solution solide $\text{MgMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{In}_x$. Les trois composés ($x_{\text{Ga}} = 0,50 ; 1,00$ et $1,50$) s'ordonnent ferromagnétiquement avec des températures de Curie d'autant plus basses que la teneur en gallium est élevée. Alors que $\text{YbMn}_6\text{Sn}_{5,50}\text{Ga}_{0,50}$ et $\text{YbMn}_6\text{Sn}_{5,00}\text{Ga}_{1,00}$ ont un comportement ferromagnétique simple dans tout le domaine ordonné, l'aimantation de $\text{YbMn}_6\text{Sn}_{4,50}\text{Ga}_{1,50}$ diminue en dessous de $T \sim 75 \text{ K}$. Donc, comme pour la solution solide $\text{MgMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{In}_x$, des interactions de type antiferromagnétique *réapparaissent* à basse température pour des taux de substitution suffisamment élevés (i.e. pour des CEV suffisamment basses). En conséquence, à 5 K , la susceptibilité initiale (figure II.41) de $\text{YbMn}_6\text{Sn}_{4,50}\text{Ga}_{1,50}$ est inférieure à celle des composés moins substitués ($x = 0,50$ et $1,00$). Pour $x = 0,50$ et $1,00$, l'aimantation maximale mesurée à cette température sous un champ de $1,5 \text{ T}$ est proche de $12 \mu_{\text{B}}/\text{u.f.}$ (tableau II.24), valeur voisine de celle attendue pour un sous-réseau d'ytterbium non magnétique et un arrangement ferromagnétique des moments du manganèse d'amplitude $\sim 2,2 \mu_{\text{B}}/\text{Mn}$. Elle est un peu plus faible pour $x = 1,50$.

II.3.5.2.b La série $\text{YbMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{In}_x$ ($x = 0,45 ; 0,80 ; 1,00$ et $1,20$)

Comme le montrent les courbes thermomagnétiques (FC et ZFC) en champ continu (DC) enregistrées sous $0,05 \text{ T}$ (figure II.42), ces interactions antiferromagnétiques se manifestent encore plus nettement dans la solution solide $\text{YbMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{In}_x$. Le composé $\text{YbMn}_6\text{Sn}_{5,55}\text{In}_{0,45}$ se comporte ferromagnétiquement. On note tout de même une très légère diminution de l'aimantation à basse température, avec une température de Curie ($T_{\text{C}} = 220 \text{ K}$) déjà nettement plus basse que celle du ternaire YbMn_6Sn_6 ($T_{\text{C}} = 285 \text{ K}$). Dans le cas de $\text{YbMn}_6\text{Sn}_{5,20}\text{In}_{0,80}$, l'aimantation décroît nettement en dessous de $\sim 125 \text{ K}$ après une mise en ordre de type ferromagnétique. Pour les deux composés les plus substitués ($x = 1,00$ et $1,20$) les courbes DC ressemblent quelque peu à celle d'un antiferromagnétique. Cependant le fait que la partie imaginaire χ'' de la susceptibilité alternative χ_{AC} ($H_{\text{AC}} = 0,5 \text{ mT}$, $H_{\text{DC}} = 0,00 \text{ T}$;

Figure II.42: Courbes thermomagnétiques ($\mu_0 H = 0.05$ T) des composés $\text{YbMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{In}_x$.

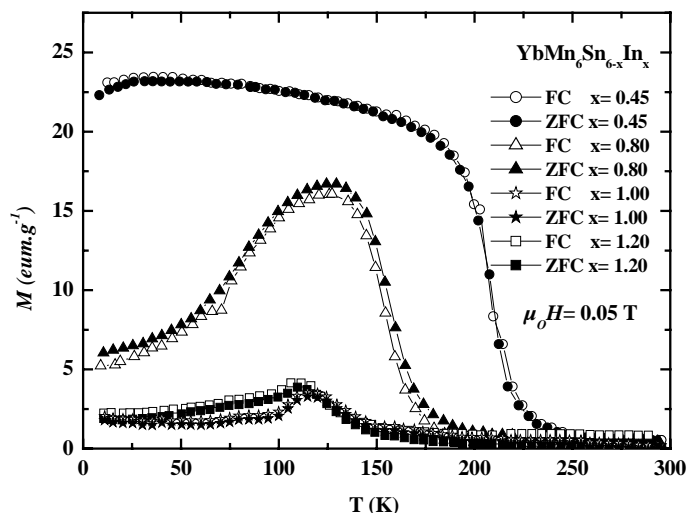


Figure II.43: Courbes thermomagnétiques ($\mu_0 H = 1$ T) des composés $\text{YbMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{In}_x$.

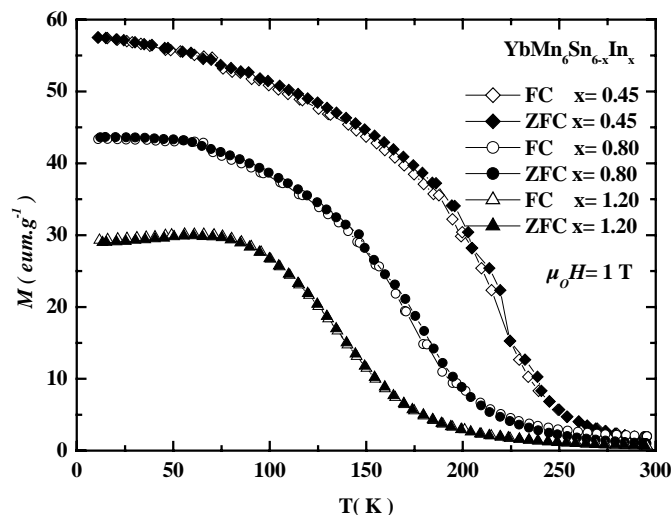


Figure II.44: Variation thermique de la partie réelle χ' de la susceptibilité alternative des composés $\text{YbMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{In}_x$.

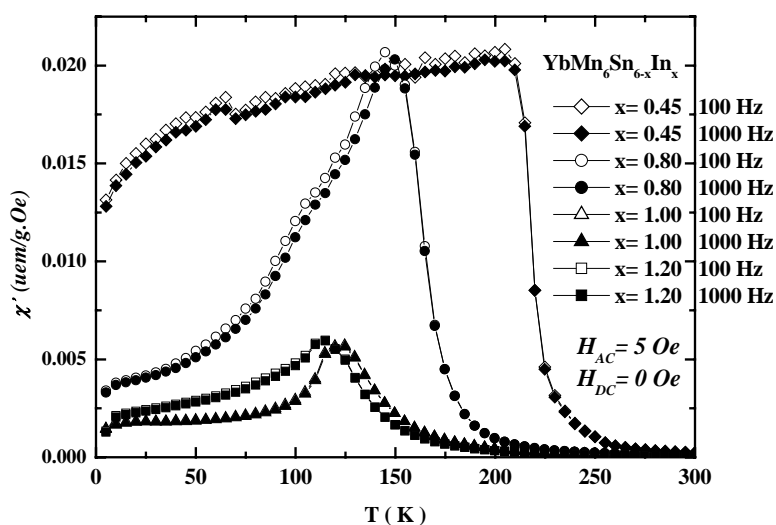
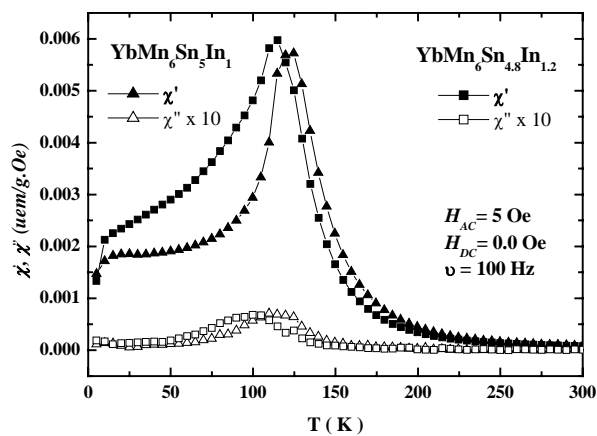


Figure II.45: Variation thermique de la partie réelle χ' et imaginaire χ'' de la susceptibilité alternative des composés $\text{YbMn}_6\text{Sn}_5\text{In}_1$ et $\text{YbMn}_6\text{Sn}_{4.8}\text{In}_{1.2}$.



$\nu = 100$ Hz et 1000 Hz) soit non nulle à basse température (figure II.45) démontre que même ces deux composés possèdent une certaine aimantation. Donc, pour $x = 1,00$ et $1,20$ il y a d'abord une mise en ordre de type ferromagnétique ($T_C = 135$ K et 130 K, respectivement) suivie quelques degrés plus bas par une diminution marquée de l'aimantation. Dans tous les cas ($x = 0,45$; $0,80$; $1,00$ et $1,20$), le fait que les courbes DC enregistrées après refroidissement en champ nul (ZFC) et après refroidissement sous champ (FC) sont pratiquement identiques indique que l'abaissement de l'aimantation est lié à une modification de la structure magnétique, en raison de l'intervention d'interactions antiferromagnétiques, et non à un blocage des parois de domaine [21] ou à un comportement de type *spin-glass réentrant* [22]. L'indépendance de la susceptibilité alternative χ_{AC} vis-à-vis de la fréquence ν du champ alternatif H_{AC} (figure II.44) corrobore ce dernier point. Les interactions antiferromagnétiques qui apparaissent à basse température peuvent être contrecarrées, au moins partiellement, par l'application d'un champ magnétique, puisque les courbes thermomagnétiques DC (ZFC et FC) enregistrées sous 1,0 T (figure II.43) ont alors l'allure de celle d'un ferromagnétique simple (ou pratiquement pour $x = 1,20$) avec toutefois des aimantations d'autant plus faibles que la teneur en indium est élevée.

Les isothermes magnétiques enregistrées à 5 K sous un champ maximal de 7 T sont représentées sur la figure II.46. La susceptibilité initiale est d'autant plus petite que le taux d'indium est élevé et, même pour $x = 1,00$ et $1,20$, ces courbes ne mettent pas en évidence de transition métamagnétique marquée (i.e. pas de point d'inflexion bien défini). Compte tenu des valeurs d'aimantation maximale (tableau II.25) et de l'allure des courbes $M(H)$ il semble cependant que pour ces derniers un champ de 7 T soit encore insuffisant pour atteindre l'alignement complet des moments magnétiques. On note enfin que les courbes $M(H)$ de $x = 1,00$ et $1,20$ présentent une certaine hystérèse (figure II.46).

Tableau II.25: Caractéristiques magnétiques des composés $\text{YbMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{In}_x$.

| x | $T_C \pm (5 K)$ | M_{\max}^{7T} ($\mu_B/\text{u.f.}$) à 5 K |
|------|-----------------|---|
| 0,45 | 220 | 12,67 |
| 0,80 | 165 | 11,45 |
| 1,00 | 135 | 11,06 |
| 1,20 | 130 | 10,20 |

Figure II.46: Courbes d'aimantation isothermes à 5 K des composé $\text{YbMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{In}_x$.

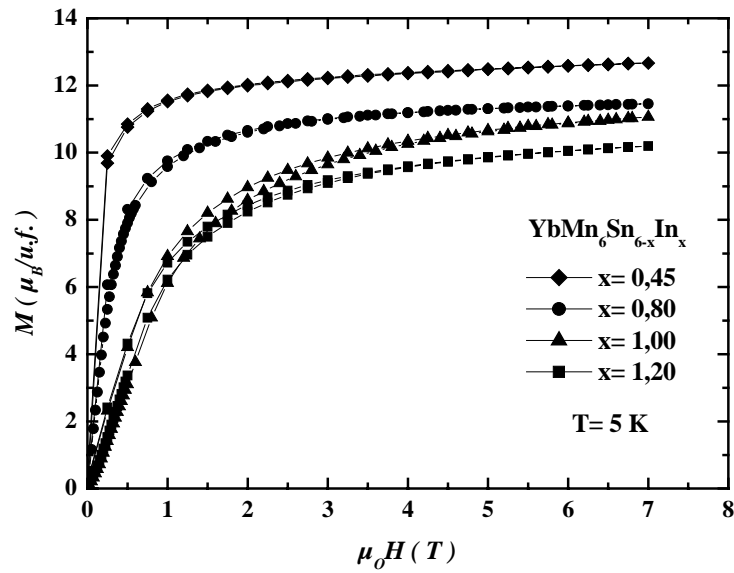
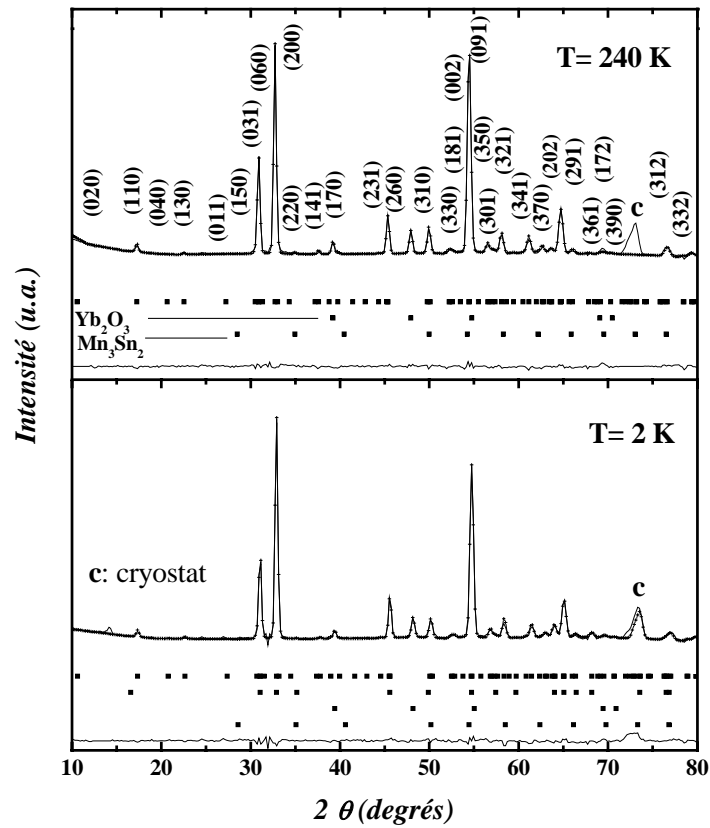


Figure II.47: Diffractogrammes neutroniques à 240 K et 2 K du composé $\text{YbMn}_6\text{Sn}_{5,55}\text{In}_{0,45}$.



II.3.5.3 Etude par diffraction des neutrons des composés $\text{YbMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{In}_x$

Plusieurs diffractogrammes neutroniques ont été collectés entre 240 K et 2 K à l'aide du diffractomètre D1B ($\lambda = 2.52 \text{ \AA}$) de l'Institut Laue-Langevin de Grenoble.

II.3.5.3.a Le composé faiblement substitué $\text{YbMn}_6\text{Sn}_{5.55}\text{In}_{0.45}$

Pour le composé $\text{YbMn}_6\text{Sn}_{5.55}\text{In}_{0.45}$ les diffractogrammes enregistrés à 240 K et 2 K sont représentés sur la figure II.47. Aucune raie additionnelle n'est observée au cours du refroidissement en dessous de la température de Curie ($T_C = 220 \text{ K}$), ce qui indique que l'arrangement magnétique du sous-réseau de manganèse dans ce composé est ferromagnétique conformément aux propriétés magnétiques macroscopiques. L'augmentation importante de l'intensité de la raie (200) en dessous de T_C indique que les moments sont perpendiculaires à l'axe a de la maille type HoFe_6Sn_6 ($Immm$) donc dans les plans hexagonaux (a_h, b_h) comme c'est le cas pour tous les autres stannures de manganèse à élément R non magnétique. Les paramètres affinés et les facteurs résiduels sont regroupés dans le tableau II.26. A 2 K, le moment porté par les atomes de manganèse vaut $m_{\text{Mn}} = 2.38(4) \mu_B$, en bon accord avec les mesures d'aimantation isotherme à 5 K. Le petit pic visible à 2 K vers $2\theta \sim 13^\circ$ est attribué à l'impureté « Mn_3Sn_2 » partiellement substituée par l'indium.

Tableau II.26: Résultats des affinements neutrons du composé $\text{YbMn}_6\text{Sn}_{5.55}\text{In}_{0.45}$ isotype de HoFe_6Sn_6 ($Immm$).

| | 240 K | 2 K |
|-----------------------------|-------------|-------------|
| a (\AA) | 9,098(1) | 9,058(2) |
| b (\AA) | 28,881(10) | 28,735(12) |
| c (\AA) | 5,546(2) | 5,539(2) |
| m_{Mn} (μ_B) | - | 2,38(4) |
| R_n ; R_m (%) | 6,11 ; - | 9,43 ; 9,32 |
| R_{wp} ; R_e (%) | 8,51 ; 3,63 | 14,7 ; 4,10 |

Figure II.48 : Diffractogrammes neutroniques des composés $\text{YbMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{In}_x$ à 2 K

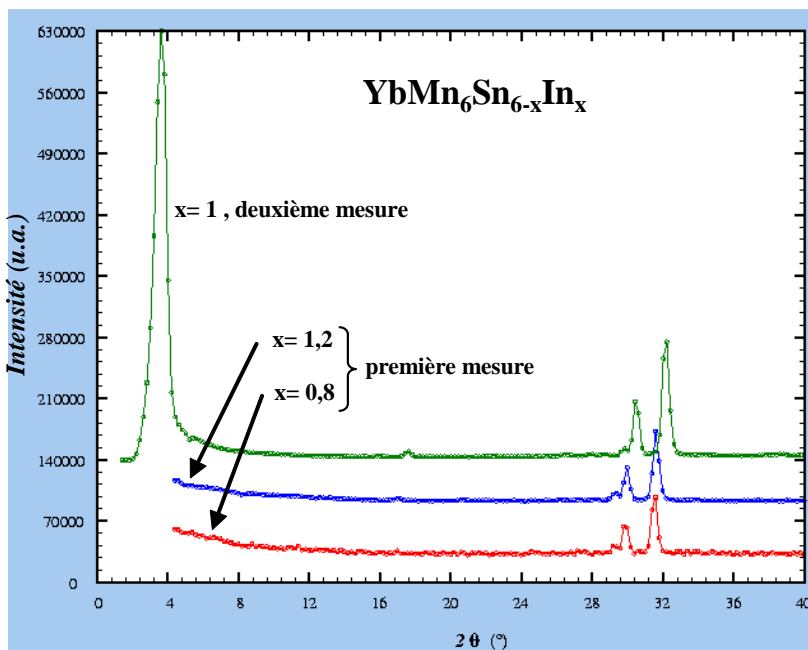


Figure II.49: Thermogramme neutronique du composé $\text{YbMn}_6\text{Sn}_5\text{In}_1$ entre 250 K et 2 K.

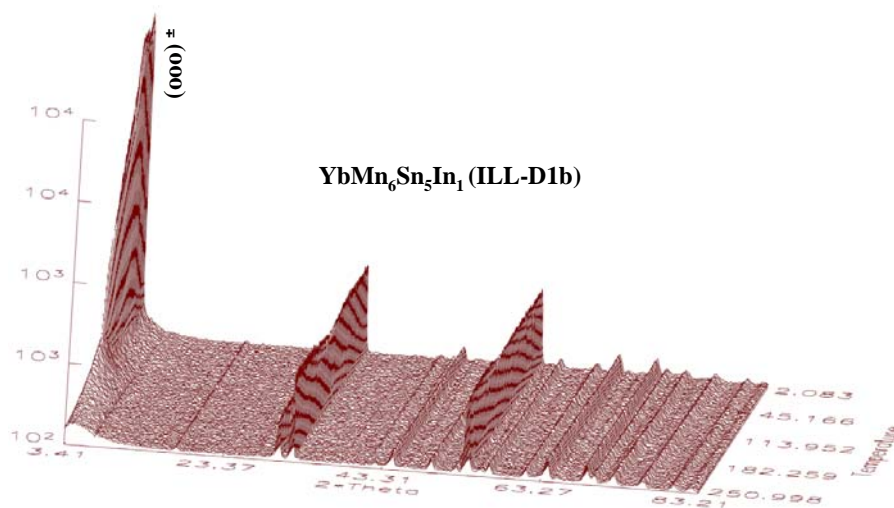


Figure II.50: Variation thermique de la résistivité du composé $\text{YbMn}_6\text{Sn}_5\text{In}_1$.

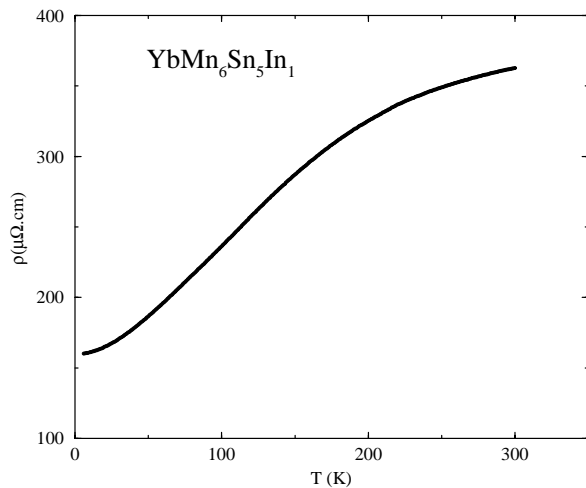
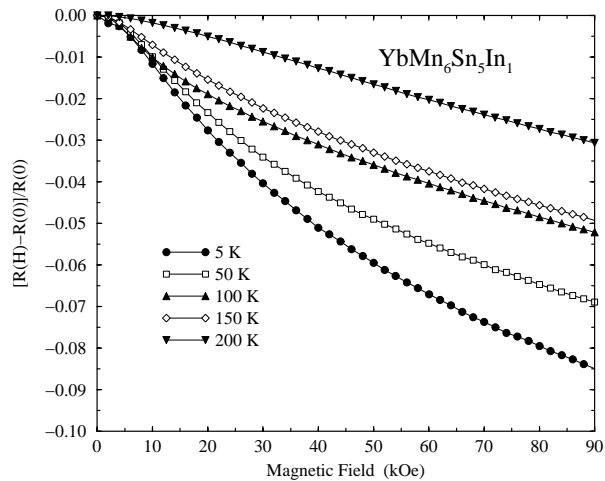


Figure II.51: Courbes de magnétorésistance du composé $\text{YbMn}_6\text{Sn}_5\text{In}_1$.



II.3.5.3.b Les composés fortement substitués ($x = 0,80 ; 1,00$ et $1,20$)

Les premiers enregistrements effectués sur ces composés étaient quelque peu surprenants. En effet, dans le domaine angulaire investigué ($4,2^\circ < 2\theta < 84,2^\circ$), les diagrammes de diffraction neutroniques de ces composés n'évoluent pas lors du refroidissement, en dehors d'une légère déformation du bruit de fond vers $28^\circ < 2\theta < 32^\circ$ et de l'apparition des pics magnétiques (vers $2\theta \approx 29^\circ$ et $2\theta \approx 44^\circ$) dus à l'impureté antiferromagnétique Mn_3Sn . En bon accord avec les études par diffraction des neutrons menées sur ce binaire [23], ces pics apparaissent dès ~ 250 K, donc au dessus des températures de transition des composés $YbMn_6Sn_{6-x}In_x$. Plus tard, nous avons réenregistré les diffractogrammes neutroniques de $YbMn_6Sn_5In_1$ en décalant autant que possible le collimateur vers les petits angles ($2\theta_i = 1,41^\circ$). La rampe thermique ainsi enregistrée se caractérise par l'apparition d'un pic vers $2\theta \approx 3,5^\circ$ - partiellement coupé par le puits du faisceau direct - pour des températures inférieures à 115 K (figure II.48 et II.49), valeur voisine de la température de Curie ($T_C = 130$ K) trouvée par mesure magnétique. Il est clair que ce seul pic - qui de plus est partiellement coupé - est insuffisant pour affiner la structure magnétique du composé. On peut toutefois conclure que $YbMn_6Sn_5In_1$ adopte une structure magnétique incommensurable, probablement partiellement désordonnée puisque seule la raie $(000)^\pm$ est visible, dont la modulation est de $\sim 41,3$ Å.

II.3.5.4 Propriétés résistives et magnétorésistives de $YbMn_6Sn_5In_1$

La courbe donnant la variation thermique de la résistivité de $YbMn_6Sn_5In_1$ est caractéristique d'un comportement métallique (figure II.50). On y relève la présence d'un point d'inflexion vers $T \sim 115$ K, température très proche de la température de Curie déterminée par mesure magnétique. Les courbes de magnétorésistance enregistrées à différentes températures sont présentées sur la figure II.51. La magnétorésistance reste modérée (8,5 % à 5 K), bien inférieure à celle des composés $ZrMn_6Sn_{6-x}Ga_x$.

Tableau II.27 : Distances interatomiques de quelques composés RMn_6Sn_6 et $\text{RMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{X}'_x$ ($\text{X}' = \text{Ga}$ ou In) basse CEV.

| Composés | $d_{\text{Mn-Mn}}$ (interplanaire) en Å | Nature d'interactions |
|---|---|-----------------------|
| LiMn_6Sn_6 | 4,51 | Ferromagnétique |
| $\text{MgMn}_6\text{Sn}_{5,04}\text{Ga}_{0,96}$ | 4,47 | Ferromagnétique |
| $\text{MgMn}_6\text{Sn}_{4,65}\text{Ga}_{1,35}$ | 4,44 | Ferromagnétique |
| $\text{MgMn}_6\text{Sn}_5\text{In}_1^*$ | 4,53 | Ferromagnétique |
| $\text{MgMn}_6\text{Sn}_{4,5}\text{In}_{1,5}^*$ | 4,54 | Antiferromagnétique |
| $\text{YbMn}_6\text{Sn}_5\text{Ga}_1^*$ | 4,49 | Ferromagnétique |
| $\text{YbMn}_6\text{Sn}_{4,5}\text{Ga}_{1,5}^*$ | 4,48 | Antiferromagnétique |
| $\text{YbMn}_6\text{Sn}_{5,20}\text{In}_{0,80}$ | 4,56 | Ferromagnétique |
| $\text{YbMn}_6\text{Sn}_5\text{In}_1$ | 4,57 | Antiferromagnétique |
| $\text{YbMn}_6\text{Sn}_{4,80}\text{In}_{1,20}$ | 4,58 | Antiferromagnétique |

* Composés non sondés

$$d_{\text{Mn-Mn}} \text{ (interplanaire)} \approx c/2$$

II.4 Bilan

Nos travaux confortent les conclusions des études précédentes. Globalement, le magnétisme des phases RMn_6Sn_6 et $\text{RMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{X}'_x$ ($\text{X}' = \text{Ga}$ ou In) évolue avec la CEV – que ce soit par le biais des sous-réseaux R ou X/X' – mais d'autres facteurs tels que la nature des états de valence de R et les distances interatomiques Mn-Mn interviennent.

L'un des résultats remarquables de notre étude est la mise en évidence de la *réapparition* d'interactions de type antiferromagnétique dans certains composés basse CEV ($\text{YbMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{X}'_x$ ($\text{X}' = \text{In}$ ou Ga) et $\text{MgMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{In}_x$), composés qui en outre présentent les températures d'ordre magnétique les plus basses de la série. Le fait que le signe des interactions (ferromagnétique ou antiferromagnétique) évolue de manière oscillante avec la CEV confirme que les interactions d'échange entre les plans (001) ferromagnétiques de Mn sont, au moins pour partie, de type RKKY [24]. Ces interactions antiferromagnétiques des composés basse CEV se manifestent d'autant plus que le réseau est dilaté (tableau II.27). C'est probablement en raison de leurs distances interatomiques plus courtes que LiMn_6Sn_6 , premier représentant à R monovalent, et les composés $\text{MgMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{Ga}_x$ restent ferromagnétiques avec des températures de Curie relativement élevées.

L'influence de la nature de R transparaît notamment dans le comportement des phases haute CEV. Ainsi, même les composés $\text{ZrMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{In}_x$ les plus substitués restent antiferromagnétiques contrairement aux indo-stannures à élément R trivalent. Par ailleurs, les composés $\text{ZrMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{Ga}_x$ à concentration intermédiaire ($0,5 < x < 0,9$), dont nous précisons les propriétés, présentent des arrangements magnétiques particuliers - et rarement observés en champ nul - différents de ceux des solutions solides à R trivalent. Nous montrons que ces composés présentent, comme les phases à R trivalent, de la magnéto-résistance géante (jusqu'à $\text{MR} = 50\%$). Ils méritent d'être étudiés sous forme monocristalline afin, entre autre, de préciser les configurations magnétiques déduites de la diffraction des neutrons sur poudre et d'étudier l'anisotropie de leurs propriétés de transport.

Références bibliographiques :

- [1] Chafik El Idrissi, Doctorat de l'Université de Nancy 1, Nancy (1994).
- [2] G. Venturini, D. Fruchart, B. Malaman, J. Alloys Comp., 236 (1996) 102.
- [3] Y. Amako, T. Yamamoto, M. Misawa, H. Yoshie, H. Nagai, J. Magn. Magn. Mater. 150 (1995) 311.
- [4] T. Mazet, Doctorat de l'Université Nancy 1, Nancy (2000).
- [5] T. Mazet, J.P. Emeraux, B. Malaman, J. Phys. D : Appl. Phys. 37 (2004) 1305.
- [6] T. Mazet, O. Isnard, B. Malaman, J. Phys. : Condens. Matter. 17 (2005) 1547.
- [7] C. Lefèvre, Doctorat de l'Université Nancy 1, Nancy (2004).
- [8] S. Zhang, P. Zhao, Z. Cheng, R. Li, J. Sun, H. Zhang, B. Shen, Phys. Rev. B 64 (2001) 21240.
- [9] A. Izyumov Yu, Sov., Phys. 27 (1984) 845.
- [10] Y. Ishikawa, T. Komatsubara, E. Hirahara, Phys. Rev. Lett. 23 (1969) 532.
- [11] J. Jensen, A.R., Mackintosh, Phys. Rev. Lett. 64 (1990) 2699.
- [12] D. Givord, R. Lemaire, IEEE Trans. Magn. 10 (1974) 109.
- [13] J. Rodriguez-Carvajal, Programme FULLPROF, Physica B, 192 (1993) 55.
- [14] P. Schobinger-Papamantellos, J. Rodriguez-Carvajal, G. André, K.H.J. Buschow, J. Magn. Magn. Mater. 150 (1995) 311.
- [15] P. Schobinger-Papamantellos, G. André, J. Rodriguez-Carvajal, N.P. Duong, K.H.J. Buschow, J. Magn. Magn. Mater. 231 (2001) 121.
- [16] W. Lohstroh, O. Schulte, F. Klose, M. Münzenberg, W. Felsch, H. Maletta, H. Lauter, Physica B 234-236 (1997) 477.
- [17] V.N. Antonov, A. Ya. Perlov, P.M. Oppeneer, A.N. Yaresko, S.V. Halilov, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 5253.
- [18] T. Mazet, H. Ihou-Mouko, J.F. Marêché, B. Malaman, Eur. Phys. J. B 51 (2006) 173.
- [19] T. Mazet, J. Tobola, G. Venturini, B. Malaman, Phys. Rev. B 65, (2002) 104406.
- [20] C. Hohenemser, Phys. Rev. 139 (1965) A185
- [21] E.M. Levin, V.K. Pecharsky and K.A. Gschneidner Jr, J. Appl. Phys. 90 (2001) 12.
- [22] I.A. Campbell, S. Senoussi, Philos. Mag. 30 (1992) 1267.
- [23] H. Ohmori, S. Tomiyoshi, H. Yamauchi, H. Yamamoto, J. Magn. Magn. Mater. 70 (1987) 249.
- [24] C. Kittel, *Physique de l'état solide*, 7^e éd. Dunod (1998).

Figure III.1 : Evolution des propriétés magnétiques en fonction de la Concentration en Electrons de Valence (CEV) des composés RMn_6Ge_6 et $RMn_6Ge_{6-x}Ga_x$ à R non magnétique.

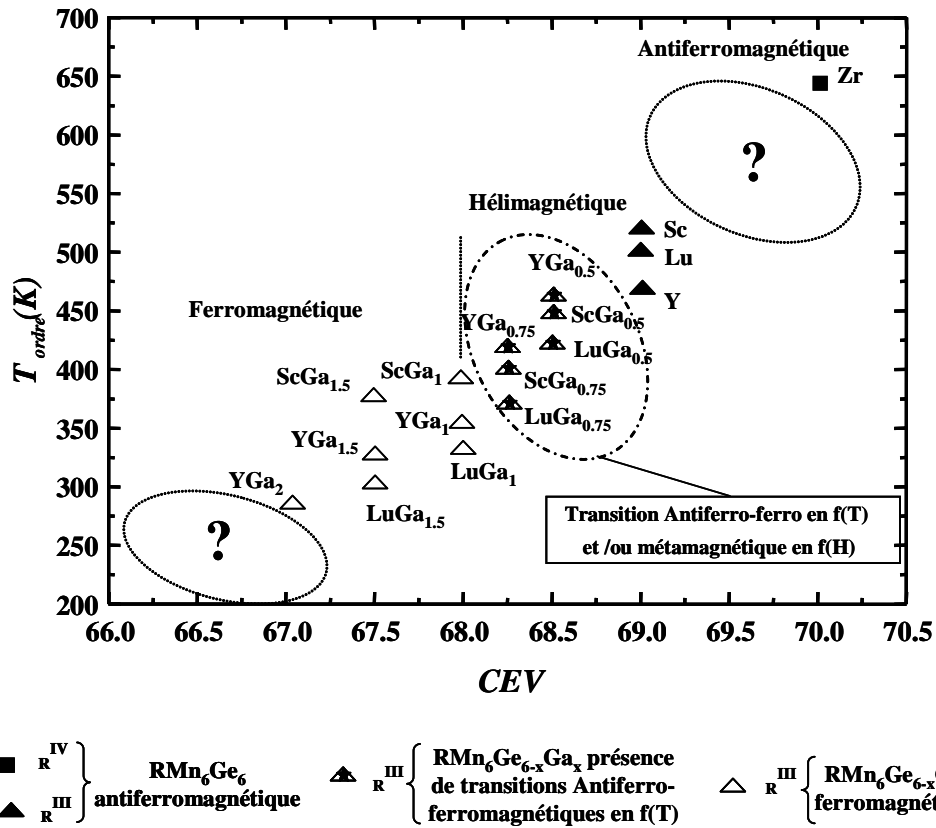
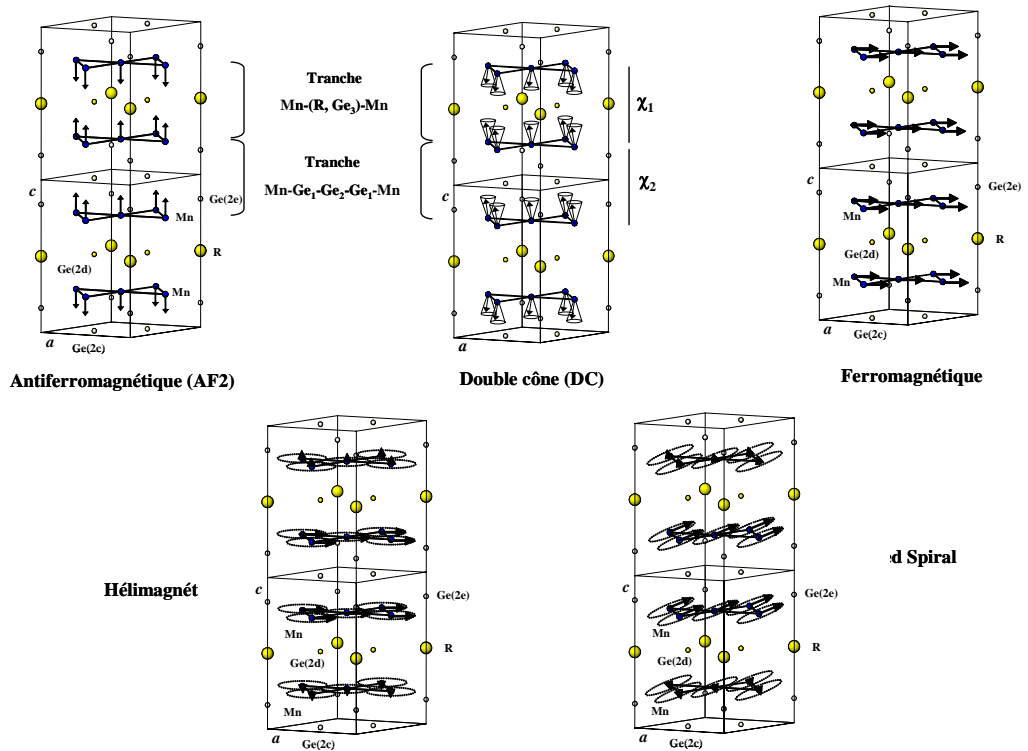


Figure III.2 : Structures magnétiques des composés RMn_6Ge_6 et $RMn_6Ge_{6-x}Ga_x$ à R non magnétique.



Chapitre III : Etude des germaniures de manganèse RMn_6Ge_6 et $\text{RMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$ à R non magnétique

III.1 Introduction

Le diagramme de la figure III.1 schématise l'évolution des propriétés magnétiques avec la concentration en électrons de valence (CEV) des phases RMn_6Ge_6 et $\text{RMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{X}'_x$ à élément R non magnétique connues avant ce travail. Cette famille est nettement moins étendue que celle des stannures. Il n'y a que quatre ternaires RMn_6Ge_6 connus : trois à base d'élément R trivalent (Sc, Y et Lu), un seul impliquant un élément R tétravalent (Zr) et aucun représentant à R divalent ou monovalent [1-2, 4]. Les solutions solides de substitution connues se limitent aux composés à R trivalent (Sc, Y et Lu) [6-8] avec le gallium comme seul substituant. L'abaissement de la CEV a globalement le même effet que dans les stannures : il s'accompagne d'une diminution des températures de mise en ordre magnétique et conduit progressivement au ferromagnétisme. Toutefois, les composés $\text{RMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$ à concentrations intermédiaires présentent des transitions héliomagnétique – ferromagnétique au refroidissement contrairement aux pseudo-ternaires base étain pour lesquels de telles transitions se produisent lorsque la température augmente. De plus, cette évolution vers le ferromagnétisme s'accompagne d'un changement de la direction de facile aimantation depuis l'axe c, pour les ternaires et les pseudo-ternaires les moins substitués, vers le plan de base pour de plus hautes teneurs en gallium.

Comme pour la famille des stannures, les zones basse et haute CEV étaient encore inexplorées. L'examen de la zone basse CEV nécessitait de stabiliser de nouveaux composés RMn_6Ge_6 à élément R divalent et/ou monovalent.

Figure III.3: Diffractogramme de diffraction X du composé MgMn_6Ge_6 ($\lambda_{\text{K}\alpha 1} = 1,54056 \text{ \AA}$, $\lambda_{\text{K}\alpha 2} = 1,54439 \text{ \AA}$).

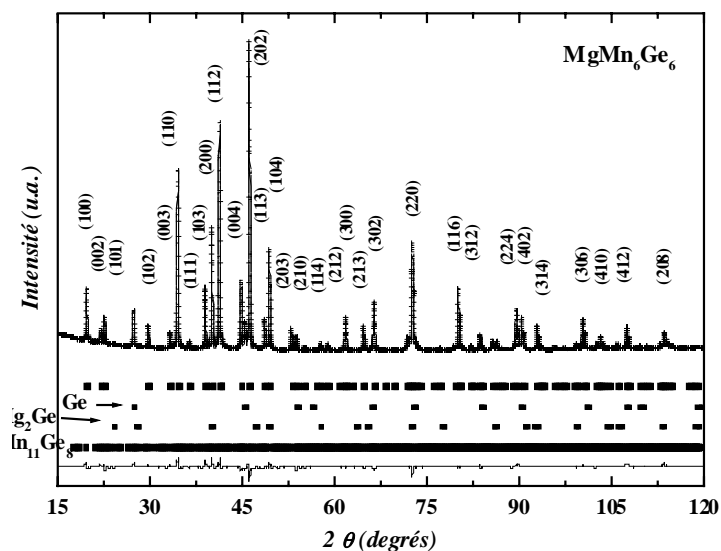


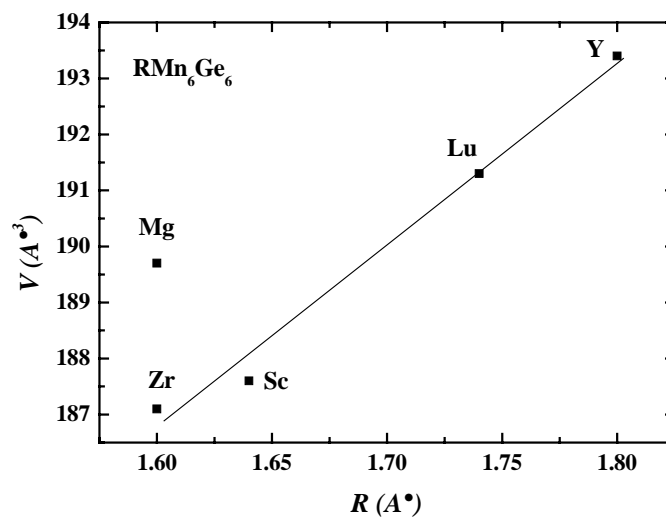
Tableau III.1: Résultats des affinements RX de MgMn_6Ge_6 .

| | |
|------------------------------------|----------|
| a (Å) | 5,203(1) |
| c (Å) | 8,091(1) |
| V (Å ³) | 189,7(1) |
| z_{Mn} | 0,251(1) |
| z_{Ge} | 0,159(1) |
| R_{Bragg} (%) | 7,60 |
| R_{WP} (%) | 15,5 |
| R_e (%) | 8,46 |
| B_{iso} (Å ²) | 1,36(2) |

Tableau III.2: Caractéristiques cristallographiques des composés RMn_6Ge_6 à R non magnétique.

| composé | a (Å) | c (Å) | V (Å ³) | Réf |
|----------------------------|----------|----------|-----------------------|------------|
| ScMn_6Ge_6 | 5,177(6) | 8,084(4) | 187,6 | [2] |
| YMn_6Ge_6 | 5,233(2) | 8,153(3) | 193,4 | [2] |
| LuMn_6Ge_6 | 5,211(1) | 8,134(3) | 191,3 | [2] |
| ZrMn_6Ge_6 | 5,155(1) | 8,126(2) | 187,1 | [2] |
| MgMn_6Ge_6 | 5,203(1) | 8,091(1) | 189,7 | Ce travail |

Figure III.4: Evolution du volume de maille des composés RMn_6Ge_6 à R non magnétique avec le rayon métallique de R.



III.2 Les composés RMn_6Ge_6 et $\text{RMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$ basse CEV

III.2.1 Le nouveau ternaire MgMn_6Ge_6 et la solution solide $\text{MgMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$

III.2.1.1 Synthèse et cristallographie

Nos investigations nous ont permis de préparer le nouveau ternaire MgMn_6Ge_6 , premier représentant de la série RMn_6Ge_6 impliquant un élément R divalent. Ce composé a été synthétisé en creuset scellé de Mo (protocole B) contenant en plus un creuset en carbone vitreux. Après fusion au four HF, l'échantillon a été recuit, toujours en creuset scellé, à 600°C . Pour obtenir un échantillon de bonne pureté, il a été nécessaire d'effectuer un recuit de quatre semaines. Il faut noter que ce composé ne se forme pas lors de recuits à 650°C . Le pseudo-ternaire $\text{MgMn}_6\text{Ge}_{5,5}\text{Ga}_{0,5}$ a été préparé selon le même protocole alors que ces conditions de synthèse n'ont pas permis de stabiliser LiMn_6Ge_6 .

L'affinement Rietveld du cliché de diffraction X (figure III.3) de MgMn_6Ge_6 montre clairement que ce composé est isotype de HfFe_6Ge_6 . L'échantillon contient également $\sim 3,5\%$ (en masse) de Ge, $\sim 0,5\%$ de Mg_2Ge et $\sim 0,9\%$ de $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$ (ferromagnétique faible, $T_C \sim 270\text{ K}$). Comme le montre la figure III.4, la maille de MgMn_6Ge_6 est, comme celle de MgMn_6Sn_6 chez les stannures, anormalement grande par rapport à celle des autres ternaires. Ce phénomène doit s'expliquer de la même manière : les liaisons Mg-Mn sont moins fortes que les liaisons R-Mn existant avec un métal R pourvu d'états d sur sa couche de valence [5]. La substitution du germanium par le gallium conduit, comme attendu, à une augmentation du volume de la maille, mais l'échantillon $\text{MgMn}_6\text{Ge}_{5,5}\text{Ga}_{0,5}$ est de moins bonne qualité. Il contient ces mêmes impuretés en grande quantité ($\sim 40\%$ en masse) et ne sera utilisé que de manière semi-quantitative pour déterminer l'effet de la substitution du Ga sur les températures de transition.

Tableau : III.3 Caractéristiques magnétiques des composés MgMn_6Ge_6 et $\text{MgMn}_6\text{Ge}_{5.5}\text{Ga}_{0.5}$.

| Composé | $T_C \pm 5$ (K) | $T_{AF} \pm 5$ (K) | M_{\max}^{9T} ($\mu_B/u.f.$) à 5 K |
|---|-----------------|--------------------|--|
| MgMn_6Ge_6 | 350 | 235 | 12,2 |
| $\text{MgMn}_6\text{Ge}_{5.5}\text{Ga}_{0.5}$ | 335 | 135 | - |

Figure III.5: Courbes thermomagnétiques ($\mu_0 H = 0.01$ T) du composé MgMn_6Ge_6 .

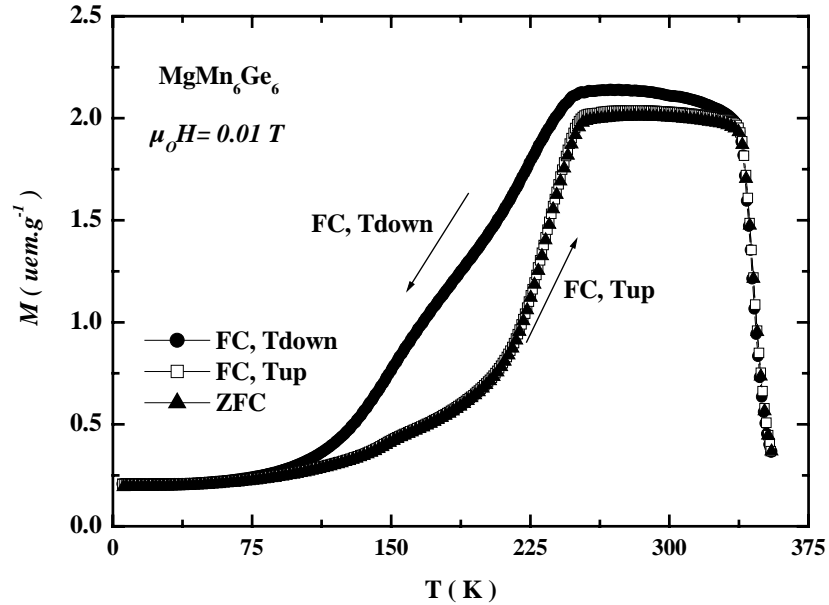
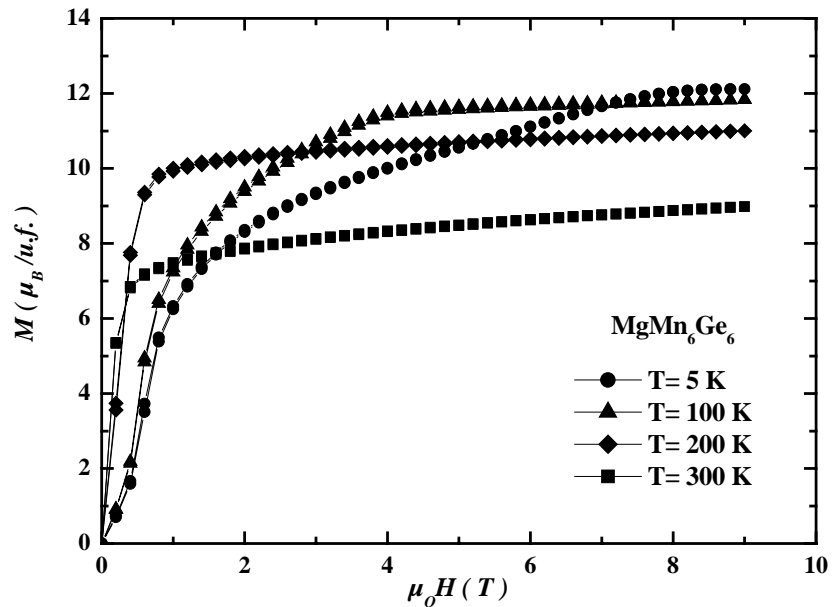


Figure III.6: Courbes d'aimantation isotherme ($T = 5$ K, 100 K, 200 K et 300 K) du composé MgMn_6Ge_6 .



III.2.1.2 Propriétés magnétiques macroscopiques de MgMn_6Ge_6 et $\text{MgMn}_6\text{Ge}_{5,5}\text{Ga}_{0,5}$

Les courbes thermomagnétiques de MgMn_6Ge_6 sont représentées sur la figure III.5. Ce composé s'ordonne ferromagnétiquement à $T_C \sim 350$ K puis transite vers un état antiferromagnétique en dessous de $T_{AF} \sim 235$ K (tableau III.3). Cette seconde transition se caractérise par une hystérèse thermique marquée entre les courbes enregistrées en température croissante et décroissante ce qui suggère que la transition à T_{AF} est du premier ordre. Ce comportement est inverse de celui des pseudo-ternaires $\text{RMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$ à concentration intermédiaire qui s'ordonnent antiferromagnétiquement et deviennent ferromagnétiques à basse température mais se rapproche de celui observé chez les stannures pseudo-ternaires $\text{RMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{Ga}_x$ et $\text{RMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{In}_x$ [8]. Les isothermes magnétiques (figure III.6) enregistrées en dessous de T_{AF} se caractérisent par l'existence d'une transition métamagnétique en champ modéré (< 1 T), la valeur du champ seuil évoluant assez peu avec la température ($\sim 0,5$ T). L'aimantation maximale voisine de $12,2 \mu_B/\text{u.f.}$ à 5 K sous 9 T, soit $\sim 2,0 \mu_B/\text{Mn}$, correspond *a priori* à l'alignement complet des moments magnétiques portés par le manganèse.

Comme le montre la courbe thermomagnétique de $\text{MgMn}_6\text{Ge}_{5,5}\text{Ga}_{0,5}$ (figure III.7), la substitution par le gallium conduit à un abaissement des températures de transition, assez faible pour la température de Curie $T_C \sim 335$ K et nettement plus marqué dans le cas de la transition ferromagnétique – antiferromagnétique $T_{AF} \sim 135$ K. Le domaine de stabilité du ferromagnétisme est donc plus étendu que celui du ternaire MgMn_6Ge_6 .

Figure III.7: Courbe de susceptibilité alternative χ' du composé $\text{MgMn}_6\text{Ge}_{5,5}\text{Ga}_{0,5}$.

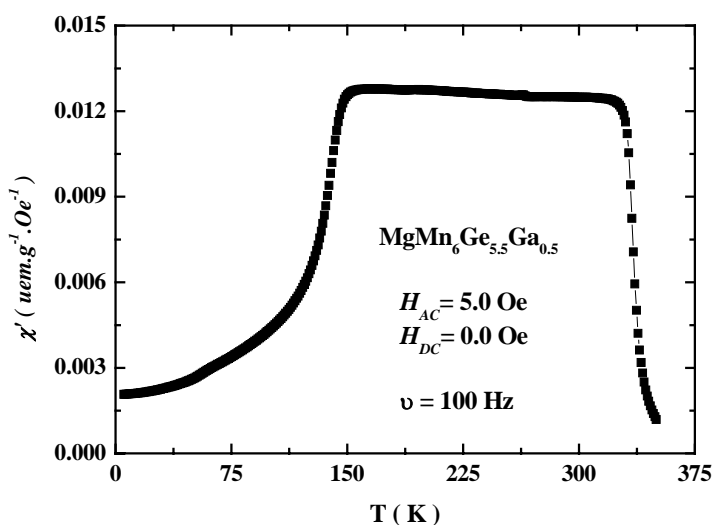


Figure III.8 : Diffractogrammes neutroniques du composé MgMn_6Ge_6 à 1,4 K ; 220 K et 313 K ($\lambda = 2,426 \text{ \AA}$).

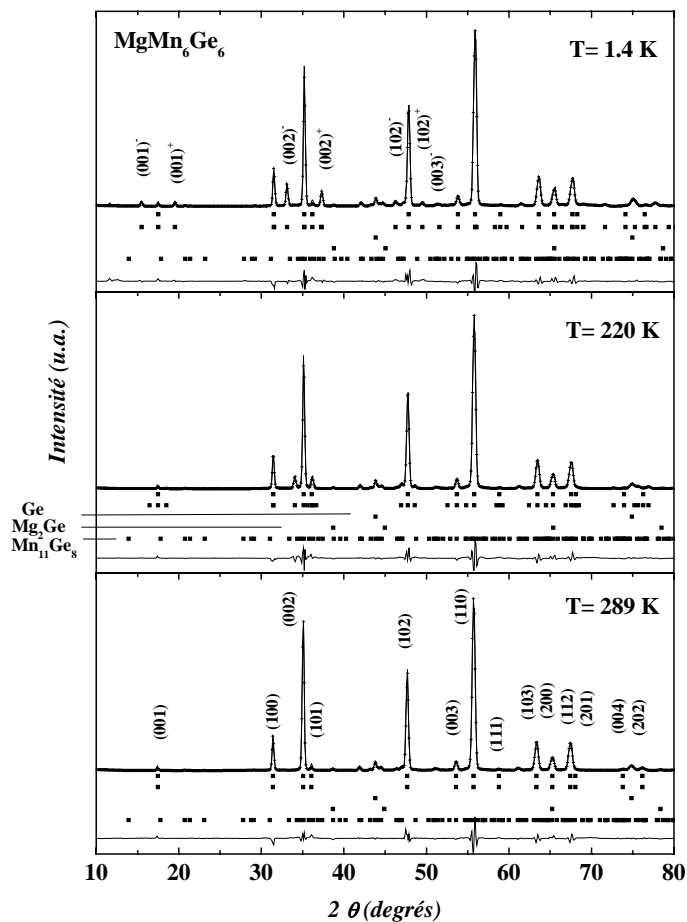


Figure III.9 : Variation thermique de la composante q_z du composé MgMn_6Ge_6 .

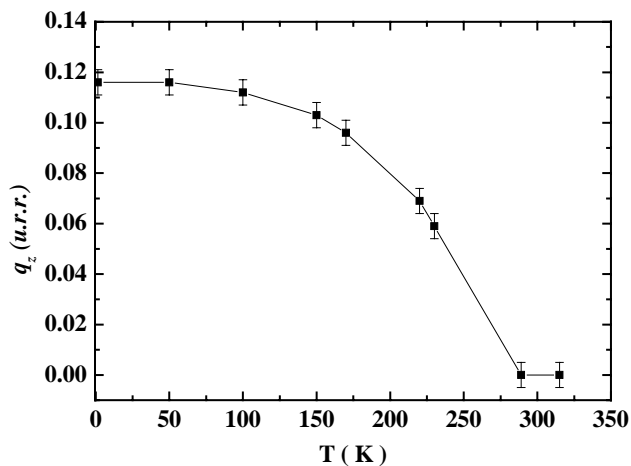
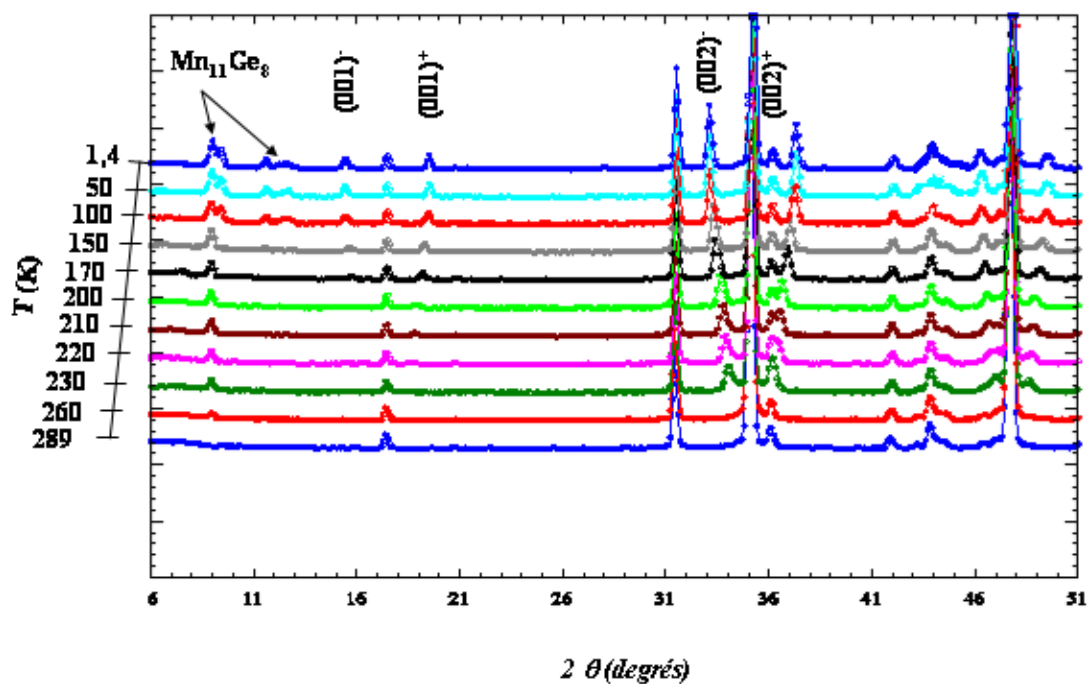


Figure III.10: Thermogramme neutronique du composé MgMn_6Ge_6 ($1.5 \text{ K} \leq T \leq 289 \text{ K}$).



III.2.1.3 Etude par diffraction des neutrons de MgMn_6Ge_6

Les diffractogrammes neutroniques de MgMn_6Ge_6 (figure III.8) ont été collectés à l'aide du diffractomètre G4.1 (LLB, Saclay, $\lambda = 2,426 \text{ \AA}$) lors du réchauffement à différentes températures comprises entre 1,4 K et 313 K.

Au dessus de T_{AF} , outre les pics imputables aux différentes impuretés (le pic visible vers $2\theta \sim 9^\circ$ en dessous de 270 K est un pic d'origine magnétique dû à l'impureté $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$), on observe uniquement les raies caractéristiques de la maille type HfFe_6Ge_6 , en accord avec un arrangement ferromagnétique simple construit à partir de plans (001) ferromagnétiques de Mn. La variation thermique de l'intensité de la raie (002) indique que les moments magnétiques portés par les atomes de manganèse s'écartent de l'axe c. Dans tout ce domaine de température, les affinements montrent que les moments magnétiques sont dans le plan de base.

Entre 260 K et 230 K (figure III.10), l'intensité de la raie (002) chute brutalement et de nouveaux pics apparaissent. Ces satellites magnétiques peuvent être indexés en considérant un vecteur de propagation $\mathbf{k} = \langle 0, 0, q_z \rangle$ dont la composante q_z augmente lorsque la température décroît (figure III.9) pour atteindre 0,116(1) u.r.r. à 1,4 K. L'absence de contribution magnétique sous les raies d'origine nucléaire plaide en faveur d'un arrangement hélimagnétique plutôt que conique alors que l'existence de satellites d'indexation $(00l)^\pm$ indique que les moments s'écartent de l'axe c. Les meilleurs affinements montrent que les moments sont situés dans le plan de base et que les plans (001) sont toujours ferromagnétiques, l'arrangement est donc hélimagnétique. Les valeurs affinées pour q_z , z_{Mn} et l'angle de phase φ (tableau III.4) montrent que le couplage Mn-Mn interplanaire est pratiquement ferromagnétique au travers de la tranche Mn-Ge-Ge-Ge-Mn ($\chi_2 \sim 0^\circ$) et non colinéaire au travers de la tranche Mn-[Mg, Ge]-Mn ($\chi_1 \sim 45^\circ$ à 1,4 K). Il n'y a pas de modification perceptible de l'amplitude de m_{Mn} à la transition ferromagnétique – antiferromagnétique. A 1,4 K l'amplitude du moment magnétique s'affine à $m_{\text{Mn}} = 2,02(4) \mu_{\text{B}}$, valeur typique pour les composés RMn_6Ge_6 , en parfait accord avec les mesures magnétiques.

En dessous de 100 K (figure III.10), il apparaît à bas angles, quelques raies de diffraction supplémentaires : une vers $2\theta \sim 9,5^\circ$ ainsi qu'un groupe de raies entre $2\theta \sim 11,5^\circ$ et $2\theta \sim 12,5^\circ$. Alors qu'une partie du massif vers $2\theta \sim 12^\circ$ provient d'une évolution de l'arrange-

ment magnétique de $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$, il ne nous a pas été possible d'attribuer l'apparition des raies restantes à une modification de la structure magnétique de MgMn_6Ge_6 . Elles proviennent probablement d'une impureté non identifiée.

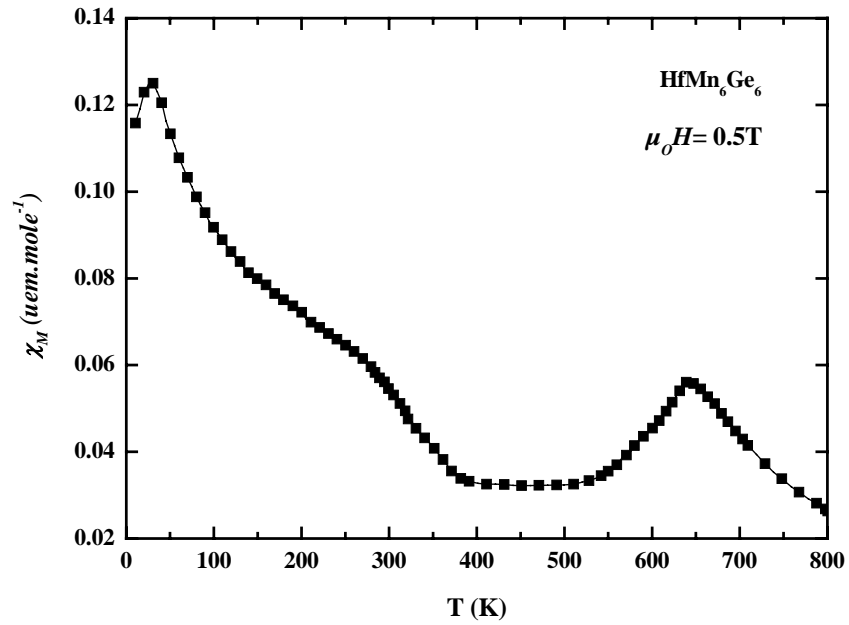
Tableau III.4: Résultats des affinements neutroniques du composé MgMn_6Ge_6 .

| | 289 K | 220 K | 1,4 K |
|-----------------------------|-------------|-------------|-------------|
| a (Å) | 5,209(1) | 5,205(1) | 5,195(1) |
| c (Å) | 8,098(1) | 8,087(1) | 8,069(1) |
| z_{Mn} | 0,251(1) | 0,254(1) | 0,253(1) |
| z_{Ge} | 0,167(1) | 0,168(1) | 0,169(1) |
| m_{Mn} (μ_B) | 1,32(7) | 1,59(3) | 2,02(4) |
| q_z (u.r.r.) | - | 0,069(1) | 0,116(1) |
| φ ($^\circ$) | - | 12,5 (1) | 23,2(4) |
| R_n ; R_m (%) | 4,95 ; 6,74 | 4,69 ; 15,4 | 5,07 ; 12,5 |
| R_{WP} ; R_e (%) | 14,3 ; 3,70 | 16,3 ; 3,72 | 15,7 ; 2,54 |

Tableau III.5 : Caractéristiques cristallographiques et magnétiques du composé HfMn_6Ge_6 .

| a (Å) | c (Å) | V (Å ³) | c/a | $T_N \pm 5$ (K) | $T_I \pm 5$ (K) |
|----------|----------|-----------------------|-------|-----------------|-----------------|
| 5,135(1) | 8,104(3) | 185,1(2) | 1,578 | 650 | 30 |

Figure III.11: Courbe thermomagnétique du composé HfMn_6Ge_6 .



III.3 Les composés RMn_6Ge_6 et $\text{RMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$ à CEV élevée

III.3.1 Le nouveau composé HfMn_6Ge_6

III.3.1.1 Synthèse et structure cristalline

Nos essais de synthèse nous ont permis de stabiliser le nouveau composé HfMn_6Ge_6 deuxième représentant à R tétravalent dans la série RMn_6Ge_6 . La synthèse a été réalisée en ampoule de silice (protocole A) par traitement thermique de deux semaines à 800°C avec un broyage intermédiaire. L'analyse du cliché de diffraction X (Guinier $\lambda_{\text{CoK}\alpha} = 1,7889 \text{ \AA}$, étalon interne de germanium) indique que ce composé est isotype de HfFe_6Ge_6 ($P6/mmm$) avec des paramètres de maille (tableau III.5) très proches de ceux de ZrMn_6Ge_6 [5].

III.3.1.2 Mesures magnétiques macroscopiques et diffraction des neutrons

La courbe thermomagnétique (ZFC) de HfMn_6Ge_6 est représentée sur la figure III.11. Le composé HfMn_6Ge_6 présente un comportement magnétique semblable à celui de ZrMn_6Ge_6 . Il s'ordonne antiferromagnétiquement à $T_N = 650 \text{ K}$, température d'ordre la plus élevée dans la série RMn_6Ge_6 ($T_N = 640 \text{ K}$ pour ZrMn_6Ge_6), puis présente une seconde transition vers $T_t \approx 30 \text{ K}$ ($T_t \approx 50 \text{ K}$ ZrMn_6Ge_6) [5]. Aucune transition métamagnétique n'est observée pour les champs modérés ($\mu_0 H < 1,6 \text{ T}$) auxquels a été soumis l'échantillon.

Cette analogie de comportement magnétique se retrouve dans les diffractogrammes neutroniques (ILL, D1B, $\lambda = 2,52 \text{ \AA}$) présentés sur la figure III.12. Entre 300 K et $T_t \approx 30 \text{ K}$ on y observe, en plus des raies d'origine nucléaire, des satellites magnétiques de vecteur de propagation $\mathbf{k} = \langle 0, 0, 1/2 \rangle$ caractéristiques de la structure AF2 systématiquement adoptée à haute température par les composés RMn_6Ge_6 à R trivalent (Sc, Y et Lu) ou tétravalent (Zr) [3-5]. On rappelle que l'arrangement AF2 est constitué de plans (001) ferromagnétiques, d'axe facile, empilés suivant l'axe c selon la séquence (+ - - +). A 300 K , la valeur du moment magnétique porté par le manganèse est de $m_{\text{Mn}}^{\parallel} = 2,10 (5) \mu_B$ (tableau III.6).

Figure III.12: Diffractogrammes neutroniques à 300 K et 2 K du composé HfMn_6Ge_6 .

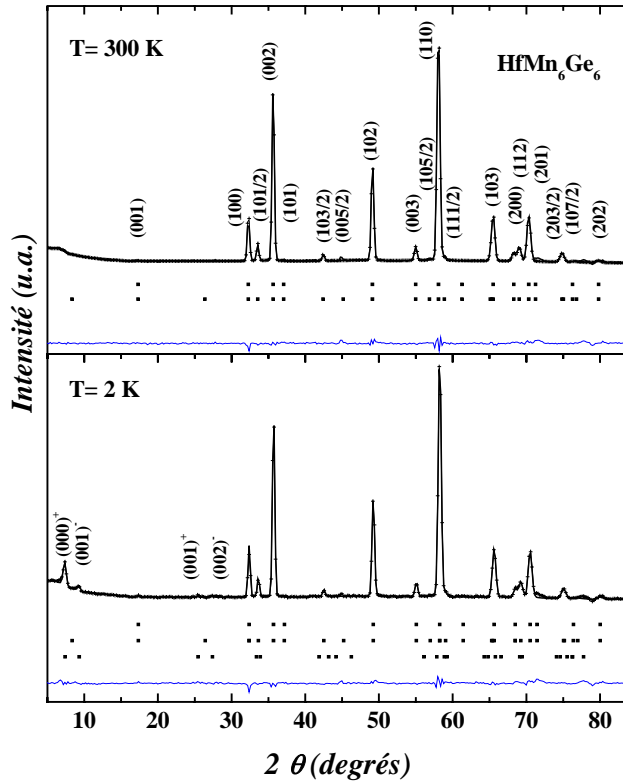
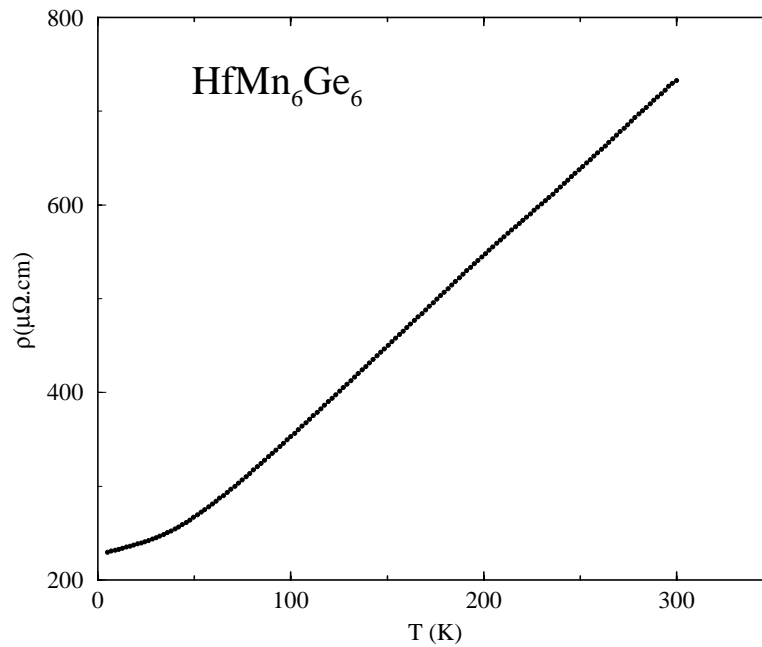


Tableau III.6: Résultats des affinements neutroniques du composé HfMn_6Ge_6 .

| | $T=300\text{ K}$ | $T=2\text{ K}$ |
|--|------------------|----------------|
| a (Å) | 5,146(1) | 5,132(1) |
| c (Å) | 8,111(1) | 8,098(1) |
| z_{Mn} | 0,253(1) | 0,253(1) |
| $z_{\text{Ge}(2e)}$ | 0,162(1) | 0,161(1) |
| $m_{\text{Mn}}^{\parallel}$ (μ_B) | 2,10(5) | 2,17(6) |
| m_{Mn}^{\perp} (μ_B) | - | 0,38(1) |
| m_{Mn} (μ_B) | 2,10(5) | 2,20(5) |
| q_z (u.u.r) | - | 0,446(1) |
| α ($^\circ$) | - | ≈ 10 |
| φ ($^\circ$) | - | 61(5) |
| R_n (%) | 4,31 | 5,19 |
| $R_{\text{mag}}^{\parallel}, R_{\text{mag}}^{\perp}$ (%) | 13,9, - | 13,3, 25,1 |
| R_{wp}, R_e (%) | 9,49, 4,19 | 9,98, 2,95 |

Figure III.13: Variation thermique de la résistivité électrique du composé HfMn_6Ge_6 entre 5 K et 300 K.



En dessous de $T_t \approx 30$ K, un nouvel ensemble de satellites magnétiques de faible intensité d'indexation $\mathbf{k}' = \langle 0, 0, q_z \sim 0.46 \rangle$ apparaît sans que l'intensité des satellites $\mathbf{k} = \langle 0, 0, 1/2 \rangle$ en soit affectée. La composante q_z évolue peu avec la température et vaut $q_z = 0,446$ (1) u.r.r. à 2 K. La présence des raies $(00l)^\pm$ indique que la composante magnétique correspondante s'écarte de l'axe c . Par conséquent, en considérant que les deux vecteurs de propagation \mathbf{k} et \mathbf{k}' appartiennent à la même phase magnétique, l'arrangement magnétique du sous-réseau de Mn dans HfMn_6Ge_6 en dessous de 30 K correspond à la structure double-cône DC (figure III.2) déjà observée à basse température pour YMn_6Ge_6 , LuMn_6Ge_6 et ZrMn_6Ge_6 [1, 5]. L'ensemble des paramètres affinés est présenté dans le tableau III.6. A 2 K, les affinements conduisent à un demi-angle de cône $\alpha \approx 10^\circ$, proche de celui de YMn_6Ge_6 , LuMn_6Ge_6 et de ZrMn_6Ge_6 [3, 5], et à un angle de phase $\varphi = 61^\circ$ (5) tel que la composante planaire du moment magnétique est proche d'un couplage ferromagnétique au travers de la tranche Mn-Ge-Ge-Ge-Mn ($\chi_2 \approx 20^\circ$) et proche d'un couplage antiferromagnétique dans la tranche Mn-(R, Ge)-Mn ($\chi_1 \approx 140^\circ$).

III.3.1.3 Mesure électrique

La variation thermique de la résistivité de HfMn_6Ge_6 entre 5 et 300 K est présentée sur la figure III.13. Elle est, comme pour les autres composés RMn_6Ge_6 [8, 9], caractéristique d'un comportement métallique. Aucune anomalie n'est détectée à T_t (transition antiferromagnétique - double-cône), comme précédemment observé pour $R = \text{Sc}, \text{Y}$ et Lu [9].

Tableau III.7: Données cristallographiques et magnétiques des composés $\text{HfMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$.

| x | a (Å) | c (Å) | V (Å ³) | c/a | $T_N \pm 5$ (K) |
|-----|----------|----------|-----------------------|-------|-----------------|
| 0.0 | 5,135(1) | 8,104(3) | 185,1(2) | 1,578 | 650 |
| 0.2 | 5,138(1) | 8,111(2) | 185,5(1) | 1,579 | 625 |
| 0.4 | 5,138(1) | 8,121(2) | 185,7(1) | 1,581 | 610 |
| 0.6 | 5,140(1) | 8,126(2) | 185,9(1) | 1,581 | 595 |
| 0.8 | 5,141(1) | 8,135(2) | 186,2(1) | 1,582 | 575 |
| 1.0 | 5,140(1) | 8,141(1) | 186,2(1) | 1,584 | 565 |

Figure III.14: Courbes thermomagnétiques des composés $\text{HfMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$.

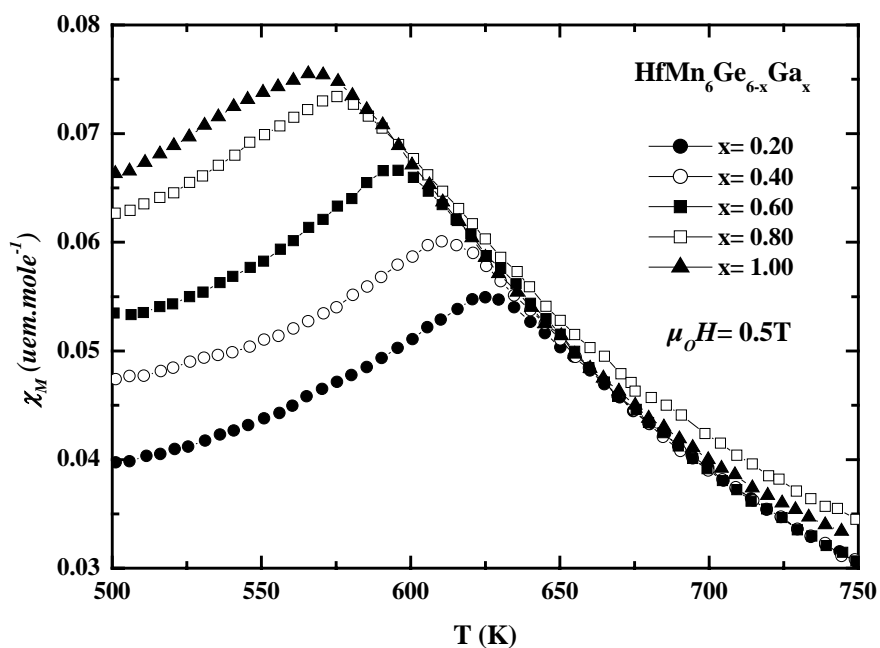


Tableau III.8: Données cristallographiques et magnétiques des composés $\text{ZrMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$.

| x | a (Å) | c (Å) | V (Å ³) | c/a | $T_N \pm 5$ (K) |
|-----|----------|----------|-----------------------|-------|-----------------|
| 0.4 | 5.147(1) | 8.129(2) | 186.5(1) | 1.579 | 611 |
| 0.8 | 5.149(1) | 8.153(2) | 187.2(1) | 1.583 | 570 |
| 1.0 | 5.150(1) | 8.159(2) | 187.4(1) | 1.584 | 545 |
| 1.2 | 5.150(1) | 8.171(2) | 187.7(2) | 1.587 | 520 |

III.3.2 Les séries $\text{HfMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$ et $\text{ZrMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$

III.3.2.1 Synthèse et cristallographie

Les composés $\text{HfMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$ et $\text{ZrMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$ ont été synthétisés de la même manière que le ternaire HfMn_6Ge_6 : en utilisant le protocole (A) avec un traitement thermique de deux semaines à 800° entrecoupé d'un broyage intermédiaire. D'après nos investigations, à cette température, la limite de substitution est proche de $x_{\text{Ga}} = 1,00$ pour la série $\text{HfMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$ et de $x_{\text{Ga}} = 1,20$ pour la série $\text{ZrMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$.

Outre la phase 166 isotype de HfFe_6Ge_6 largement majoritaire, les analyses par microsonde et les clichés de diffraction X montrent la présence, en faible quantité, de l'impureté ferromagnétique ($T_C \sim 300$ K) $\text{Mn}_5\text{Ge}_{3-x}\text{Ga}_x$ isotype de Mn_5Si_3 ($P6_3/mcm$). Comme dans le cas des composés $\text{RMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$ à R trivalent [8], le remplacement de Ge par Ga, plus gros, s'accompagne d'une dilatation anisotrope de la maille (tableaux III.7 et III.8) : le paramètre c augmente tandis que le paramètre a reste pratiquement inchangé.

III.3.2.2 Mesures magnétiques macroscopiques et diffraction des neutrons

Les courbes thermomagnétiques (ZFC) enregistrées à l'aide du DSM8 sont représentées sur les figures III.14 et III.15. Seul $\text{ZrMn}_6\text{Ge}_{4,8}\text{Ga}_{1,2}$, le composé le plus substitué, a été étudié dans tout le domaine de température (figure III.16). Ce composé préserve les caractéristiques d'un antiferromagnétique dans tout le domaine ordonné ; l'augmentation de l'aimantation en dessous de la température ambiante a pour origine la mise en ordre ferromagnétique de l'impureté $\text{Mn}_5\text{Ge}_{3-x}\text{Ga}_x$ et masque une éventuelle transition basse température. C'est pour cette raison que les autres compositions n'ont été étudiées qu'à haute température. On peut néanmoins conclure que, pour les deux séries, les concentrations maximales en gallium sont insuffisantes pour déstabiliser l'antiferromagnétisme du sous-réseau de manganèse. Le seul effet perceptible de la substitution est une diminution des températures de Néel jusqu'à 520 K pour $\text{ZrMn}_6\text{Ge}_{4,8}\text{Ga}_{1,2}$.

Figure III.15: Courbes thermomagnétiques des composés $\text{ZrMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$.

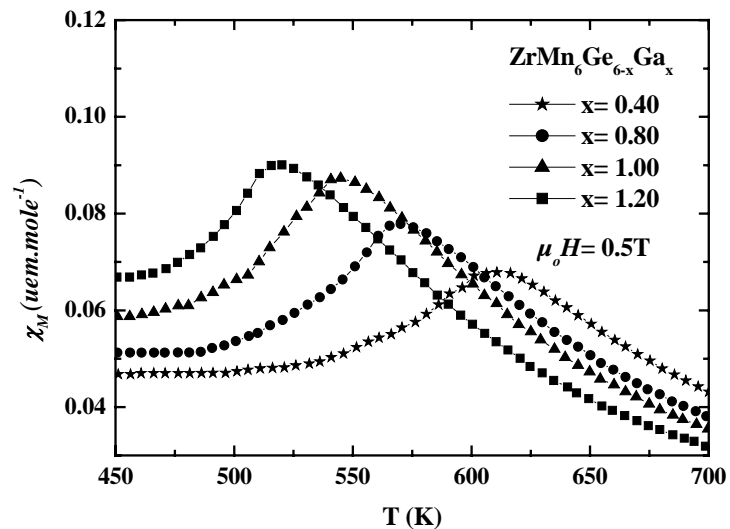


Figure III.16: Courbe thermomagnétique du composé $\text{ZrMn}_6\text{Ge}_{4.8}\text{Ga}_{1.2}$.

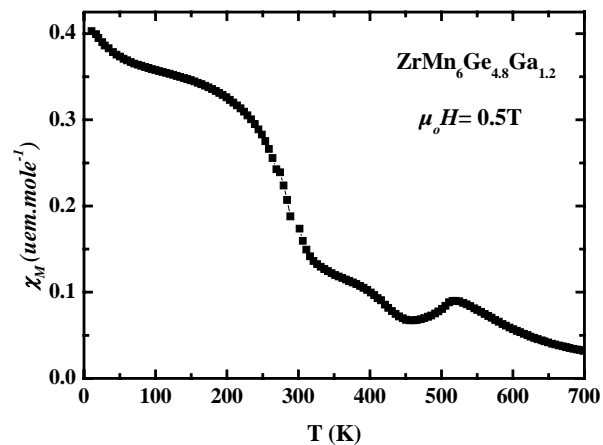


Figure III.17: Diffractogrammes neutroniques à 300 K et 2 K du composé $\text{ZrMn}_6\text{Ge}_{4.8}\text{Ga}_{1.2}$.

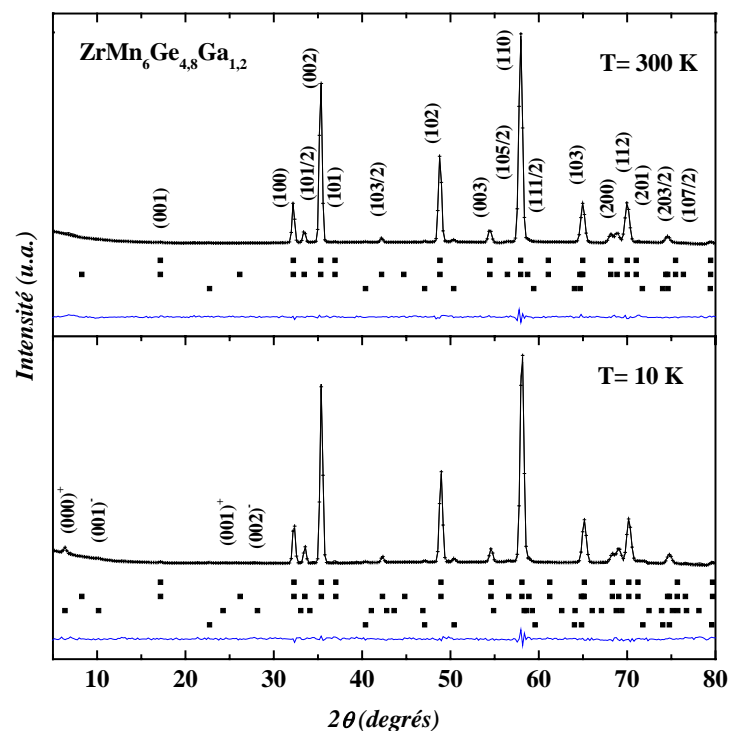


Tableau III.9: Résultats des affinements neutrons du composé $\text{ZrMn}_6\text{Ge}_{4.8}\text{Ga}_{1.2}$.

| | $T=300\text{ K}$ | $T=10\text{ K}$ |
|--|------------------|-----------------|
| a (Å) | 5,156(1) | 5,143(1) |
| c (Å) | 8,181(1) | 8,161(1) |
| z_{Mn} | 0,254(1) | 0,253(1) |
| $z_{\text{Ge}(2e)}$ | 0,161(1) | 0,160(1) |
| $m_{\text{Mn}}^{\parallel}$ (μ_B) | 1,81(6) | 2,13(8) |
| m_{Mn}^{\perp} (μ_B) | - | 0,096(1) |
| m_{Mn} (μ_B) | 1,81(6) | 2,13(8) |
| q_z (u.u. Γ) | - | 0,393(1) |
| α ($^\circ$) | - | ≈ 3 |
| φ ($^\circ$) | - | 50(9) |
| R_n (%) | 1,94 | 3,81 |
| $R_{\text{mag}}^{\parallel}, R_{\text{mag}}^{\perp}$ (%) | 11,4, - | 13,1, 52,2 |
| R_{wp}, R_e (%) | 7,87, 4,72 | 9,77, 6,40 |

Cette conservation de l'antiferromagnétisme est confirmée par les mesures de diffraction des neutrons (ILL, D1B $\lambda = 2.52 \text{ \AA}$) effectuées sur $\text{ZrMn}_6\text{Ge}_{4.8}\text{Ga}_{1.2}$. Ce composé a un comportement semblable à celui des ternaires ZrMn_6Ge_6 et HfMn_6Ge_6 . A 300 K, il adopte la structure AF2 où les plans (001) ferromagnétiques de Mn d'axe facile sont empilés suivant l'axe c selon la séquence (+ - - +). A cette température, la valeur affinée du moment magnétique du manganèse est $m_{\text{Mn}}^{\parallel} = 1,84 (5) \mu_{\text{B}}$ (tableau III.9). En dessous de $T_t \sim 45 \text{ K}$, les moments s'écartent très faiblement de l'axe c ce qui conduit à la structure double cône (DC). L'amplitude du vecteur de propagation $\mathbf{k}' = \langle 0, 0, q_z \rangle$ de la composante planaire incommensurable est indépendante de la température ($q_z \sim 0,39 \text{ u.r.r.}$). Les paramètres affinés à 2 K sont rassemblés dans le tableau III.9. L'amplitude du moment magnétique porté par le manganèse est $m_{\text{Mn}} = 2,13 (8) \mu_{\text{B}}$, valeur typiquement observée au sein des phases RMn_6Ge_6

III.4 Bilan

L'étude de la série des germaniures ternaires et pseudo-ternaires, moins riche que celle des stannures, confirme que la diminution de la CEV, que ce soit par le biais des sous-réseaux R et/ou X/X', conduit à une déstabilisation de l'antiferromagnétisme et à une diminution des températures d'ordre tout en soulignant à nouveau l'importance de la nature du métal R, puisque deux composés de même CEV peuvent présenter des comportements magnétiques différents selon que le métal R est di-, tri- ou tétravalent. Ainsi le composé MgMn_6Ge_6 , seul représentant de la famille R impliquant un métal R divalent, qui adopte un arrangement ferromagnétique planaire à haute température et hélimagnétique à basse température, est isovalent des composés ferromagnétiques ($T_C \sim 350 \text{ K}$) $\text{ScMn}_6\text{Ge}_5\text{Ga}_1$ et $\text{LuMn}_6\text{Ge}_5\text{Ga}_1$. Les taux de substitution maximaux atteints dans les solutions solides $\text{HfMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$ ($x_{\text{max}} = 1$) et $\text{ZrMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$ ($x_{\text{max}} = 1,2$) ne permettent pas de déstabiliser l'antiferromagnétisme. Ces composés se comportent comme les parents ternaires : ils s'ordonnent magnétiquement selon la structure AF2 et adoptent à plus basse température ($T_t \sim 50 \text{ K}$) la structure double-cône (DC). On remarque que les composés $\text{HfMn}_6\text{Ge}_5\text{Ga}_1$ ($T_N = 565 \text{ K}$) et $\text{ZrMn}_6\text{Ge}_5\text{Ga}_1$ ($T_N = 545 \text{ K}$) s'ordonnent environ 50 K plus haut que les composés isovalents Sc-, Y- et LuMn_6Ge_6 ($T_N \approx 500 \text{ K}$).

Références bibliographiques :

- [1] Chafik El Idrissi, Doctorat de l'Université de Nancy 1, Nancy (1994).
- [2] G. Venturini, R. Welter, B. Malaman, J. Alloys Compd. 185 (1992) 99.
- [3] G. Venturini, R. Welter, B. Malaman, E. Ressouche, J. Alloys Compd. 200 (1993) 51.
- [4] T. Mazet, Doctorat de l'Université Nancy 1, Nancy (2000).
- [5] P. Schobinger-Papamantellos, G. André, J. Rodriguez-Carvajal, J.H.V.J. Brabers, K.H.J. Buschow, J. Alloys Compd. 226 (1995) 152.
- [6] G. Venturini, J. Alloys Compd. 309 (2000) 20.
- [7] G. Venturini, J. Alloys Compd. 311 (2000) 101.
- [8] C. Lefèvre, Doctorat de l'Université Nancy 1, Nancy (2004).
- [9] H.G.M. Duijn, Doctorat de l'Université d'Amsterdam, Amsterdam (2000).

Chapitre IV : Etude de la solution solide $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ ($0 < x < 6$)

IV.1 Introduction

Comme quelques autres lanthanoïdes tels que le cérium ou l'euprium, l'ytterbium possède la particularité de pouvoir présenter plusieurs états de valence (trivalent, divalent ou valence intermédiaire) [1]. L'atome d'ytterbium est divalent ($4f^{14}$) dans son état fondamental. Dans les solides métalliques, ses états f peuvent s'hybrider plus ou moins fortement avec les autres états de valence (hybridation $f - spd$) ce qui conduit à une structure électronique complexe qui donne naissance à des comportements physiques exotiques (valence intermédiaire, fermion lourd, effet Kondo ...) toujours très étudiés [2, 3] et peut permettre de stabiliser l'état trivalent.

Lorsqu'il est divalent ($4f^{14}$), comme à l'état métallique, l'ytterbium est non magnétique et possède un rayon atomique "anormalement gros" par rapport aux autres membres de la série des lanthanoïdes. Il a alors un comportement voisin de celui d'un alcalino-terreux. L'ytterbium trivalent ($4f^{13}$) est magnétique et a un rayon atomique qui suit la contraction lanthanoïdique. Il a alors un comportement « normal » : il porte un moment effectif égal à celui de l'ion libre Yb^{3+} ($m_{eff} = g[J(J+1)]^{1/2} \mu_B$) [4] et peut s'ordonner magnétiquement à basse température avec un moment souvent inférieur à celui de l'ion libre ($m = gJ \mu_B$). Lorsqu'il est de valence intermédiaire, l'ytterbium a des dimensions atomiques et un moment effectif intermédiaires [5]. Il s'ordonne rarement magnétiquement [5, 6] et possède alors un moment ordonné très réduit par rapport à celui de l'ion libre

La valence de l'ytterbium peut dépendre de la température et de la pression [1] :

- Une augmentation de pression favorise l'état trivalent de plus faible rayon atomique [7].
- Une augmentation de température tend en général à favoriser l'état trivalent [8].

D'autre part, la modification de l'environnement chimique peut également influencer sur la valence de l'ytterbium soit par modification de la structure électronique, quand l'atome substitué et le substituant ont des configurations électroniques de valence différentes [9], ou

par des effets de pression chimique lorsque la substitution implique des atomes de tailles différentes [10].

Cet effet de pression chimique se manifeste chez les composés YbMn_6X_6 : l'ytterbium est divalent (ou pratiquement) dans YbMn_6Sn_6 et trivalent (ou pratiquement) dans YbMn_6Ge_6 [11]. Ces deux composés ont donc des comportements magnétiques nettement différents. YbMn_6Sn_6 est un ferromagnétique de direction de facile aimantation planaire ($T_C = 285 \text{ K}$) [11]. Dans YbMn_6Ge_6 , le sous-réseau de Mn s'ordonne antiferromagnétiquement à plus haute température ($T_N = 480\text{K}$) pour adopter la structure AF2 avec les moments suivants l'axe c. Cet arrangement est stable jusqu'à $T_t = 40 \text{ K}$. Bien qu'en dessous de cette température les diffractogrammes neutroniques n'aient pas encore été complètement résolus, ils montrent clairement que les moments magnétiques s'écartent de l'axe c [11]. De plus, par analogie avec le comportement des autres phases RMn_6Ge_6 à base de terres rares lourdes ($R = \text{Tb- Tm}$) [12-17], cette transition à basse température correspond très probablement à la mise en ordre magnétique du sous-réseau d'ytterbium, même si elle se produit à une température un peu trop élevée par rapport à ce que prévoit la loi de de Gennes dans cette série ($T_t = 35 \text{ K}$ dans TmMn_6Ge_6 [17]).

L'étude de la solution solide $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ devrait donc permettre d'observer le changement de l'état de valence de l'ytterbium ainsi que l'évolution du comportement magnétique du sous-réseau de manganèse qui doit en découler.

IV.2 Etude expérimentale des composés $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ ($0 < x < 6$)

IV.2.1 Méthodes de synthèse

Dans un premier temps, les échantillons ont été préparés en ampoule de silice (protocole A) par traitement thermique à 700°C à partir de la composition initiale $\text{Yb}_{1,2}\text{Mn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ afin de compenser la perte en ytterbium due à sa volatilité à haute température. Ces premiers échantillons, qui nous ont permis d'avoir un premier aperçu de l'évolution des phénomènes, contiennent différentes impuretés (Sn_β , Mn_5Ge_3 et Yb_2O_3) en quantité assez importante, en particulier en ce qui concerne Yb_2O_3 .

Une deuxième série d'échantillons a été préparée en creuset scellé de molybdène (protocole B, recuit à 700°C), avec en plus un creuset interne en carbone vitreux pour éviter la formation de Mo_3Ge , à partir de la composition initiale $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ puisque l'utilisation d'un système clos permet d'éviter la perte d'ytterbium.

Tableau IV.1 : Caractéristiques cristallographiques des composés $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ ($0 < x < 6$).

| x | a (Å) | c (Å) | c/a | V (Å ³) | z_{Mn} | z_{Ge} | R_B (%) | R_{wp} (%) | R_e (%) |
|------|----------|----------|-------|-----------------------|-----------------|-----------------|-----------|--------------|-----------|
| 0,4 | 5,219(1) | 8,151(1) | 1,562 | 192,3(1) | 0,249(1) | 0,155(1) | 8,19 | 10,9 | 6,83 |
| 0,78 | 5,234(1) | 8,184(1) | 1,563 | 194,2(1) | 0,250(1) | 0,155(1) | 7,45 | 12,1 | 7,21 |
| 1,1 | 5,243(1) | 8,195(1) | 1,563 | 195,1(1) | 0,251(1) | 0,153(1) | 9,23 | 13,4 | 10,6 |
| 3,2 | 5,382(1) | 8,645(1) | 1,606 | 216,9(1) | 0,264(1) | 0,165(1) | 7,29 | 13,4 | 8,67 |
| 3,6 | 5,384(1) | 8,661(1) | 1,609 | 217,4(1) | 0,266(1) | 0,164(1) | 5,79 | 8,60 | 6,15 |
| 3,8 | 5,391(1) | 8,681(1) | 1,610 | 218,5(1) | 0,269(1) | 0,163(1) | 9,92 | 12,6 | 6,83 |
| 4 | 5,397(1) | 8,700(1) | 1,612 | 219,5(1) | 0,266(1) | 0,165(1) | 8,95 | 13,3 | 5,93 |
| 4,2 | 5,411(1) | 8,729(1) | 1,613 | 221,3(1) | 0,266(1) | 0,163(1) | 8,97 | 12,9 | 5,61 |
| 4,4 | 5,428(1) | 8,765(1) | 1,615 | 223,6(1) | 0,266(1) | 0,164(1) | 7,10 | 9,42 | 10,3 |
| 4,6 | 5,438(1) | 8,788(1) | 1,616 | 225,1(1) | 0,261(1) | 0,165(1) | 4,90 | 10,7 | 19,9 |
| 5 | 5,497(1) | 8,916(1) | 1,622 | 233,3(1) | 0,255(1) | 0,164(1) | 9,72 | 13,8 | 8,05 |
| 5,5 | 5,519(1) | 8,959(1) | 1,623 | 236,4(1) | 0,252(1) | 0,163(1) | 8,09 | 16,4 | 7,57 |

Figure IV.1 : Diffractogramme RX du composé $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,8}\text{Ge}_{4,2}$.

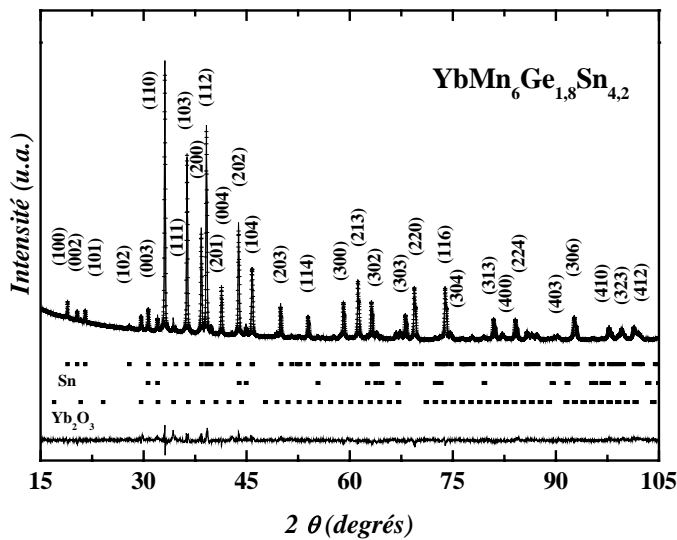
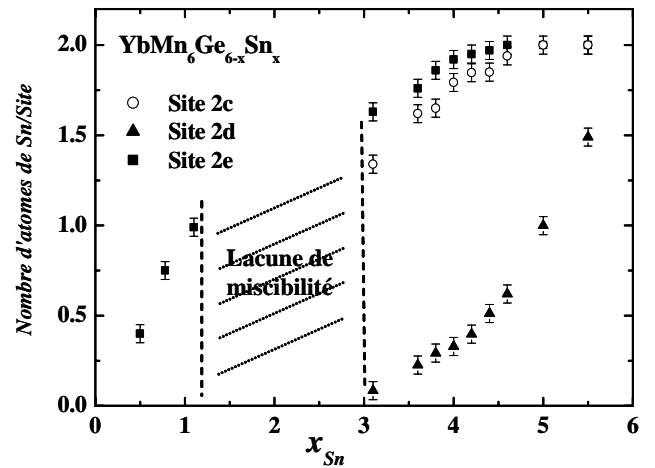


Figure IV.2 : Evolution de la répartition des atomes d'étain sur les trois sites de métalloïde.



Les échantillons ainsi synthétisés contiennent une quantité moins importante d'impuretés. Il s'est avéré qu'il était préférable de commencer la synthèse par un frittage à 700°C plutôt que par une fusion HF, les échantillons obtenus après un frittage initial étant plus purs que ceux obtenus après une première fusion.

La plupart des échantillons étudiés dans ce chapitre sont issus de synthèses en creuset de molybdène (après un premier traitement par fusion ou frittage). Dans tous les cas, la composition, en particulier le rapport Ge/Sn, a été déterminée par microanalyse.

Enfin, il nous a été possible d'obtenir quelques cristaux de composés de cette série en utilisant la méthode de flux décrite en annexe. L'un d'entre eux, $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{2,08}\text{Sn}_{3,92}$, a été étudié par diffraction X et mesures magnétiques.

IV.2.2 Cristallochimie

Nos investigations ont d'abord révélé l'existence d'une lacune de miscibilité pour $1,1 < x_{\text{Sn}} < 3,2$. En effet, à partir de compositions initiales situées dans cette gamme de concentration on obtient des échantillons polyphasés où la phase 166 ne représente pas plus de 20 % en masse de l'échantillon et a des paramètres de maille très proches de ceux des concentrations limites ($x_{\text{Sn}} \sim 1,1$ et $x_{\text{Sn}} \sim 3,2$). L'existence de cette lacune n'est pas liée aux propriétés de valence particulières de l'ytterbium puisqu'elle se retrouve dans la solution solide $\text{YMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ étudiée par G. Venturini [18].

Tous les diagrammes de diffraction X (figure. IV.1) des échantillons dont les compositions sont situées de part et d'autre de cette lacune de miscibilité ont été analysés par méthode Rietveld. Tous les composés synthétisés ($0 < x < 6$) sont isotypes de HfFe_6Ge_6 même le plus riche en étain ($x = 5,5$), alors qu'on rappelle que YbMn_6Sn_6 est isotype de SmMn_6Sn_6 . Les principaux paramètres cristallins affinés pour l'ensemble de la série sont rassemblés dans le tableau IV.1. L'évolution de la répartition des atomes d'étain sur les trois sites cristallographiques disponibles est représentée sur la figure IV.2. Les concentrations totales en étain données par les affinements Rietveld sont en excellent accord avec celles issues de la microanalyse. Pour les faibles teneurs en étain ($x \leq 1,1$), seul le site 2e, le plus spacieux, est occupé par les atomes d'étain. Pour $3,2 \leq x \leq 4,6$, les sites 2e et 2c sont très majoritairement peuplés par l'étain alors que celui-ci n'occupe pratiquement pas le site 2d, situé au voisinage immédiat des atomes d'ytterbium, de telle sorte que dans cette gamme de compositions, la cote z_{Mn} est nettement supérieure à $z_{\text{Mn}} \sim 0,25$; c'est-à-dire que les distances Mn-Mn interplanaires sont nettement plus courtes dans la tranche Mn-(Yb,2d)-Mn que dans la tranche Mn-2e-2c-2e-Mn et restent proches de celles existant dans YbMn_6Ge_6 (figure IV.3).

Figure IV.3 : Evolution des distances Mn-Mn interplanaires dans les tranches Mn-(Yb,2d)-Mn et Mn-(2e-2c-2e)-Mn dans les composés $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 6$). Pour $x = 0$ et 6 les données sont issues des références [11-12].

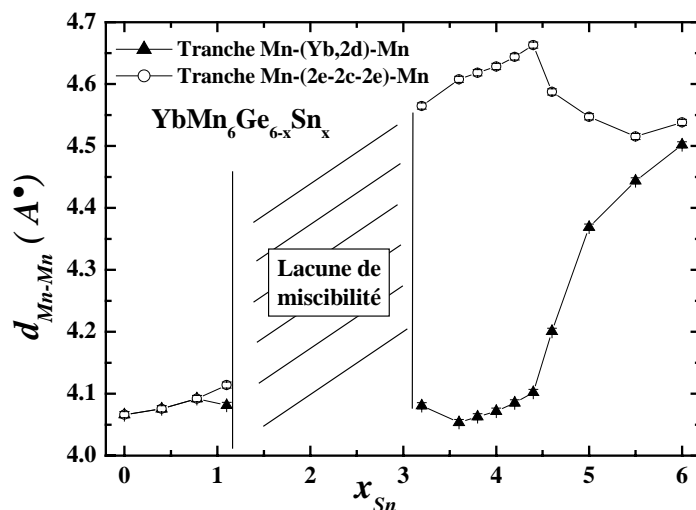


Figure IV.4 : Evolution du volume de la maille des composés $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 6$) avec la teneur en étain. Pour $x = 0$, $x = 6$ et LuMn_6Sn_6 , les données proviennent des références [11-12].

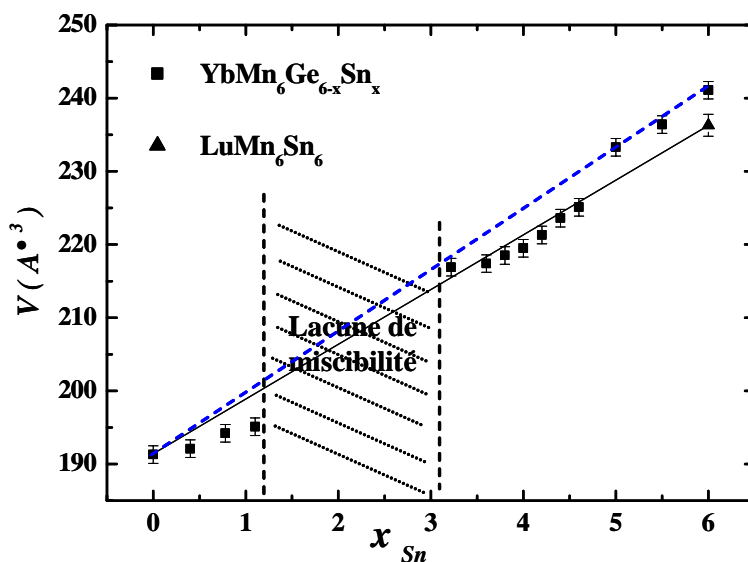


Tableau IV.2 : Conditions d'enregistrement des données et résultats des affinements du cristal $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{2,08}\text{Sn}_{3,92}$.

| | | | |
|--|----------|--|-----------|
| Groupe d'espace | $P6/mmm$ | Nombre de paramètres | 9 |
| a (Å) | 5,396(1) | R_{final} (%) | 3,45 |
| c (Å) | 8,686(3) | R_w final (%) | 3,80 |
| V (Å ³) | 219,0 | z_{Mn} | 0,2670(1) |
| Coeff. d'abs. Linéaire μ (cm ⁻¹) | 358 | $z_{\text{Sn/Ge}(2e)}$ | 0,1641(1) |
| Limite en 2θ (°) | 1-30 | $b_{j11}(\text{Yb})$ (Å ²) | 0,740(7) |
| Nombre d'intensités : | | $b_{j11}(\text{Mn})$ (Å ²) | 0,440(8) |
| • Enregistrées | 330 | $b_{j11}(\text{Sn/Ge}_{2c})$ (Å ²) | 0,456(8) |
| • Unique et non nulles | 99 | $b_{j11}(\text{Sn/Ge}_{2e})$ (Å ²) | 0,432(8) |
| • Conservées [$\sigma(I)/I < 0,3$] | 86 | $b_{j11}(\text{Sn/Ge}_{2d})$ (Å ²) | 0,368(9) |

Ce phénomène n'est pas propre aux composés base ytterbium puisqu'une occupation très préférentielle des sites 2e et 2c par l'étain et une cote $z_{\text{Mn}} \sim 0,265$ ont également été signalées pour les composés $\text{RMn}_6\text{Sn}_4\text{Ge}_2$ à base d'élément R trivalent [19]. Ce n'est que pour $x > 4,6$ que le site 2e est majoritairement occupé par l'étain et, qu'en conséquence, la cote du manganèse tend à nouveau vers $z_{\text{Mn}} \sim 0,25$. Ces résultats obtenus pour des échantillons polycristallins sont corroborés par l'étude du monocristal $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{2,08}\text{Sn}_{3,92}$ qui confirme, qu'à cette concentration, l'étain occupe quasi-exclusivement les sites 2e et 2c et que la cote du manganèse diffère nettement de $z_{\text{Mn}} \sim 0,25$ (tableau IV.2).

La figure IV.4 présente l'évolution du volume de la maille avec la teneur en étain. La droite en pointillé correspond à la droite « idéale » (Loi de Vegard) attendue pour une évolution linéaire des paramètres de maille. La droite en trait plein, qui joint les volumes de YbMn_6Ge_6 et LuMn_6Sn_6 (c'est-à-dire à peu près le volume qu'aurait YbMn_6Sn_6 si l'ytterbium y était trivalent), correspond au comportement attendu pour un ytterbium constamment trivalent. On remarque que l'évolution du volume de maille des composés $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ n'est pas linéaire. Pour les faibles teneurs en étain ($x \leq 1$), les volumes de mailles sont légèrement inférieurs à ceux prévus par la Loi de Vegard. On peut tenter d'expliquer ce résultat de la manière suivante : pour ces faibles teneurs, l'étain occupe exclusivement le site 2e, le plus spacieux des trois, qui pourrait accueillir les atomes d'étain, plus volumineux que le germanium, sans que la maille ne se dilate de manière trop prononcée. Une autre possibilité consisterait à admettre que l'ytterbium n'est pas complètement trivalent dans YbMn_6Ge_6 et qu'il le deviendrait aux faibles concentrations en étain, d'où une augmentation de volume atténuée. Pour $3,2 \leq x \leq 4,6$, le volume évolue linéairement en suivant la droite en trait plein prévue pour un ytterbium constamment trivalent. Pour $x > 4,6$, les volumes de maille se décalent sur la ligne pointillée, ce qui suggère que la valence de l'ytterbium change pour $4,6 < x < 5,0$. C'est également dans cet intervalle de concentration que les distances Mn-Mn interplanaires dans la tranche Mn-(Yb,2d)-Mn augmentent nettement (i.e. z_{Mn} diminue) ce qui doit réduire la pression chimique au niveau de l'ytterbium. Cependant, étant donné que, d'une manière générale, le changement de valence ne s'effectue pas nécessairement de façon abrupte mais peut s'opérer progressivement [7], il n'est pas impossible que la valence de l'ytterbium se soit déjà légèrement modifiée (incomplètement divalente) pour $3,2 \leq x \leq 4,6$.

Figure IV.5 : Courbes thermomagnétiques des composés $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ ($x_{\text{Sn}} \leq 1,1$).

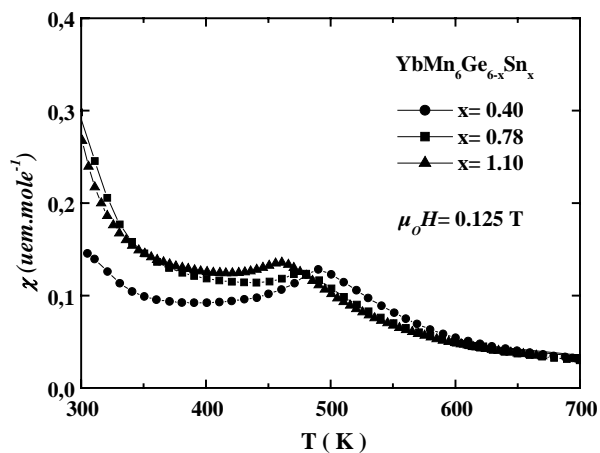


Figure IV.6 : Courbes thermomagnétiques du composé $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{5,5}\text{Sn}_{0,5}$.

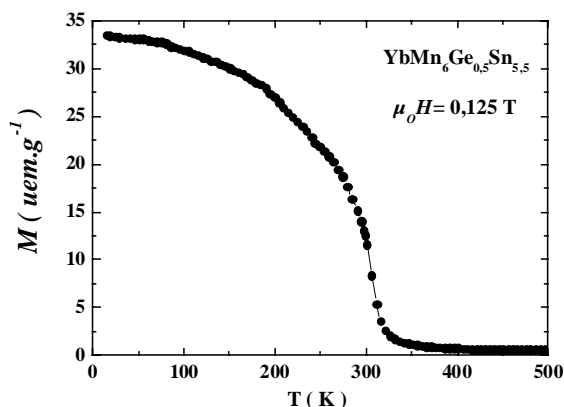


Figure IV.7 : Courbes thermomagnétiques des composés $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ ($3,6 \leq x_{\text{Sn}} \leq 5,0$).

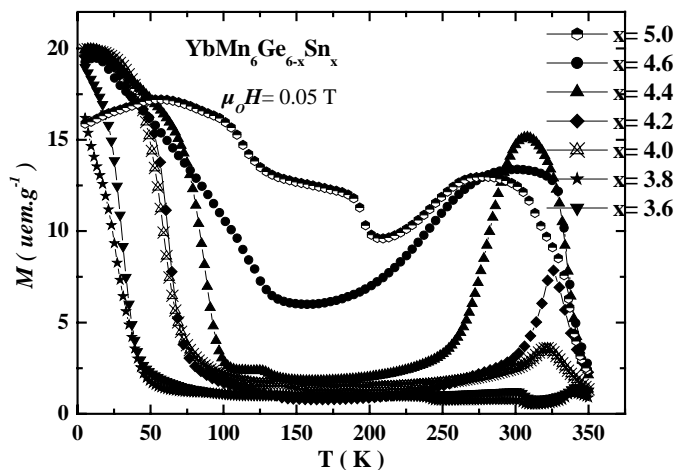


Figure IV.8 : Variation thermique de la partie imaginaire χ'' de la susceptibilité alternative des composés $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ ($x = 4,0$ et $4,2$)

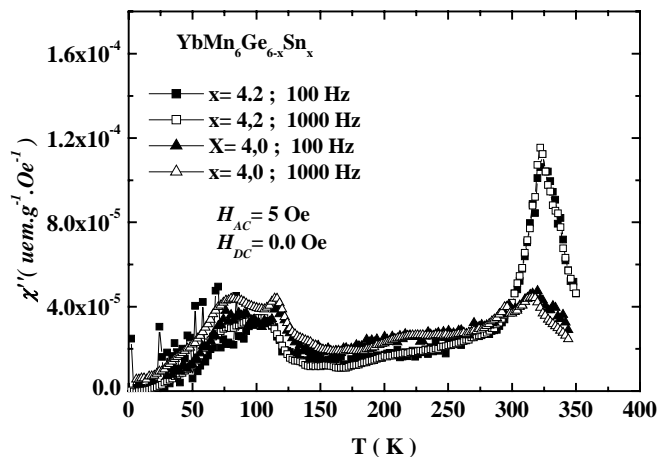


Figure IV.9 : Courbes d'aimantation isotherme à 300 K des composés $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ ($3,6 \leq x_{\text{Sn}} \leq 5,0$).

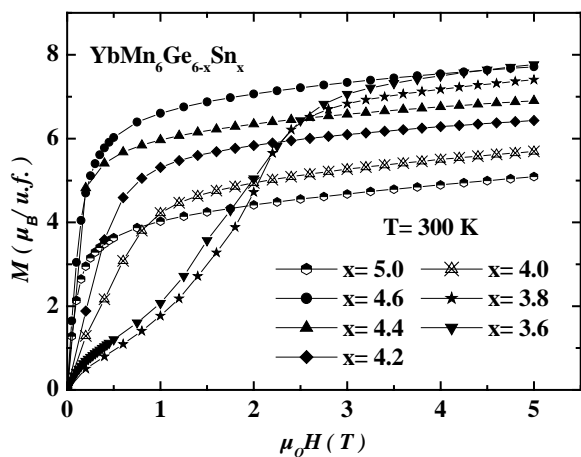
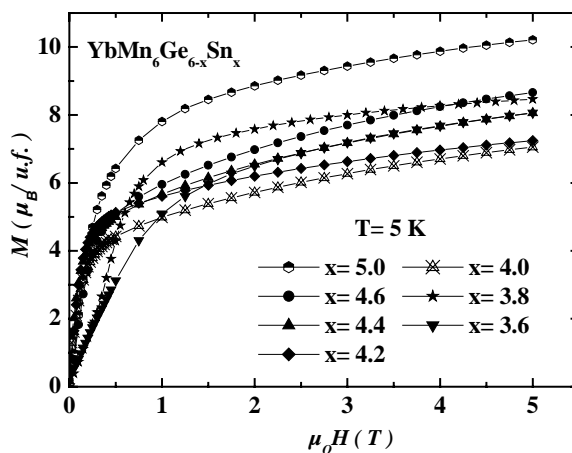


Figure IV.10 : Courbes d'aimantation isotherme à 5 K des composés $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ ($3,6 \leq x_{\text{Sn}} \leq 5,0$).



IV.2.3 Propriétés magnétiques macroscopiques

Les composés les plus pauvres ($x_{\text{Sn}} \leq 1,1$) et les plus riches ($x_{\text{Sn}} \geq 5,5$) ont des comportements analogues à, respectivement, ceux des ternaires YbMn_6Ge_6 et YbMn_6Sn_6 . Les premiers s'ordonnent antiferromagnétiquement (figure IV.5) avec des températures de Néel qui diminuent lorsque x_{Sn} augmente (tableau IV. 3), probablement en raison de l'augmentation des distances Mn-Mn. Le domaine basse température n'a pas encore été étudié en raison de la présence en quantité non négligeable (9 % massique aux RX) de l'impureté ferromagnétique $\text{Mn}_5\text{Ge}_{3-x}\text{Sn}_x$ $160 \text{ K} < T_C < 320 \text{ K}$ [20]. La phase la plus concentrée en étain ($x_{\text{Sn}} = 5,5$) est un simple ferromagnétique (figure IV.6) avec une température de Curie ($T_C = 305 \text{ K}$) supérieure à celle du ternaire YbMn_6Sn_6 ($T_C = 285 \text{ K}$). Son aimantation maximale à 5 K est voisine de $12 \mu_B/\text{u.f.}$, comme attendu pour un arrangement ferromagnétique du seul sous-réseau de Mn.

Le comportement magnétique des compositions intermédiaires ($3,1 \leq x_{\text{Sn}} \leq 5,0$) (figure IV.7) évolue continûment avec le taux de substitution alors que dans le même temps la température de mise en ordre magnétique du sous-réseau de Mn reste relativement constante ($\sim 335 \text{ K}$). Pour $3,1 \leq x_{\text{Sn}} \leq 3,8$, le sous-réseau de Mn s'ordonne antiferromagnétiquement avec des températures de Néel ($T_N \sim 340 \text{ K}$) nettement inférieures à celles des composés les moins riches en étain ($x_{\text{Sn}} \leq 1,1$). A 300 K, les isothermes magnétiques mettent en évidence une transition métamagnétique marquée en champ relativement modéré ($< 2 \text{ T}$). Ce comportement antiferromagnétique est conservé jusqu'à $T_t \sim 35 \text{ K}$ température en dessous de laquelle une aimantation spontanée apparaît. On note toutefois un ou deux petits sauts dans la variation thermique de l'aimantation vers $T'_t \sim 300 \text{ K}$ et 150 K qui pourrait être intrinsèque aux composés 166 (réorientation de spin) ou, pour la première, être causé par la mise en ordre de l'impureté $\text{Mn}_5(\text{Ge},\text{Sn})_3$. Les isothermes magnétiques enregistrées à 5 K sont caractérisées par une transition métamagnétique peu prononcée vers $\mu_0 H \sim 0,5 \text{ T}$ (figure IV.10). L'aimantation maximale mesurée sous 5 T est de $\sim 8 \mu_B/\text{u.f.}$, proche de la valeur attendue pour un couplage ferrimagnétique entre les sous-réseaux d'ytterbium ($g_J \mu_B = 4 \mu_B$) et de manganèse ($m_{\text{Mn}} \sim 2,1 \mu_B$), mais clairement l'aimantation de ces échantillons polycristallins est incomplètement saturée.

Pour $4,00 \leq x \leq 5,00$ une composante ferromagnétique se développe à la transition magnétique puis disparaît à plus basse température en faveur d'un comportement antiferromagnétique. Le domaine de température où se manifeste le ferromagnétisme est d'autant plus étendu que la teneur en étain est élevée. Cette composante ferromagnétique se

Tableau IV.3 : Caractéristiques magnétiques des composés $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ ($0 < x < 6$).

| x | $T_C \pm 5$ (K) | $T_N \pm 5$ (K) | $T_{AF} \pm 5$ (K) | $T'_t/T_t \pm 5$ (K) | M_{\max}^{5T} ($\mu_B/u.f.$) à 5 K |
|------|-----------------|-----------------|--------------------|----------------------|--|
| 0,40 | - | 490 | - | - | - |
| 0,78 | - | 481 | - | - | - |
| 1,10 | - | 475 | - | - | - |
| 3,20 | - | 338 | - | indéterminée(s)/36 | 8,03 |
| 3,60 | - | 336 | - | 306 ; 129/31 | 8,07 |
| 3,80 | - | 334 | - | 304 ; 243*/27 | 8,47 |
| 4,00 | 332 | - | 315 | 145/59 | 7,06 |
| 4,20 | 334 | - | 318 | 136/61 | 7,25 |
| 4,40 | 336 | - | 282 | 140/88 | 8,06 |
| 4,60 | 334 | - | 243 | 123/111 | 8,67 |
| 5,00 | 337 | - | 245 | 112 | 10,22 |
| 5,50 | 306 | - | - | - | 10,20 sous 1,6 T |

* : probablement due à la mise en ordre de l'impureté $\text{Mn}_5(\text{Ge},\text{Sn})_3$

Tableau IV.4 : Caractéristiques magnétiques du monocristal $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{2,08}\text{Sn}_{3,92}$.

| Direction de $\mu_0 H$ | $T_{AF} \pm 5$ (K) | $T'_t / T_t \pm 5$ (K) | M_{\max}^{5T} ($\mu_B/u.f.$) à 5 K |
|------------------------|--------------------|------------------------|--|
| $\mu_0 H // [001]$ | 335 | 300, 125 / 37 | 9,70 |
| $\mu_0 H \perp [001]$ | 335 | 300, 125 / 37 | 8,10 |

Figure IV.11 : Courbes thermomagnétiques du monocristal $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{2,08}\text{Sn}_{3,92}$.

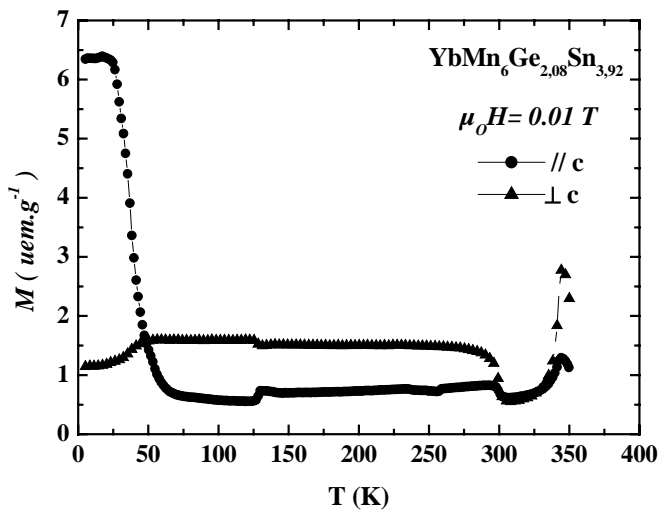
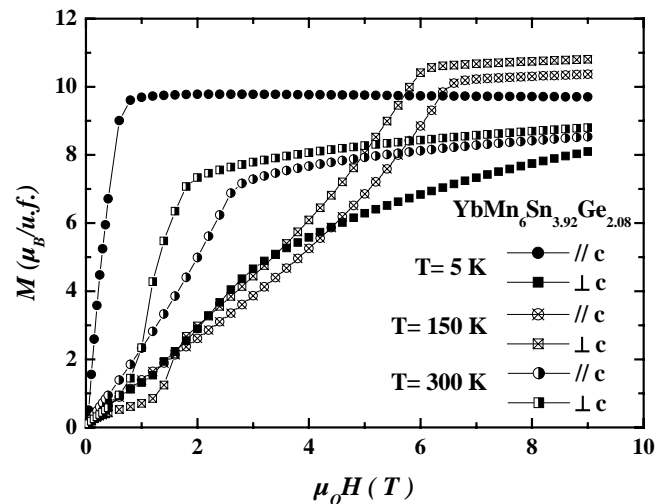


Figure IV.12 : Courbes d'aimantation isotherme du monocristal $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{2,08}\text{Sn}_{3,92}$.



manifeste clairement au travers d'une partie imaginaire de la susceptibilité alternative χ'' non nulle (figure IV.8). A l'ambiante (figure IV.9) les courbes $M(H)$ sont révélatrices d'un comportement de type ferromagnétique avec une susceptibilité initiale qui augmente avec le taux d'étain. Bien que le comportement reste de type antiferromagnétique jusqu'à T_t où une aimantation spontanée réapparaît, on observe entre T_{AF} et T_t des petits décrochements à T'_t sur les courbes $M(T)$ et des pics en χ'' qui pourraient correspondre à des phénomènes de réorientation de spin ($T'_t = 145$ K, 136 K, 140 K, 125 K pour, respectivement, $x = 4,0$; 4,2 ; 4,4 et 4,6). La température T_t à laquelle réapparaît une aimantation spontanée augmente avec la teneur en étain (tableau IV.3). Pour $x = 4,6$ et $x = 5,0$ les domaines haute et basse température se chevauchent pratiquement, pour $x = 5,0$ la courbe est parasitée par la mise en ordre de l'impureté $Mn_5(Ge,Sn)_3$ vers 200 K (figure IV.7). A 5 K, l'aimantation maximale mesurée sous 5 T pour $4,0 \leq x \leq 4,6$, qui ne correspond cependant pas à la saturation, est voisine de $8,0 \mu_B/u.f.$ ce qui suggère un couplage ferrimagnétique des sous-réseaux d'ytterbium et de manganèse. Pour $x = 5,0$, l'aimantation maximale de $10,22 \mu_B/u.f.$ est proche de celle du composé ferromagnétique $YbMn_6Ge_{0,5}Sn_{5,5}$ ce qui plaide en faveur d'un ytterbium non magnétique.

L'étude du monocristal $YbMn_6Ge_{2,08}Sn_{3,92}$, de composition intermédiaire à celle des échantillons polycristallins $x_{Sn} = 3,8$ et $x_{Sn} = 4,0$ permet de conforter les résultats obtenus pour les échantillons pulvérulents. La variation thermique de l'aimantation du monocristal sous un champ de $\mu_0 H = 0,01$ T appliqué soit suivant l'axe c soit perpendiculairement à cet axe est représentée sur la figure IV.11. Comme dans le cas des échantillons polycristallins légèrement plus riches en étain, on note l'existence d'une petite composante ferromagnétique à la mise en ordre. L'aimantation alors mesurée est plus importante pour H dans le plan de base, ce qui indique que dans cet étroit domaine de température l'anisotropie magnétique est planaire. Puis, l'aimantation diminue passe par un minimum vers 305 K et l'on retrouve, pour les deux orientations, les deux petits décrochements dans l'évolution thermique de l'aimantation déjà observés pour les échantillons polycristallins de compositions voisines. Le premier se produit vers 300 K et correspond à une faible augmentation de l'aimantation pour les deux orientations du champ magnétique. Le second a lieu vers 125 K : l'aimantation mesurée pour H parallèle à c diminue alors que celle mesurée pour H dans le plan de base augmente. Dans les deux cas, la variation d'aimantation est faible. Enfin, en dessous de $T_t \sim 37$ K l'aimantation mesurée pour H perpendiculaire à c diminue un peu pendant que celle pour H parallèle à c augmente fortement. A 5 K les isothermes magnétiques (figure IV.12) sont caractéristiques d'une anisotropie axiale marquée : pour H appliqué suivant la direction $[001]$ l'aimantation sature facilement contrairement à l'aimantation mesurée pour l'autre orientation

Figure IV.13 : Thermogramme neutronique du composé $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{5,6}\text{Sn}_{0,4}$.

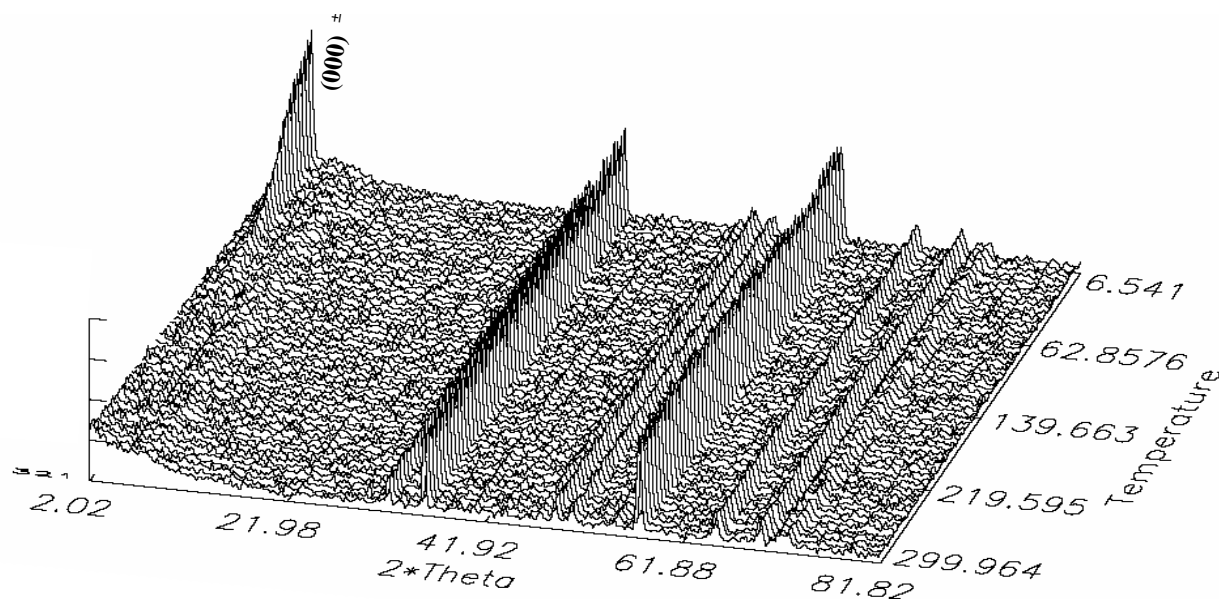


Figure IV.14: Diffractogrammes neutroniques du composé $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{5,6}\text{Sn}_{0,4}$.

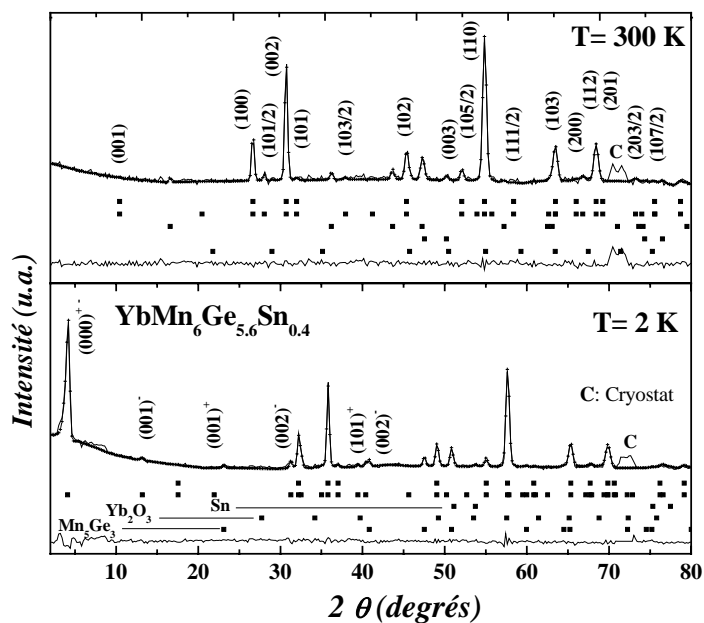


Tableau IV.5: Résultats des affinements neutroniques du composé $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{5,6}\text{Sn}_{0,4}$.

| T (K) | 300 | 2 |
|--|------------|----------------|
| a (Å) | 5,230(2) | 5,208(1) |
| c (Å) | 8,169(4) | 8,148(4) |
| z_{Mn} | 0,256(5) | 0,261(4) |
| $z_{\text{Ge/Sn}}$ | 0,157(3) | 0,157(3) |
| q_z (u.r.r.) | 1/2 | 0,244(1) |
| m_{Mn} (μ_B) | 1,69(24) | 2,07(19) |
| m_{Yb} (μ_B) | - | 2,89(37) |
| θ ($^\circ$) | - | 66(4) |
| φ ($^\circ$) | - | 172(4) |
| α_{Mn} ($^\circ$); α_{Yb} ($^\circ$) | - | 61(8); 117(14) |
| R_n (%); R_m (%) | 7,47; 37,4 | 12,8; 19,8 |
| R_{wp} (%); R_e (%) | 26,9; 14,8 | 19,0; 8,54 |

qui, en plus présente, un point d'inflexion vers ~ 1 T ce qui indique l'existence d'une faible composante planaire antiferromagnétique. L'aimantation à saturation mesurée à 5 K pour H suivant [001] est de $9,70 \mu_B/\text{u.f.}$, légèrement supérieure à celle attendue pour un couplage ferrimagnétique du manganèse et de l'ytterbium ce qui pourrait indiquer que l'ytterbium porte un moment magnétique de moindre amplitude que celui de l'ion libre Yb^{3+} .

IV.2.4 Structures magnétiques

Trois composés ($x = 0,4 ; 3,8$ et $4,2$) représentatifs des trois principales catégories de comportements magnétiques de la série, le ferromagnétisme simple des phases riches en Sn ($x_{\text{Sn}} > 5$) mis à part, ont été étudiés par diffraction des neutrons entre 2 K et 450 K à l'aide du diffractomètre D1B ($\lambda = 2,52 \text{ \AA}$) de l'Institut Laue Langevin (Grenoble).

IV.2.4.a Le composé $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{5,6}\text{Sn}_{0,4}$

En bon accord avec les mesures magnétiques, la rampe thermique enregistrée à haute température (figure IV.13) montre que $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{5,6}\text{Sn}_{0,4}$ s'ordonne antiferromagnétiquement à $T_N \sim 495$ K. En dessous de cette température et jusqu'à $T_t \sim 55$ K, les diffractogrammes neutroniques sont caractéristiques de la structure AF2 adoptée à haute température par tous les composés RMn_6Ge_6 à base d'élément R tri- ou tétravalent [11-17] : les raies magnétiques s'indexent à l'aide du vecteur de propagation $\mathbf{k} = \langle 0, 0, 1/2 \rangle$, les raies du type $(00l/2)$ sont absentes. On rappelle que l'arrangement AF2 se décrit comme un empilement de plans (001) ferromagnétiques de Mn suivant l'axe c selon la séquence + - - + (figure IV.22), les moments pointant suivant c. A 300 K, l'amplitude affinée du moment magnétique du manganèse est de $m_{\text{Mn}} = 1,69(24) \mu_B$. En dessous de T_t les raies magnétiques $(hk/2)$ disparaissent pendant qu'apparaît un nouvel ensemble de satellites magnétiques qui s'indexent en considérant le vecteur de propagation $\mathbf{k}' = \langle 0, 0, q_z \rangle$ dont l'amplitude $q_z \sim 0,24$ u.r.r. est indépendante de la température. Différents arrangements magnétiques ont été testés. Les meilleurs affinements (tableau IV.5) indiquent que l'ytterbium est ordonné magnétiquement et ont été obtenus en considérant un arrangement magnétique conique, construit à partir de plans (001) ferromagnétiques de manganèse et d'ytterbium, analogue à celui observé pour les solutions solides $\text{RMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$ ($R = \text{Tb}, \text{Dy}$) faiblement substituées [21]. Dans cette structure conique les moments du manganèse et de la terre rare, globalement couplés de manière antiferromagnétique, décrivent un cône de demi-ouverture α dont l'axe s'écarte de la direction

[001] d'un angle θ . La composante des moments magnétiques transverse à l'axe de cône décrit une spirale. En choisissant l'origine des angles en $z = 0$ et l'origine des phases en $z = 1/2$ (i.e. sur l'ytterbium), les angles entre la direction des moments magnétiques et l'origine sont donnés par les relations suivantes (**équations 1**):

- $\omega(z_{Mn} + n) = 360 \times q_z \times (z_{Mn} + n) + \varphi$ pour le plan de Mn en $z \sim 1/4$ dans la $n^{\text{ième}}$ maille chimique

- $\omega((1-z_{Mn}) + n) = 360 \times q_z \times ((1-z_{Mn}) + n) - \varphi$ pour le plan de Mn en $z \sim 3/4$ dans la $n^{\text{ième}}$ maille chimique

- $\omega(1/2 + n) = 360 \times q_z \times (1/2 + n)$ pour le plan de Yb en $z = 1/2$ dans la $n^{\text{ième}}$ maille chimique.

A 2 K, nos affinements (tableau IV.5) conduisent à des angles de demi-ouverture de $\alpha \sim 60^\circ$ et $\sim 120^\circ$ pour, respectivement, Mn et Yb avec un axe de cône qui s'écarte de $\theta \sim 65^\circ$ de l'axe c. L'angle entre la composante transverse des moments du manganèse de deux plans adjacents est de $\sim 60^\circ$ dans la tranche Mn-(Yb,2d)-Mn et ces moments font un angle de $\sim 150^\circ$ avec ceux de l'ytterbium. L'orientation de ces composantes transverses changent de $\sim 90^\circ$ au travers de la tranche Mn-2e-2c-2e-Mn. Les moments magnétiques affinés à cette température valent $m_{Mn} = 2,07$ (19) μ_B et $m_{Yb} = 2,89$ (24) μ_B . L'amplitude du moment magnétique porté par l'ytterbium est nettement inférieure à celle de l'ion libre Yb^{3+} ($gJ \mu_B = 4 \mu_B$). La structure conique de $YbMn_6Ge_{5,6}Sn_{0,4}$ à basse température est probablement peu différente de celle, encore indéterminée, de $YbMn_6Ge_6$. Dans notre cas, la résolution a été possible car l'intensité du pic $(000)^\pm$ à bas angle a pu être mesurée intégralement ($2\theta_i = 2,02$).

IV.2.4.b Le composé $YbMn_6Ge_{2,2}Sn_{3,8}$

Des satellites magnétiques apparaissent sur la rampe thermique de $YbMn_6Ge_{2,2}Sn_{3,8}$ en dessous de $T_N \sim 350$ K. Il n'y a pas d'évolution notable des diffractogrammes vers 300 K, température à laquelle les courbes thermomagnétiques des échantillons polycristallins ou du monocristal de compositions voisines présentent un premier décrochement. Les satellites incommensurables s'indexent à l'aide du vecteur de propagation $\mathbf{k} = \langle 0, 0, q_z \rangle$. L'intensité non nulle des pics $(00l)$ indique que les moments ne sont pas colinéaires à l'axe c. Alors que la composante q_z du vecteur de propagation est quasiment indépendante de la température dans tout le domaine ordonné ($0,24 < q_z < 0,26$), l'intensité des satellites évolue brutalement à deux reprises pour $T'_t \sim 130$ K et $T_t \sim 50$ K, comme cela est particulièrement visible au niveau du pic $(000)^\pm$ (figure IV.15).

Figure IV.15 : Thermogramme neutronique du composé $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{2,2}\text{Sn}_{3,8}$.

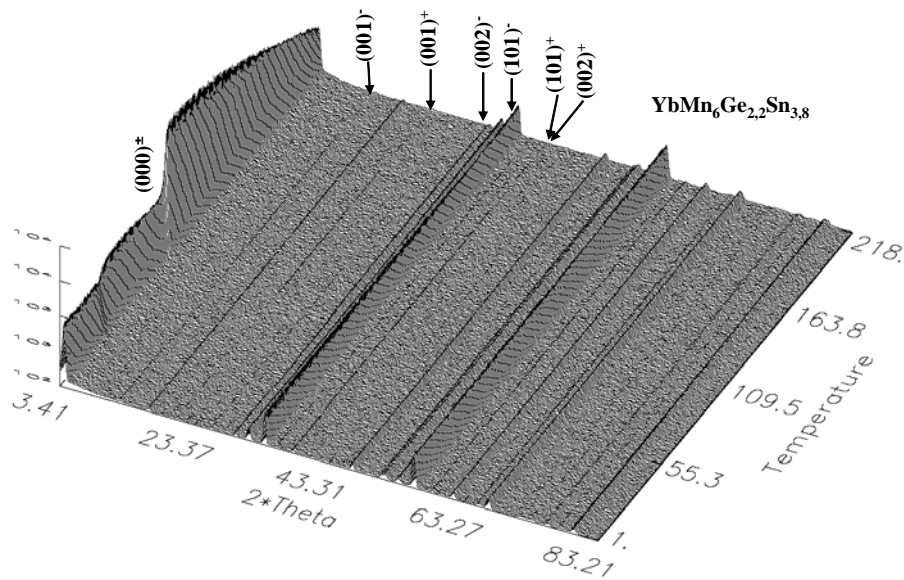


Figure IV.16 : Diffractogrammes neutroniques du composé $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{2,2}\text{Sn}_{3,8}$.

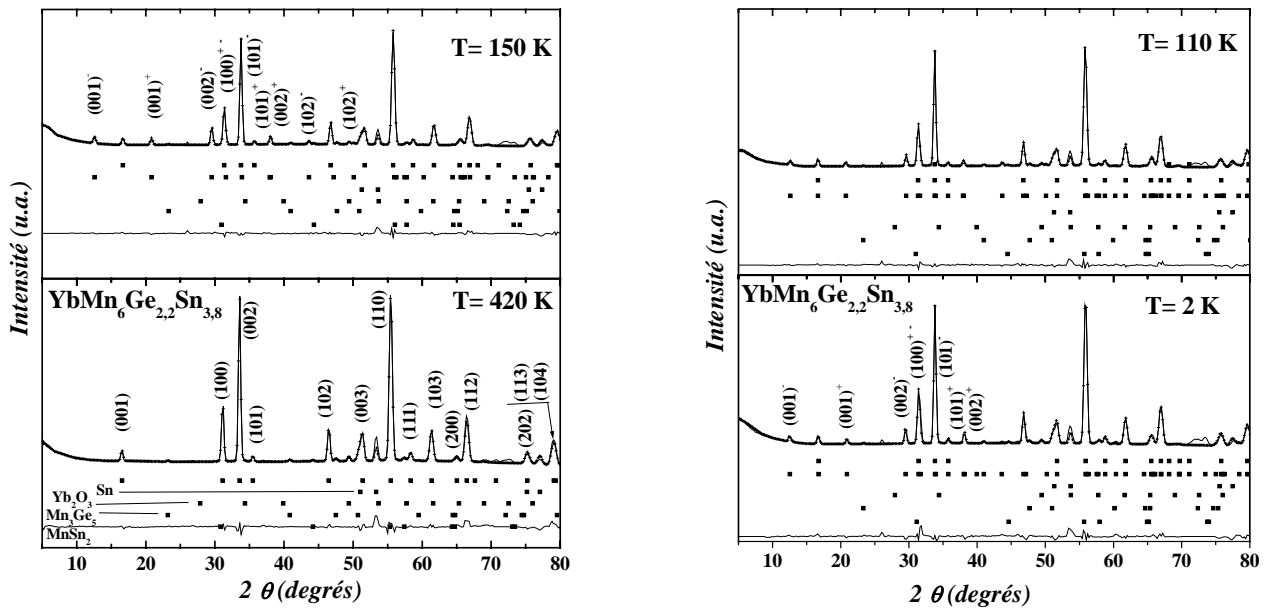


Tableau IV.6 : Résultats des affinements neutroniques du composé $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{2,2}\text{Sn}_{3,8}$.

| T(K) | a (Å) | c (Å) | Z_{Mn} | $Z_{\text{Ge/Sn}}$ | $q_z(\text{u.r.t.})$ | $m_{\text{Mn}}(\mu_B)$ | $m_{\text{Yb}}(\mu_B)$ | $\Theta(^{\circ})$ | $\varphi(^{\circ})$ | $\alpha_{\text{Mn}}, \alpha_{\text{Yb}}(^{\circ})$ | $R_n, R_m, R_{wp}, R_c(\%)$ |
|------|----------|----------|-----------------|--------------------|----------------------|------------------------|------------------------|--------------------|---------------------|--|-----------------------------|
| 420 | 5,406(1) | 8,699(3) | 0,264(2) | 0,163(2) | - | - | - | - | - | - | 5,98 -- 14,8 2,56 |
| 290 | 5,383(1) | 8,667(2) | 0,269(1) | 0,164(1) | 0,254(1) | 1,32(5) | - | 0 | 41(8) | - | 4,45 17,7 14,1 3,36 |
| 150 | 5,382(1) | 8,655(2) | 0,264(1) | 0,163(1) | 0,245(1) | 2,08(4) | - | 0 | 39(4) | 90, - | 3,39 11,6 10,7 2,23 |
| 110 | 5,374(1) | 8,656(2) | 0,264(1) | 0,162(2) | 0,242(1) | 2,22(6) | - | 89(10) | 39(2) | 90,- | 3,29 15,3 11,5 3,07 |
| 2 | 5,376(1) | 8,668(2) | 0,267(2) | 0,162(2) | 0,248(1) | 2,02(8) | 1,75(22) | 0 | 199(5) | 54(3), 94(10) | 3,99 22,2 13,5 2,09 |

Entre T_N et $T_t \sim 130$ K, les meilleurs affinements (tableau IV.6) sont obtenus pour un arrangement hélimagnétique planaire (figure IV.22) semblable à celui des composés RMn_6Sn_6 à élément R trivalent [12]. En choisissant l'origine des angles en $z = 0$ et l'origine des phases en $z \sim 1/4$ (i.e. au niveau du premier plan (001) de Mn de la maille origine) les angles repérant la direction des moments obéissent aux relations (**équations 2**):

- $\omega(z_{Mn} + n) = 360 \times q_z \times (z_{Mn} + n)$ pour le plan de Mn en $z \sim 1/4$ dans la $n^{ième}$ maille chimique

- $\omega((1-z_{Mn}) + n) = 360 \times q_z \times ((1-z_{Mn}) + n) + \phi$ pour le plan de Mn en $z \sim 3/4$ dans la $n^{ième}$ maille chimique.

Dans ce domaine de température, les affinements montrent que l'angle entre la direction des moments de deux plans (001) ferromagnétiques adjacents est voisin de $\sim 90^\circ$ au travers de la tranche Mn-[Yb,2d]-Mn et de $\sim 20^\circ$ dans la tranche Mn-2e-2c-2e-Mn. La forte diminution de l'intensité des pics magnétiques en dessous de $T_t \sim 130$ K s'explique par une réorientation du plan de rotation des moments magnétiques du Mn. Les meilleurs affinements indiquent que la normale au plan de la spirale s'écarte significativement du plan de base mais la précision des affinements ne permet pas d'affirmer si le plan de la spirale contient (« spirale cycloïde », $\theta = 90^\circ$) ou non (« spirale inclinée » ou « skewed spiral », $\theta \neq 90^\circ$; figure IV.22) l'axe c. En dessous de $T_t \sim 50$ K, l'intensité des satellites magnétiques chute à nouveau mais de manière moins prononcée. On retrouve un arrangement conique des moments magnétiques de Mn et Yb semblable à celui observé à basse température pour $YbMn_6Ge_{5,6}Sn_{0,4}$ (cf. **équations 1**), mais, cette fois-ci, l'axe de cône est colinéaire à l'axe c et le cône que décrit le moment magnétique de l'ytterbium est tellement ouvert que ce dernier est pratiquement dans le plan de base. Le moment magnétique du manganèse vaut $m_{Mn} = 2,02(8) \mu_B$ alors que le moment magnétique porté par l'ytterbium $m_{Yb} = 1,75(8) \mu_B$ est encore nettement inférieur à celui de l'ion libre.

IV.2.4.c Le composé $YbMn_6Ge_{1,8}Sn_{4,2}$

L'analyse du diffractogramme neutronique de $YbMn_6Ge_{1,8}Sn_{4,2}$ obtenu à 320 K (figure IV.18) confirme le ferromagnétisme du sous-réseau de manganèse observé sur les courbes thermomagnétiques. Les moments magnétiques sont situés dans le plan de base ($m_{Mn} = 0,93(13) \mu_B$ à 320 K), l'arrangement ferromagnétique (figure IV.22) est donc identique à celui de $YbMn_6Sn_6$. Il est stable jusqu'à $T_{AF} \sim 305$ K, température en dessous de laquelle l'intensité des pics ferromagnétiques tend vers zéro alors qu'apparaît un ensemble de satellites d'indexation $\mathbf{k} = \langle 0, 0, q_z \sim 0,19 \rangle$ dont l'intensité augmente continûment jusqu'à $T_t \sim 115$ K.

Figure IV.17 : Thermogramme neutronique du composé $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,8}\text{Sn}_{4,2}$.

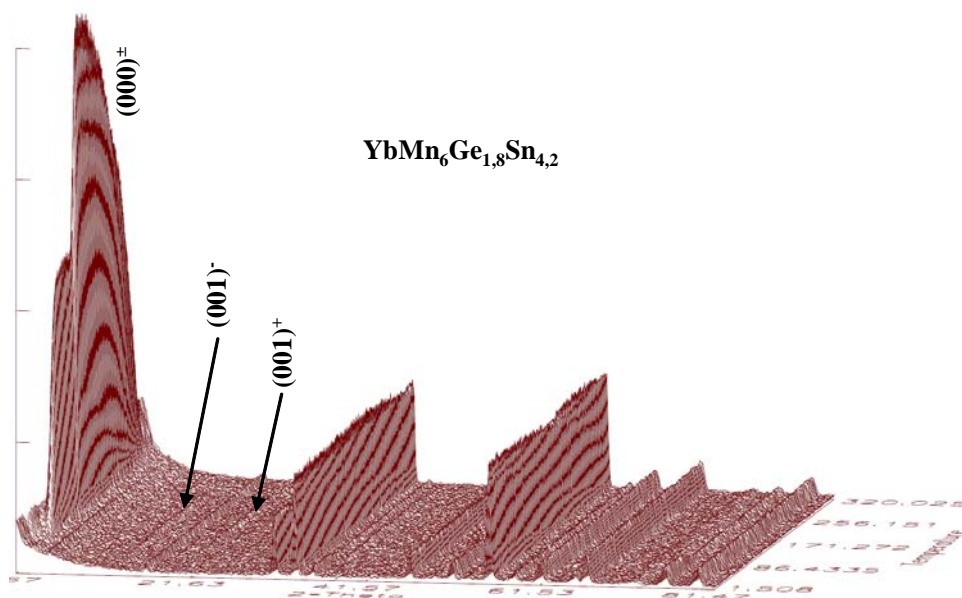


Figure IV.18 : Diffractogrammes neutroniques du composé $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,8}\text{Sn}_{4,2}$.

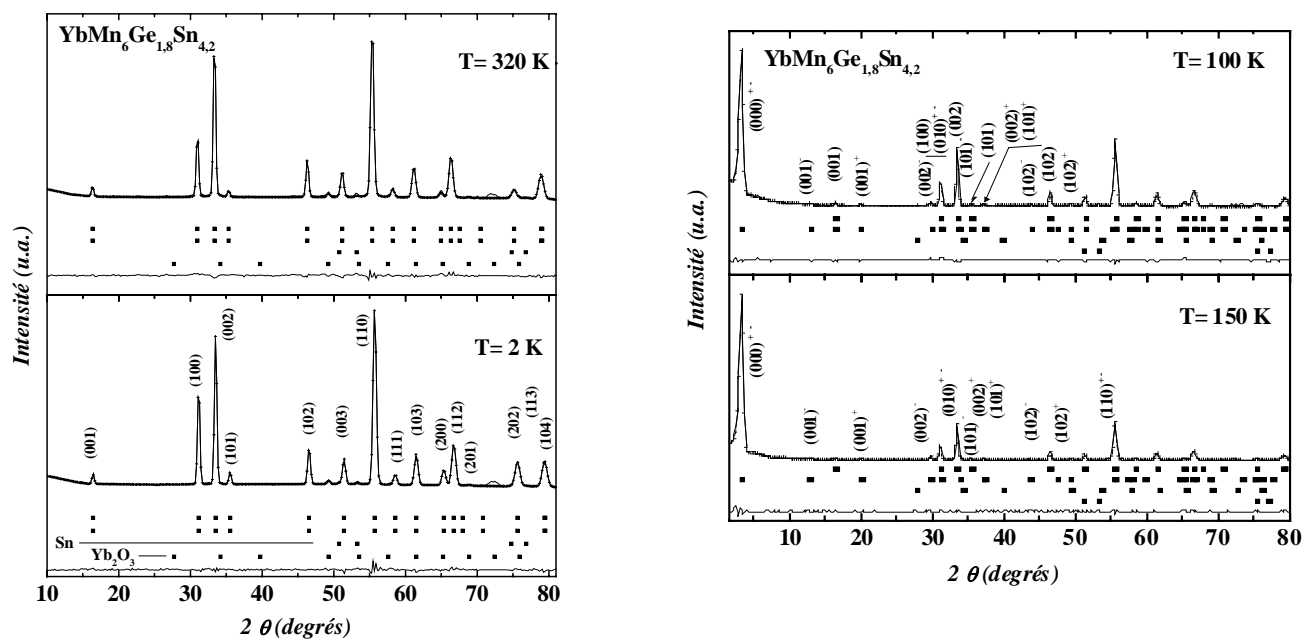


Tableau IV.7: Résultats des affinements neutroniques du composé $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,8}\text{Sn}_{4,2}$.

| T(K) | a (Å) | c (Å) | z_{Mn} | $z_{\text{Ge/Sn}}$ | $q_z(\text{u.f.f.})$ | $m_{\text{Mn}}(\mu_B)$ | $m_{\text{Yb}}(\mu_B)$ | $\theta(^{\circ})$ | $\varphi(^{\circ})$ | $R_n ; R_m ; R_{wp} ; R_e (\%)$ |
|------|----------|----------|-----------------|--------------------|----------------------|------------------------|------------------------|--------------------|---------------------|---------------------------------|
| 320 | 5,398(1) | 8,705(1) | 0,269(1) | 0,167(1) | - | 0,93(12) | - | - | - | 4,54 ; 9,14 ; 8,16 ; 3,02 |
| 150 | 5,377(1) | 8,675(3) | 0,266(2) | 0,164(2) | 0,213(1) | 1,56(3) | - | - | 40(4) | 7,62 ; 3,12 ; 10,4 ; 4,13 |
| 100 | 5,373(1) | 8,670(2) | 0,265(1) | 0,164(1) | 0,216(1) | 2,19(6) | - | 86(17) | 37(2) | 2,99 ; 14,4 ; 14,8 ; 10,0 |
| 2 | 5,369(1) | 8,668(1) | 0,269(1) | 0,167(1) | - | 2,36(4) | 1,67(8) | - | - | 3,59 ; 1,87 ; 6,86 ; 3,41 |

Dans tout cet intervalle de température ($305 \text{ K} > T > 115 \text{ K}$), les moments du manganèse adoptent un arrangement hélimagnétique planaire (figure IV.22), semblable à celui de $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{2,2}\text{Sn}_{3,8}$ entre 350 K et 130 K (cf. **équations 2**), et l'amplitude du vecteur de propagation évolue assez peu avec la température ($q_z = 0,214$ (1) u.r.r. à 120 K). En dessous de $T_t \sim 115 \text{ K}$, l'intensité des satellites ($00l$) chute brutalement, signe que les moments s'écartent nettement du plan hexagonal, alors que la composante q_z du vecteur de propagation n'évolue pas ($q_z \sim 0,21$). Comme pour $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{2,2}\text{Sn}_{3,8}$ entre 130 K et 50 K, les affinements ne permettent pas de trancher entre les structures « spirale cycloïde » ($\theta = 90^\circ$) et « spirale inclinée » ($\theta \neq 90^\circ$). En dessous de $T_t \sim 55 \text{ K}$, l'intensité des satellites magnétiques s'effondre pendant que l'intensité de certains pics commensurables augmente. L'arrangement magnétique a donc désormais la même périodicité que la structure nucléaire avec les moments orientés le long de l'axe c puisque les pics ($00l$) ne recèlent aucune contribution d'origine magnétique. Cette transition magnétique est provoquée par la mise en ordre du sous-réseau d'ytterbium. Donc, en dessous de $T_t \sim 55 \text{ K}$, $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,8}\text{Sn}_{4,2}$ adopte un arrangement ferrimagnétique axial. En dépit du fort champ moléculaire généré par le sous-réseau ferromagnétique de Mn au site d'ytterbium, l'amplitude du moment magnétique porté par ce dernier ($m_{\text{Yb}} = 1,67(8) \mu_B$) est encore nettement inférieur à celle de l'ion libre Yb^{3+} .

IV.2.5 Propriétés résistives et magnétorésistives de $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,8}\text{Sn}_{4,2}$

La courbe de variation thermique de la résistivité de $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,8}\text{Sn}_{4,2}$ (figure IV.19), caractéristique d'un comportement métallique recèle trois anomalies : deux points d'inflexion à $T \sim 330 \text{ K}$ et $T \sim 120 \text{ K}$ qui pourraient correspondre, respectivement, à la mise en ordre magnétique et la transition hélimagnétique planaire – spirale inclinée, ainsi qu'une forte diminution vers $T \sim 60 \text{ K}$ corrélée à la transition spirale inclinée – ferrimagnétique. Cette forte décroissance de la résistivité s'explique très probablement par la diminution de la diffusion des électrons par les spins : le sous-réseau d'ytterbium, désordonnée au-dessus de 60 K, et le sous-réseau de Mn, qui adopte une structure magnétique non colinéaire au dessus de 60 K, s'ordonnent antiparallèlement dans l'état ferrimagnétique. Cet antiparallélisme parfait est détruit par l'application d'un champ magnétique, donc la diffusion de spin augmente, ce qui explique la magnétorésistance positive mesurée à 5 K ($\sim 11 \%$ sous 9 T) (figure IV.20). Pour les autres domaines de température, la magnétorésistance, positive ou négative, reste faible ($< 5 \%$ sous 9 T). Elle est positive à 100 K le champ désordonnant l'ordre magnétique de la spirale inclinée. Elle est négative à 350 K (état paramagnétique) et 300 K (état hélimagnétique presque ferromagnétique) car le champ tend à aligner les spins.

Figure IV.19 : Variation thermique de la résistivité du composé $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,8}\text{Sn}_{4,2}$.

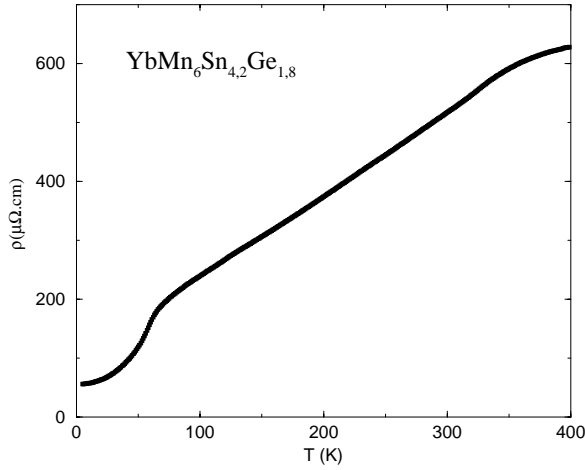


Figure IV.20 : Courbes de magnétorésistance du composé $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,8}\text{Sn}_{4,2}$.

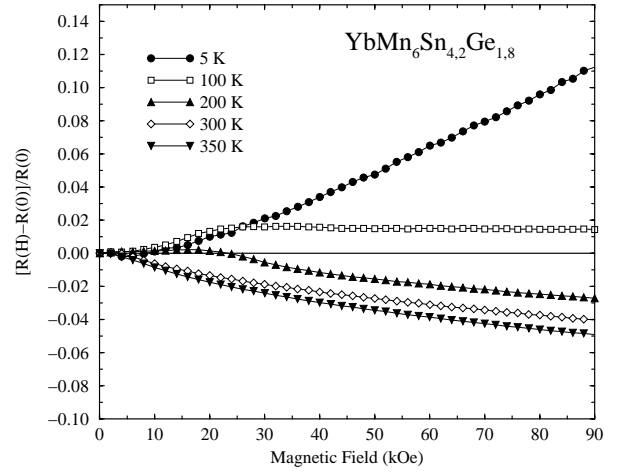
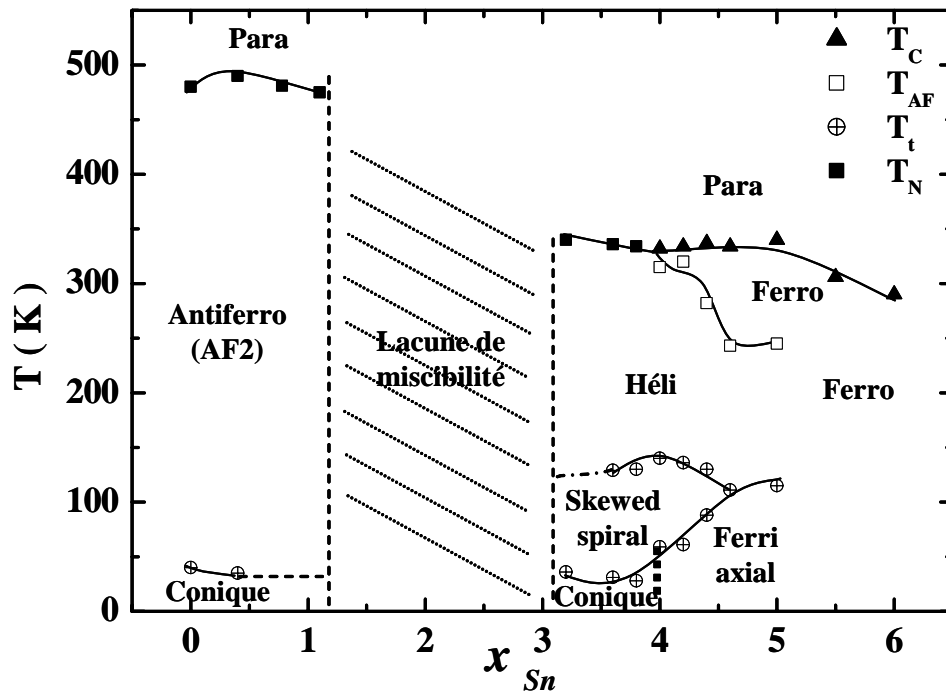


Figure IV.21 : Diagramme de phases magnétiques (x , T) des composés $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 6$). Pour $x = 0$ et $x = 6$, les données sont issues des références [11-12]).



Enfin, à 200 K (état héli magnétique), elle est d'abord positive jusqu'à ~ 2 T, valeur de champ qui doit correspondre à une transition métamagnétique, puis négative au-delà car le champ tend à aligner les spins alors arrangés ferromagnétiquement.

IV.3 Bilan

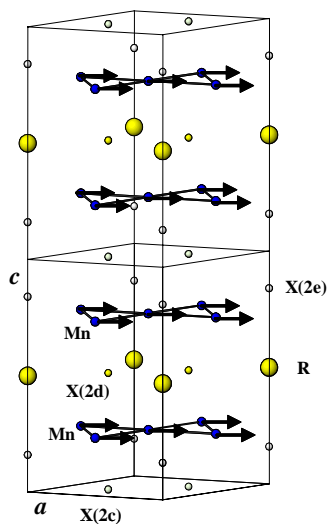
Les composés $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ présentent des comportements magnétiques très variés qui dépendent de la teneur en étain et de la température, comme le matérialise le diagramme de phases magnétiques (figure IV.21) que les différentes expériences nous ont permis d'établir.

La substitution de Ge par Sn agit directement sur le magnétisme du manganèse essentiellement au niveau des températures d'ordre – qui diminuent quand x_{Sn} augmente en raison de l'accroissement des distances interatomiques Mn-Mn – et de l'anisotropie magnétique – axiale pour les composés pauvres en étain, planaire pour les composés riches. Pour les concentrations intermédiaires ($3,2 \leq x \leq 4,6$), l'anisotropie du Mn évolue avec la température (cf. les transitions héli magnétique planaire – spirale cycloïde mises en évidence par diffraction des neutrons pour $x_{\text{Sn}} = 3,8$ et $4,2$).

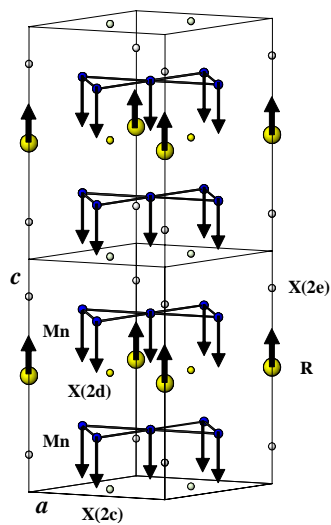
La mise en ordre du sous-réseau d'ytterbium à basse température, qui se produit pour les composés pas trop riches en étain ($x_{\text{Sn}} < 5,0$), va aussi engendrer une réorientation de spin due à l'anisotropie magnétique de l'ytterbium. Dans tous les cas, le moment magnétique porté par l'ytterbium à 2 K est très inférieur à celui de l'ion libre Yb^{3+} , et ce d'autant plus que la concentration en étain est grande.

Enfin, la substitution de Ge par Sn agit indirectement sur le magnétisme du Mn via l'état de valence de l'ytterbium qui évolue dans la série par effet de pression chimique. Le comportement des composés avec $4,0 \leq x \leq 4,6$ est particulièrement intéressant. Le sous-réseau de manganèse s'ordonne ferromagnétiquement avant d'évoluer vers un arrangement héli magnétique. Ce comportement, analogue à celui des composés $\text{RMnSn}_{6-x}\text{X}'_x$ ($\text{X}' = \text{Ga}$ ou In) à concentration intermédiaire impliquant un élément R trivalent ($\text{R} = \text{Sc}, \text{Y}$ ou Lu) [20] ou à celui du ternaire MgMn_6Ge_6 (cf. chapitre III), suggère un ytterbium plutôt divalent. A plus basse température, le sous-réseau d'ytterbium s'ordonne magnétiquement ce qui nécessite un ytterbium trivalent ou pratiquement. Cette évolution thermique de la valence de l'ytterbium est quelque peu inhabituelle puisqu'en général une augmentation de la température favorise l'état trivalent [1, 6, 8].

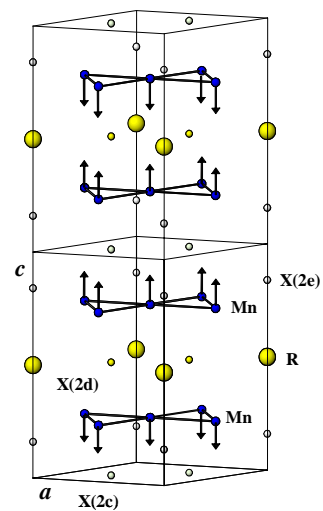
Figure IV.22 : Arrangements magnétiques dans les composés $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 6$).



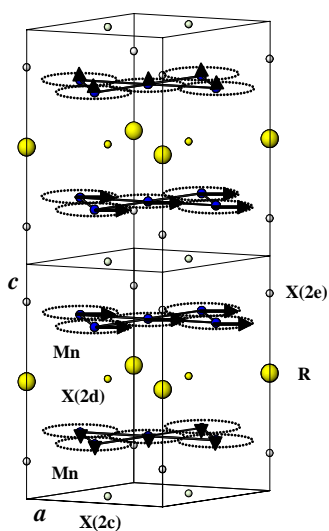
Ferromagnétique



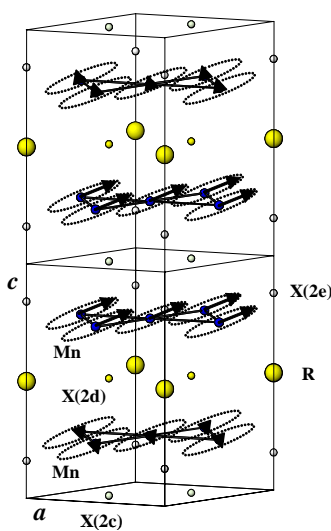
Ferrimagnétique



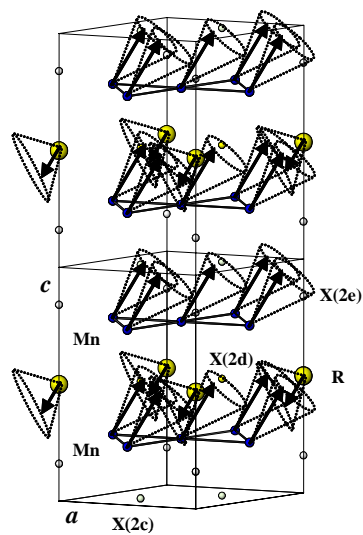
Antiferromagnétique (AF2)



Hélimagnétique



Skewed Spiral



Conique

Elle pourrait s'expliquer en considérant que, dans cette gamme de concentration, les états di- ($4f^{14}$) et trivalent ($4f^{13}$) sont pratiquement dégénérés et que la contraction thermique est suffisante pour favoriser la configuration $4f^{13}$ de plus petit volume atomique. C'est d'ailleurs pour des compositions légèrement plus riches en étain que les paramètres cristallins (dimensions de maille et cote z_{Mn}) s'accordent avec un ytterbium divalent.

Il est maintenant indispensable d'effectuer des expériences d'absorption X (seuil L-III) et/ou de spectrométrie Mössbauer ^{170}Yb afin d'étayer (ou de réfuter) ces hypothèses et, plus globalement, de quantifier l'évolution de la valence de l'ytterbium avec le taux d'étain et la température. Ce travail devrait être complété par l'examen plus approfondi du comportement magnétique des composés pour lesquels $4,6 < x < 5,5$ et par l'étude d'un plus grand nombre d'échantillons monocristallins.

Références bibliographiques

- [1] A. Iandelli et A. Polenzona, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths – Vol. 2 Alloys and Intermetallics*, ch 13 p. 1 (North-Holland Publishing, Amsterdam, 1979).
- [2] A. Svane, W.M. Temmerman, Z. Szotek, L. Petit, P. Strange et H. Winter, *Phys. Rev. B*62 (2000) 13394 et références incluses.
- [3] D. Kaczorowski, A. Leithe-Jasper, P. Rogl, H. Flandorfer, T. Cichorek, R. Pietri et B. Andraka, *Phys. Rev. B*60 (1999) 422.
- [4] A. Herpin, *Théorie du Magnétisme* (Presses Universitaires de France, Paris, 1968).
- [5] D.T. Adroja et S.K. Malik, *J. Magn. Magn. Mater.* 100 (1991) 126.
- [6] U. Walter et D. Wohlleben, *Phys. Rev. B*35 (1987) 3576.
- [7] G.N. Chesnut et Y.K. Vohra, *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999) 1712.
- [8] W. Zell, R. Pott, B. Roden et D. Wohlleben, *Solid State Comm.* 40 (1981) 751.
- [9] E. Bauer, Le Tuan, R. Hauser, E. Gratz, T. Holubar, G. Hilscher, H. Michor, W. Perthold, C. Godart, E. Alleno et K. Hiebl, *Phys. Rev. B*52 (1995) 4327.
- [10] D.H. Ryan, J.M. Cadogan et A.V.J. Edge, *J. Phys.: Condens. Matter* 16 (2004) 6129.
- [11] T. Mazet, Thèse de l'Université NANCY I (2000).
- [12] B. Chafik El Idrissi, Thèse de l'Université NANCY I (1994).
- [13] P. Schobinger-Papamantellos, J. Rodriguez-Carvajal, G. André, K.H.J. Buschow, *J. Magn. Magn. Mater.* 150 (1995) 311.
- [14] P. Schobinger-Papamantellos, F.B. Altorfer, J.H.V.J. Brabers, F.R. de Boer, K.H.J. Buschow, *J. Alloys Compd.* 203 (1994) 243.
- [15] P. Schobinger-Papamantellos, J.H.V.J. Brabers, K.H.J. Buschow, *J. Magn. Magn. Mater.* 139 (1995) 119.
- [16] P. Schobinger-Papamantellos, G. André, J. Rodriguez-Carvajal, K.H.J. Buschow, *J. Alloys Compd.* 219 (1995) 176.
- [17] P. Schobinger-Papamantellos, G. André, J. Rodriguez-Carvajal, J.H.V.J. Brabers, K.H.J. Buschow, *J. Alloys Compd.* 226 (1995) 113.
- [18] G. Venturini, communication privée.
- [19] G. Venturini, *J. Alloys Compd.* 398 (2005) 42.
- [20] Y. Zhang, A.P. Runge, Z.S. Shan et D.J. Sellmyer, *J. Appl. Phys.* 75 (1994) 6354.
- [21] C. Lefèvre, Thèse de l'Université NANCY I (2004).

Chapitre V : L'effet magnétocalorique et les matériaux magnéto­réfrigérants

V.1 Introduction

V.1.1 Historique

Les systèmes de réfrigération actuels reposant sur un cycle compression-détente sont aujourd'hui remis en cause par le protocole de Montréal et par les accords de Kyoto. En effet, ces systèmes emploient des gaz nocifs pour l'environnement tels que les gaz CFC, en partie responsables de la destruction de la couche d'ozone, et les gaz HCFC, HFC qui contribuent à l'effet de serre. Plusieurs alternatives ont été étudiées au cours de ces dernières années, parmi celles-ci, la réfrigération magnétique basée sur l'effet magnétocalorique semble être l'une des plus prometteuses.

L'effet magnétocalorique, c'est-à-dire l'échauffement ou le refroidissement d'un composé magnétique soumis à une variation de champ magnétique, a été découvert pour le fer par E. Warburg en 1881 [1]. Debye et Giaque [2,3] ont indépendamment décrit la thermodynamique de l'effet magnétocalorique et ont suggéré son utilisation dans des procédés permettant d'atteindre de basses températures. Peu après cette découverte, un réfrigérateur reposant sur un cycle de désaimantation adiabatique sous un champ de 0,8 Tesla a été construit par Giaque et McDougal. En utilisant le sel paramagnétique de gadolinium $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$, cet appareil a permis d'atteindre une température de 0,25 K en partant d'une température initiale de 1,5 K.

De nos jours, c'est autour de la température ambiante que l'effet magnétocalorique laisse entrevoir de réelles potentialités pour des applications comme les réfrigérations domestiques ou industrielles et les systèmes de climatisation.

Dès 1976, l'américain Brown a développé pour la première fois la réfrigération magnétique à température ambiante. En utilisant du gadolinium, il a observé une baisse de température de 47 K sous un champ de 7 Teslas [4].

Vingt ans plus tard, c'est au centre de recherche Lewis Research Center of American National Aeronautics and Space Administration qu'a été développé le premier réfrigérateur

magnétique. Ce réfrigérateur contenait 3 kilogrammes de gadolinium soumis à un champ de 5 Teslas et générait une puissance de près de 600 W.

V.1.2 L'effet magnétocalorique

Pour décrire l'effet magnétocalorique, considérons un système de spins paramagnétique ou ferromagnétique proche de sa température de transition. L'entropie de ce système peut être décrite comme la somme de deux contributions, l'entropie relative à l'ordre magnétique du système (entropie magnétique) et celle apparentée à la température du système (entropie de réseau, entropie électronique).

L'application d'un champ magnétique aligne les moments magnétiques à l'origine désordonnés par l'agitation thermique. Par conséquent, la valeur de l'entropie magnétique diminue. Si cette opération est réalisée de façon adiabatique, c'est-à-dire sans échange de chaleur avec l'extérieur, l'entropie de réseau et l'entropie électronique augmentent afin de maintenir l'entropie totale du système constante. L'augmentation de cette entropie entraîne un échauffement du système et donc une élévation de la température. Si le processus est réversible, une désaimantation adiabatique provoquera une diminution de la température jusqu'à sa valeur initiale [5, 6]. Pour un système antiferromagnétique l'application du champ magnétique aura l'effet inverse ($\Delta S_M > 0$; $\Delta T_{ad} < 0$), car le champ magnétique déstabilise l'arrangement antiparallèle des moments et donc le désordre augmente.

L'effet magnétocalorique est, au sens large, défini comme la variation adiabatique de température (ΔT_{ad}) ou la variation isotherme d'entropie magnétique (ΔS_M) d'un solide placé dans un champ magnétique variable [6]. Il passe, en général, par des maxima (minima) aux températures de transition. Il requiert des moments magnétiques importants pour avoir une ampleur significative, en effet l'entropie magnétique molaire théorique maximale vaut : $S_M = R \ln(2J + 1)$ où J est le moment cinétique total de l'atome et R la constante des gaz parfaits [6].

V.1.3 Approche thermodynamique

L'expression de l'entropie d'un matériau magnétique à pression constante, $S(T, H)$, dépend du champ magnétique H et de la température T . Elle comprend le terme d'entropie magnétique (S_M) et deux termes relatifs à la température : l'entropie de réseau (S_R) et l'entropie électronique (S_E) [6].

$$S(T, H)_P = S_M(T, H)_P + S_R(T)_P + S_E(T)_P \quad (1)$$

Quand une variation de champ ($H_1 > H_0$) est effectuée de façon adiabatique, le système ferromagnétique subit une augmentation de température ΔT_{ad} et une diminution de l'entropie magnétique ΔS_M .

La variation de température adiabatique ΔT_{ad} et la variation d'entropie magnétique ΔS_M sont les deux grandeurs physiques qui permettent de quantifier l'ampleur de l'effet magnéto-calorique. Ces grandeurs peuvent être obtenues à l'aide des courbes d'entropie en fonction de la température comme l'illustre la figure V.1.

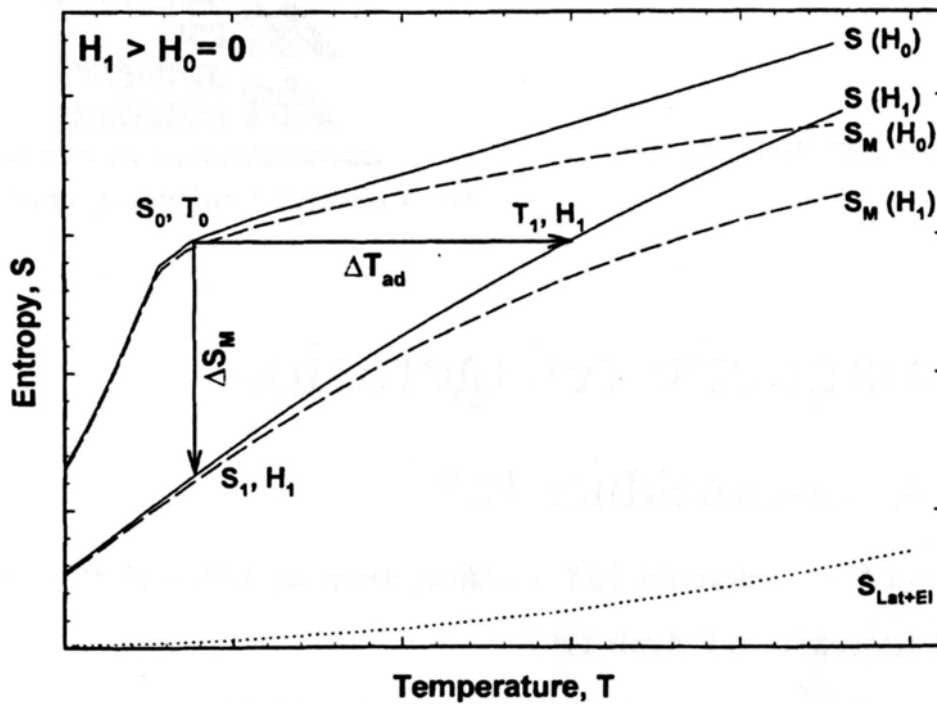


Figure V.1 : Exemple de courbes d'entropie en fonction de la température d'après [6].

V.1.3.a Relation entre ΔS_M et l'aimantation M

L'énergie libre de Gibbs G est définie à pression constante par une fonction de la température T , de la pression P et du champ H [6] :

$$G = U - TS + PV - MH \quad (2)$$

Sa dérivée totale s'écrit :

$$dG = VdP - SdT - MdH \quad (3)$$

Les paramètres internes de l'énergie libre de Gibbs que sont l'entropie S , l'aimantation M et le volume V conjugués aux variables externes T , P et H sont donnés par les relations suivantes :

$$S(T, H, P) = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{H, P} \quad (4)$$

$$M(T, H, P) = - \left(\frac{\partial G}{\partial H} \right)_{T, P} \quad (5)$$

$$V(T, H, P) = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, H} \quad (6)$$

On obtient alors l'une des relations de Maxwell [6] qui relie la variation d'entropie magnétique ΔS_M à l'aimantation (M), au champ magnétique (H) et à la température (T) :

$$\left(\frac{\partial S(T, H)}{\partial H} \right)_T = \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H \quad (7)$$

Pour une transformation adiabatique, cette relation devient par intégration entre deux valeurs de champs (H_1 et H_2) :

$$\Delta S_M(T, \Delta H) = \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH \quad (8)$$

L'équation (8) montre que la variation de l'entropie magnétique $\Delta S_M(T, \Delta H)$ est proportionnelle à la dérivée de l'aimantation par rapport à la température à champ constant et

à la variation du champ magnétique. Si le champ magnétique varie entre 0 et H, alors l'équation (8) se réduit à :

$$\Delta S_M(T, \Delta H) = \int_0^H \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right) dH \quad (9)$$

On peut donc déterminer expérimentalement la variation d'entropie magnétique ΔS_M si l'on connaît la dépendance en champ et en température de l'aimantation M (cf. annexe).

V.1.3.b Relations entre ΔS_M , ΔT_{ad} et la chaleur spécifique C_p

On définit la chaleur spécifique d'un matériau comme l'énergie qu'il faut lui apporter pour élever sa température d'un degré. A pression constante, on peut écrire :

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_p \quad (10)$$

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

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (11)$$

On peut donc écrire (l'entropie à T = 0 K étant considérée comme nulle) :

$$S = \int \frac{C_p}{T} dT \quad (12)$$

Après avoir effectué des mesures de chaleur spécifique $C_p(T)$ sous deux champs H_0 et H_1 (avec $H_0 < H_1$) et à l'aide des courbes d'entropie en fonction de la température $S(T)$, obtenues pour les deux valeurs de champ après intégration (équation 12), ΔS_M peut être déterminée à l'aide de la relation suivante [6, 7] :

$$\Delta S_M(\Delta H, T) = S(H_1, T) - S(H_0, T) \quad (13)$$

ΔT_{ad} , quant à lui, est obtenu à l'aide de la relation suivante :

$$\Delta T_{ad}(\Delta H, T) = T(H_1, S) - T(H_0, S) \quad (14)$$

La détermination expérimentale de la dépendance en température de la chaleur spécifique C_p pour $H = H_0$ et $H = H_2$ permet donc de calculer à la fois la variation isotherme d'entropie magnétique ΔS_M et la variation adiabatique de température ΔT_{ad} associées à la variation de champ magnétique $\Delta H = H_1 - H_0$ [7]. Cependant, les mesures de chaleur spécifique sont plus longues et plus ardues à mettre en oeuvre que les mesures d'aimantation en fonction du champ. Pour ces raisons, les mesures de ΔT_{ad} sont moins fréquentes dans la littérature et sont en général effectuées après que la détermination de $\Delta S_M(T)$ par mesures magnétiques ait révélé des propriétés magnétocaloriques intéressantes.

V.1.4 Principe de la réfrigération magnétique

Le fonctionnement des réfrigérateurs actuels repose sur un cycle répété de compression - détente de gaz qui circulent autour d'un compartiment isolé. De la même façon, la réfrigération magnétique est basée sur un cycle aimantation - désaimantation (figure V.2) d'un matériau possédant un pouvoir magnétocalorique important.

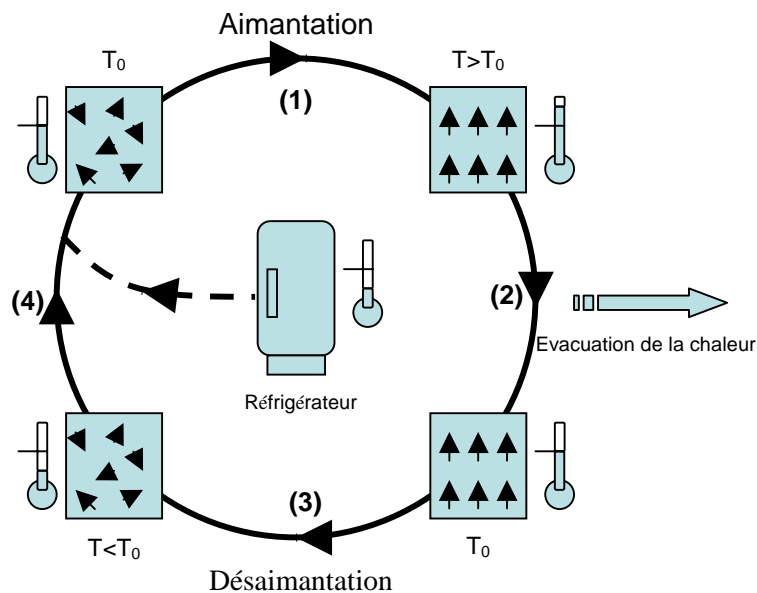


Figure V.2 : Exemple de cycle de réfrigération magnétique d'après [8].

Au début du cycle, aucun champ n'est appliqué, le système est à la température ambiante T_0 .

- (1) Application du champ H qui provoque l'alignement des moments du matériau et une augmentation de la température ($T > T_0$).
- (2) Echange thermique avec le circuit de refroidissement, retour à la température initiale T_0 .
- (3) Annulation du champ H entraînant une désaimantation du matériau, une orientation casuelle et le refroidissement du matériau en dessous de T_0 .
- (4) Nouvel échange thermique avec le réfrigérateur.

Ce procédé a de nombreux avantages :

- il n'emploie pas de gaz responsables du réchauffement de l'atmosphère ou de la destruction de la couche d'ozone,
- l'absence de compresseur le rend silencieux,
- il est peu gourmand en énergie car les aimants sont permanents et seuls le moteur déplaçant le matériau et les pompes responsables de la circulation des eaux transférant la chaleur nécessitent de l'électricité,
- son rendement énergétique est meilleur que celui des systèmes actuels.

L'optimisation d'un tel système de réfrigération passe donc par l'étude de trois problématiques :

-Le cycle thermodynamique.

Ils existent différents cycles thermodynamiques [5,6] (chacun ayant prouvé son efficacité pour différents domaines de température) que nous ne détaillerons pas dans ce rapport.

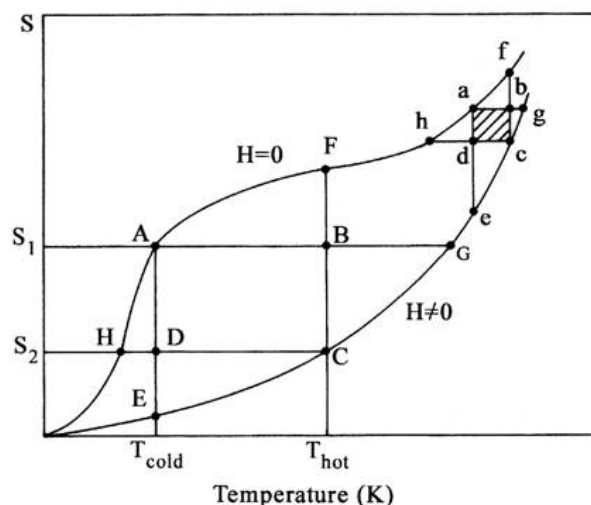


Figure V.3 : Cycles thermodynamiques d'Ericsson et de Brayton d'après [6].

La figure V.3 résume les cycles d'Ericsson (AFCE) qui passent par deux isothermes et le cycle de Brayton (AGCH) qui comprend deux adiabatiques. Enfin, il existe le cycle AMR, formé de deux isothermes et deux adiabatiques, dans lequel le matériau magnéto-calorique n'est pas seulement un réfrigérant mais aussi un régénérateur pour le fluide transférant la chaleur.

-La source de champ magnétique.

Pour que cette technologie soit viable, le champ magnétique doit être obtenu à partir d'aimants permanents. A l'heure actuelle, les aimants permanents permettent, quand ils sont agencés selon certaines configurations, d'atteindre des champs d'environ 2 à 3 Teslas [5,6].

-Le matériau magnéto-réfrigérant

L'application à grande échelle de cette technologie passe par la découverte d'un matériau stable possédant de bonnes propriétés magnéto-caloriques, qui soit facile à fabriquer à partir d'éléments non toxiques et peu chers. Depuis quelques années, de nombreux groupes consacrent leur activité à l'identification de nouveaux matériaux magnéto-réfrigérants. J.M.D. Coey écrit que la découverte d'un matériau peu cher possédant un grand effet magnéto-calorique est l'une des dix priorités de la recherche dans le domaine des matériaux magnétiques [9].

V.1.5 Les matériaux magnéto-réfrigérants

Depuis la découverte en 1997 d'un effet magnéto-calorique géant dans le composé $Gd_5Si_2Ge_2$ [10], d'autres recherches ont été menées afin d'identifier de nouveaux matériaux à fort pouvoir magnéto-calorique. D'abord limitées aux composés contenant des éléments de terres rares, les recherches s'orientent maintenant vers les phases intermétalliques à base de manganèse.

Bien qu'il soit plus faible que ceux des terres rares, le moment magnétique porté par le manganèse est en général le plus grand que l'on puisse trouver dans les composés intermétalliques à base de métaux de transition. De plus les composés à base de manganèse présentent des températures de transition magnétiques souvent proches ou supérieures à

l'ambiante. Pour ces raisons, les composés intermétalliques à base de manganèse sont particulièrement étudiés. Par exemple, les composés $\text{FeMnP}_{1-x}\text{As}_x$ [8] et $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ [11] possèdent un effet magnéto-calorique géant dont les valeurs sont voisines de celles de $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ pour des températures proches de l'ambiante. L'effet magnéto-calorique géant est observé pour des transitions magnétiques du premier ordre qui génèrent des pics $\Delta S_M(T)$ intenses mais plutôt étroits ce qui contraste avec les pics larges mais de plus faible intensité dus aux transitions du second ordre.

La capacité de réfrigération (cf. V.3.5), c'est à dire la quantité de chaleur qui peut être transmise pendant un cycle thermodynamique, qui tient compte de la forme et de la largeur des pics $\Delta S_M(T)$, est un meilleur critère pour l'évaluation de l'intérêt technologique d'un matériau [6, 12]. Lorsque l'on considère ce critère, la différence de performances entre les matériaux à transition du premier ordre et du second ordre est nettement réduite. De plus, les pertes par hystérèse et les cinétiques un peu lentes des transitions du premier ordre pourraient réduire l'efficacité des matériaux à effet magnéto-calorique géant dans les systèmes de réfrigération à cycle rapide [12].

Pour ces raisons mais aussi car il ne nécessite pas de traitement thermique et est facilement usinable, le gadolinium est, malgré son coût élevé, toujours considéré comme le matériau de choix pour des applications technologiques [12].

V.2 Propriétés magnéto-caloriques de quelques composés $\text{RMn}_6\text{X}_{6-x}\text{X}'_x$

Dans cette section nous présentons les courbes $-\Delta S_M(T)$ de quelques composés $\text{RMn}_6\text{X}_{6-x}\text{X}'_x$ déjà connus ou stabilisés au cours de ce travail de thèse. C'est, à notre connaissance, la première fois que sont déterminées les propriétés magnéto-caloriques de cette famille de matériaux. Nous présentons dans un premier temps les résultats concernant deux composés ferromagnétiques déjà connus : MgMn_6Sn_6 ($T_C \approx 290$ K) [13] et PrMn_6Sn_6 ($T_C \approx 340$ K) [14]. Puis nous examinons la réponse magnéto-calorique de systèmes présentant des transitions du type ferromagnétique – antiferromagnétique au refroidissement. Dans le cas du composé MgMn_6Ge_6 (cf. chapitre III), il s'agit d'une transition ferromagnétique – héli-magnétique ($T_{AF} \approx 135$ K) du premier ordre nettement distincte de la température de Curie ($T_C \approx 335$ K). Dans les systèmes $\text{YbMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{In}_x$ (cf. chapitre II), la transition ferro - antiferromagnétique est moins nette et plus proche de la température de Curie, d'autant plus que la teneur en indium est élevée.

Figure V.4 : Evolution thermique de la variation d'entropie magnétique de MgMn_6Sn_6 ($\Delta H = 5$ T).

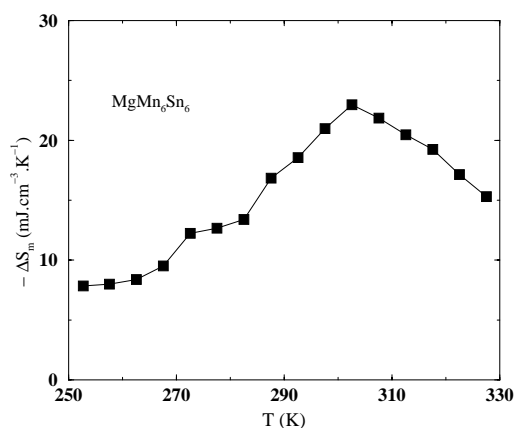


Figure V.5 : Evolution thermique de la variation d'entropie magnétique de PrMn_6Sn_6 ($\Delta H = 5$ T).

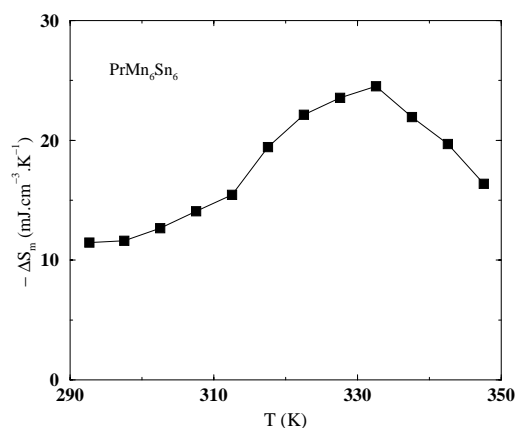


Figure V.6 : Evolution thermique de la variation d'entropie magnétique de $\text{YbMn}_6\text{Sn}_{5,55}\text{In}_{0,45}$.

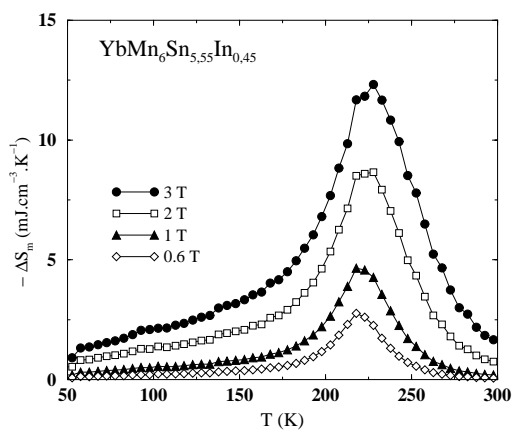


Figure V.7 : Evolution thermique de la variation d'entropie magnétique de $\text{YbMn}_6\text{Sn}_{5,20}\text{In}_{0,80}$.

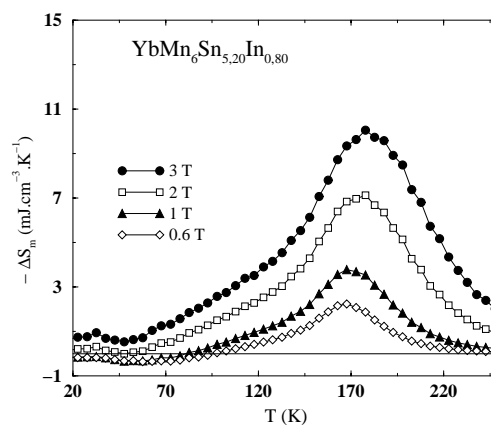


Figure V.8 : Evolution thermique de la variation d'entropie magnétique de $\text{YbMn}_6\text{Sn}_{5,00}\text{In}_{1,00}$.

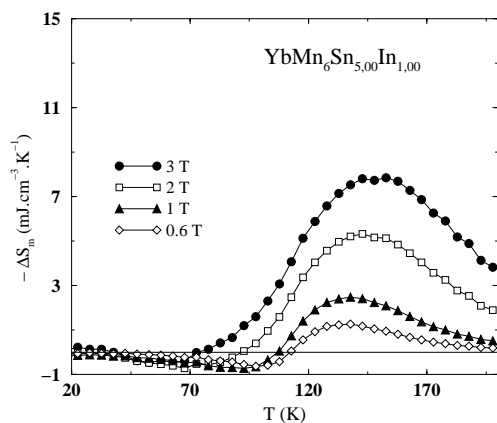
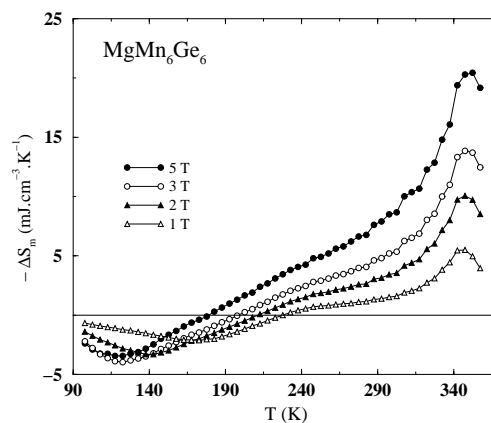


Figure V.9 : Evolution thermique de la variation d'entropie magnétique de MgMn_6Ge_6 .



V.2.1 Les transitions paramagnétique - ferromagnétique

L'évolution thermique de la variation d'entropie magnétiques de MgMn_6Sn_6 (figure V.4) et PrMn_6Sn_6 (figure V.5), mesurée pour $\Delta H = 5 \text{ T}$, est caractéristique des transitions paramagnétique – ferromagnétique. La variation d'entropie magnétique ΔS_M est négative, car le champ appliqué tend à aligner les moments donc à réduire le désordre, et la courbe $-\Delta S_M(T)$ passe par un maximum à la température de Curie. L'amplitude maximale de $-\Delta S_M$ mesurée pour PrMn_6Sn_6 ($\sim 24,5 \text{ mJ/cm}^3 \cdot \text{K}$ pour $\Delta H = 5 \text{ T}$) est à peine supérieure à celle de MgMn_6Sn_6 ($\sim 23 \text{ mJ/cm}^3 \cdot \text{K}$ pour $\Delta H = 5 \text{ T}$), signe que les moments magnétiques portés par les atomes de praséodyme interviennent assez peu à cette température. Dans les deux cas, l'effet reste modéré, environ 30 % de celui du gadolinium, et ne permet pas d'envisager l'utilisation de cette famille de ternaires dans des applications.

V.2.2 Les transitions ferromagnétique - antiferromagnétique

La courbe relative à $\text{YbMn}_6\text{Sn}_{5,55}\text{In}_{0,45}$ (figure V.6), seul composé ferromagnétique de la série, est semblable aux deux précédentes. Elle passe par un maximum à $T_C \approx 220 \text{ K}$ et reste positive dans tout le domaine ordonné quelle que soit l'amplitude de la variation de champ magnétique ΔH . Les courbes $-\Delta S_M(T)$ des composés $\text{YbMn}_6\text{Sn}_{5,20}\text{In}_{0,80}$ (figure V.7) et $\text{YbMn}_6\text{Sn}_{5,00}\text{In}_{1,00}$ (figure V.8) reflètent l'accroissement des interactions antiferromagnétiques avec le taux de substitution. L'amplitude des maxima aux températures de Curie diminue nettement avec x_{In} . Le changement de signe de $-\Delta S_M$, lié à l'existence de ces interactions antiferromagnétiques, se produit à une température d'autant plus haute et de manière d'autant plus prononcée que x_{In} est grand. Ce changement de signe de $-\Delta S_M$ est observé pour $\Delta H \leq 1 \text{ T}$ dans le cas de $\text{YbMn}_6\text{Sn}_{5,20}\text{In}_{0,80}$ et quel que soit ΔH pour $\text{YbMn}_6\text{Sn}_{5,00}\text{In}_{1,00}$.

L'amplitude du pic associé à la mise en ordre ferromagnétique de MgMn_6Ge_6 (figure V.9) est légèrement inférieure à celle de MgMn_6Sn_6 ou de PrMn_6Sn_6 , très probablement parce que le moment magnétique du manganèse est plus petit dans les germaniures. A plus basse température, la variation d'entropie magnétique de MgMn_6Ge_6 devient négative passe par un minimum, puis tend vers zéro. La température à laquelle $-\Delta S_M$ s'annule et la température du minimum sont d'autant plus basses que la variation de champ magnétique ΔH est importante.

Comme on vient de l'illustrer, la réponse magnétocalorique des matériaux peut être très diverse. Elle reflète l'évolution de leur structure magnétique et peut aider dans la détection et l'identification des transitions magnétiques.

Figure V.10 : Diagramme de phase partiel du système binaire Mn-Sn d'après [15].

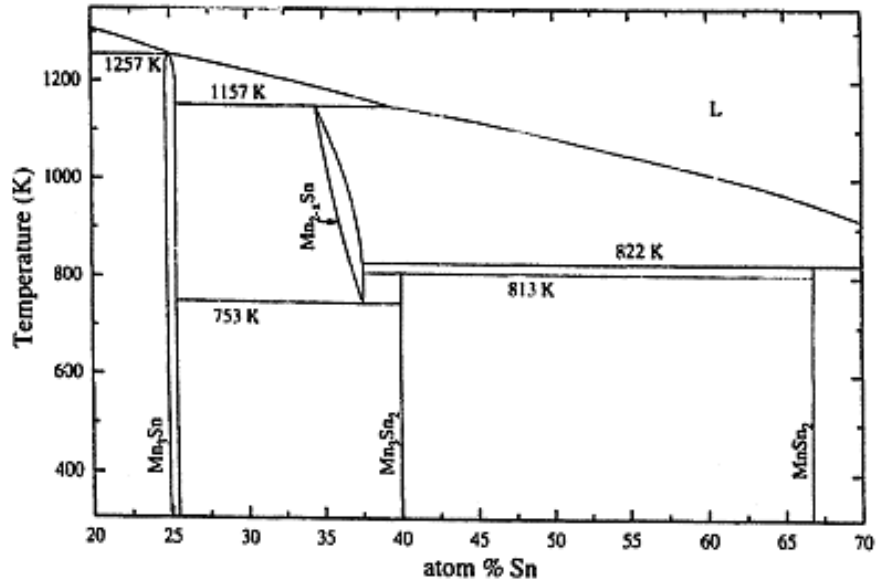


Figure V.11 : Structure type NiAs ($P6_3/mmc$). Figure V.12 : Structure type Ni₂In ($P6_3/mmc$).

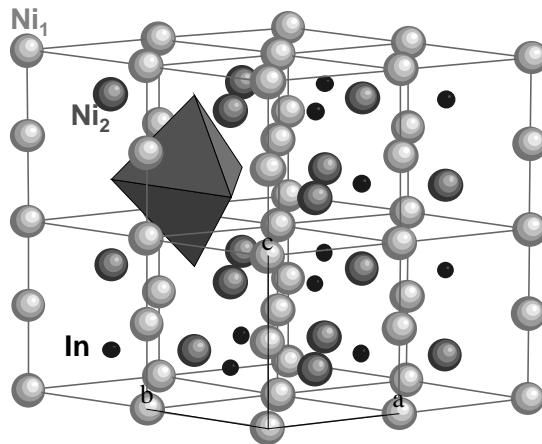
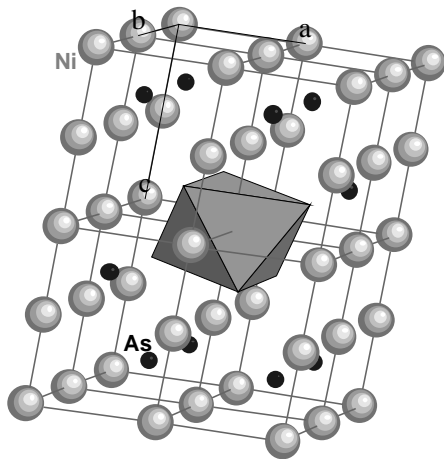


Tableau V.1 : Caractéristiques cristallographiques de Mn_{2-x}Sn (x = 1,80) d'après [15].

| Atome | position | x | y | z | Occup. |
|-----------------|----------|-----|-----|-----|--------|
| Mn ₁ | 2a | 0 | 0 | 0 | 1,00 |
| Mn ₂ | 2d | 1/3 | 2/3 | 3/4 | 0,64 |
| Sn | 2c | 1/3 | 2/3 | 1/4 | 0,94 |

$P6_3/mmc$; $a \approx 4,40 \text{ \AA}$; $c \approx 5,51 \text{ \AA}$

V.3 Etude des propriétés magnétiques et magnétocaloriques de Mn_3Sn_2

V.3.1 Données bibliographiques

Au cours de l'étude des phases RMn_6Sn_6 et $\text{RMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{X}'_x$ ($\text{X}' = \text{In}$ ou Ga) nous avons parfois signalé la présence du composé « Mn_3Sn_2 » en tant qu'impureté au sein des échantillons. Les travaux de Stange et al. [15] et Elding-Pontén et al. [16] montrent clairement qu'il existe dans le système binaire Mn-Sn deux phases distinctes au voisinage de la composition atomique 40 % Sn (figure V.10) : le composé stoechiométrique Mn_3Sn_2 , stable en dessous de 813 K, et la phase non stoechiométrique Mn_{2-x}Sn , plus riche en manganèse ($0,28 \leq x \leq 0,34$ à 813 K ; $0,18 \leq x \leq 0,23$ à 1073 K), qui se forme à température plus élevée.

La maille de Mn_{2-x}Sn ($P6_3/mmc$) est intermédiaire des mailles types NiAs et Ni_2In (figures V.11 et V.12) [17]. Le type NiAs se décrit comme un empilement hexagonal compact d'atomes de métalloïde dont les sites octaédriques sont complètement occupés par les atomes du métal de transition. Les bipyramides trigonales, complètement vides dans NiAs et complètement pleines dans Ni_2In , sont partiellement occupées par les atomes de métal de transition dans Mn_{2-x}Sn . Des surstructures, dues à une mise en ordre des lacunes, ont été détectées par diffraction électronique [16]. Les paramètres cristallins relatifs à Mn_{2-x}Sn sont rassemblés dans le tableau V.1. Dans la littérature cette phase est aussi notée Mn_2Sn , Mn_5Sn_3 , Mn_7Sn_4 , $\text{Mn}_{1,77}\text{Sn}$ ou encore $\text{Mn}_{1,74}\text{Sn}$ [17-21].

Le composé Mn_3Sn_2 isotype de Ni_3Sn_2 ($Pnma$) est assez mal connu. Il n'est d'ailleurs pas répertorié dans le Pearson's Handbook [17] bien qu'il ait été signalé pour la première fois dès 1978 par B. Malaman [22]. Les positions atomiques et les paramètres de maille de Mn_3Sn_2 sont donnés dans le tableau V.2. La maille orthorhombique de Mn_3Sn_2 ($Pnma$, figure V.13) peut être vue comme une surstructure ordonnée du type Ni_2In lacunaire (figure V.14). Elle se décrit à partir de la maille orthohexagonale ($Pbnm$) de ce dernier affectée d'une distorsion orthorhombique de $\sim 1,6\%$: $a_{\text{Mn}_3\text{Sn}_2} \approx b_{\text{ortho}} = \sqrt{3} a_{\text{hex}}$; $b_{\text{Mn}_3\text{Sn}_2} = c_{\text{ortho}} = c_{\text{hex}}$; $c_{\text{Mn}_3\text{Sn}_2} \approx a_{\text{ortho}} = 2a_{\text{hex}}$.

Figure V.13 : Structure de Mn_3Sn_2 (Type Ni_3Sn_2 , $Pnma$).

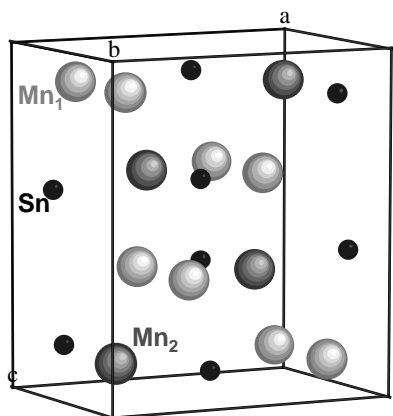


Figure V.14 : Relations structurales entre les formes haute et basse température (A : origine sur les atomes d'étain ; B : maille en $Pnma$).

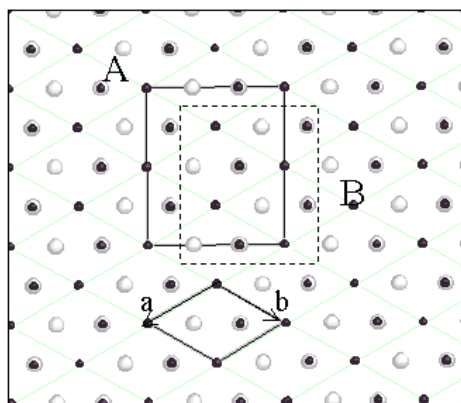


Figure V.15 : Diffractogramme X ($Cu K\alpha$) du composé Mn_3Sn_2 .

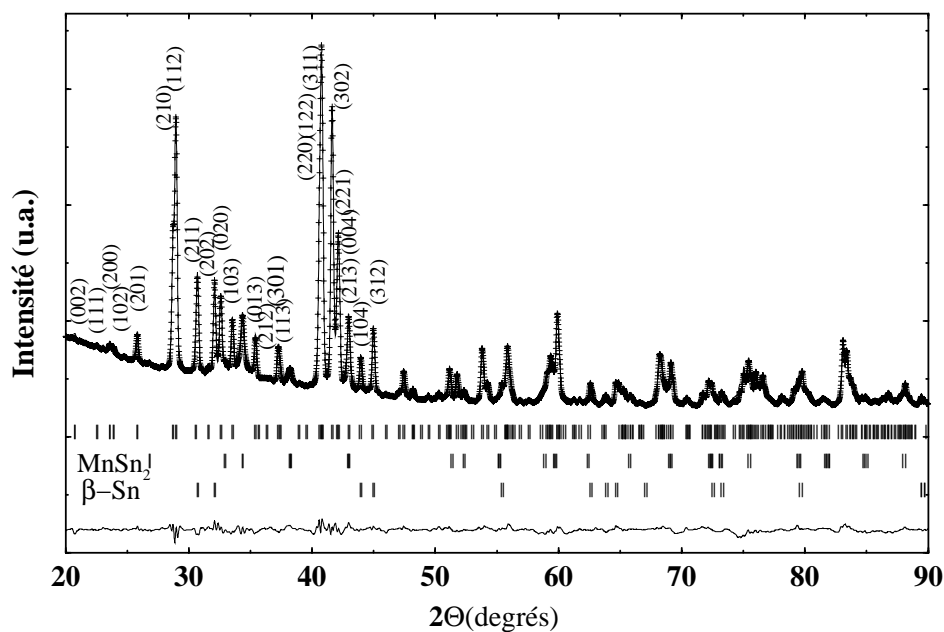


Tableau V.1 : Résultats de l'affinement du diffractogramme X de Mn_3Sn_2 .

| Atome | position | x | y | z | $B(\text{Å}^2)$. |
|-----------------|----------|-----------|-----------|-----------|-------------------|
| Mn ₁ | 8d | 0,2244(3) | 0,0019(7) | 0,1208(6) | 1,16(5) |
| Mn ₂ | 4c | 0,9132(5) | 1/4 | 0,1219(6) | 1,02(7) |
| Sn ₁ | 4c | 0,6015(2) | 1/4 | 0,6429(3) | 1,40(5) |
| Sn ₂ | 4c | 0,5585(2) | 1/4 | 0,0909(2) | 1,26(5) |

$Pnma$; $a = 7,553(1) \text{ \AA}$; $b = 5,502(1) \text{ \AA}$; $c = 8,582 \text{ \AA}$
 $R_B = 8,2 \%$; $R_p = 12,6 \%$; $R_{wp} = 8,89 \%$; $R_e = 7,78 \%$

La phase haute température $Mn_{2-x}Sn$ est signalée comme étant ferrimagnétique avec une température de Curie comprise en 220 K et 260 K et un moment magnétique moyen de 0,9 à $1,2 \mu_B/Mn$. [18, 19] qui résulterait, selon une étude par diffraction des neutrons assez ancienne [19], du couplage antiparallèle entre les moment magnétiques des atomes de Mn des sites octaédriques de $\sim 0,8 \mu_B/Mn$ et ceux des atomes de Mn des sites bipyramidaux d'amplitude $\sim 3,2 \mu_B/Mn$. Les propriétés magnétocaloriques sont connues au travers de l'étude récente de la solution solide $Mn_5Sn_{3-x}Ga_x$ [21]. D'après cette étude, la température de Curie T_C et le moment magnétique moyen m_{Mn} augmentent avec x : $T_C = 236$ K et $m_{Mn} \sim 1,3 \mu_B$ pour $x = 0,1$; $T_C = 282$ K et $m_{Mn} \sim 1,3 \mu_B$ pour $x = 1,5$. La variation d'entropie magnétique ΔS_M augmente aussi avec x , mais l'amplitude maximale de l'effet magnétocalorique reste modérée. Pour $\Delta H = 5$ T, elle est de $\Delta S_M \sim 18,5 \text{ mJ/cm}^3 \cdot \text{K}$ ($\sim 2,5 \text{ J/kg} \cdot \text{K}$) pour $x = 0,1$ et de $\Delta S_M \sim 22,2 \text{ mJ/cm}^3 \cdot \text{K}$ ($\sim 3,0 \text{ J/kg} \cdot \text{K}$) pour $x = 1,5$.

Les propriétés magnétiques et magnétocaloriques de la phase stoechiométrique basse température ne sont pas encore connues. Nous les étudions ci-dessous.

V.3.2 Synthèse et diffraction des rayons X

Le composé Mn_3Sn_2 que nous avons étudié a été synthétisé en ampoule de silice (protocole A). Le mélange stoechiométrique a subi un premier traitement thermique de trois jours à 500°C . Une fois réduit en poudre puis pastillé, l'échantillon a été recuit pendant deux semaines à 450°C , avec un broyage intermédiaire, puis trempé à l'eau.

L'affinement Rietveld du cliché de diffraction X (figure V.15) montre clairement que le composé est isotype de Ni_3Sn_2 ($Pnma$). Les paramètres cristallins affinés, rassemblés dans le tableau V.2, sont en excellent accord avec ceux précédemment publiés [15, 16]. Ils conduisent à une masse volumique cristallographique de $7,5 \text{ g/cm}^3$. Comme c'est également le cas pour les échantillons de la littérature [15,16], notre échantillon contient les impuretés $MnSn_2$ (~ 4 % en masse) et $Sn-\beta$ (~ 6 % en masse) en faible quantité.

Figure V.16 : Evolution thermique de (a) l'aimantation de Mn_3Sn_2 sous différents champ appliqués et (b) de la partie réelle de la susceptibilité alternative pour des fréquences comprises entre 10 Hz et 10 kHz.

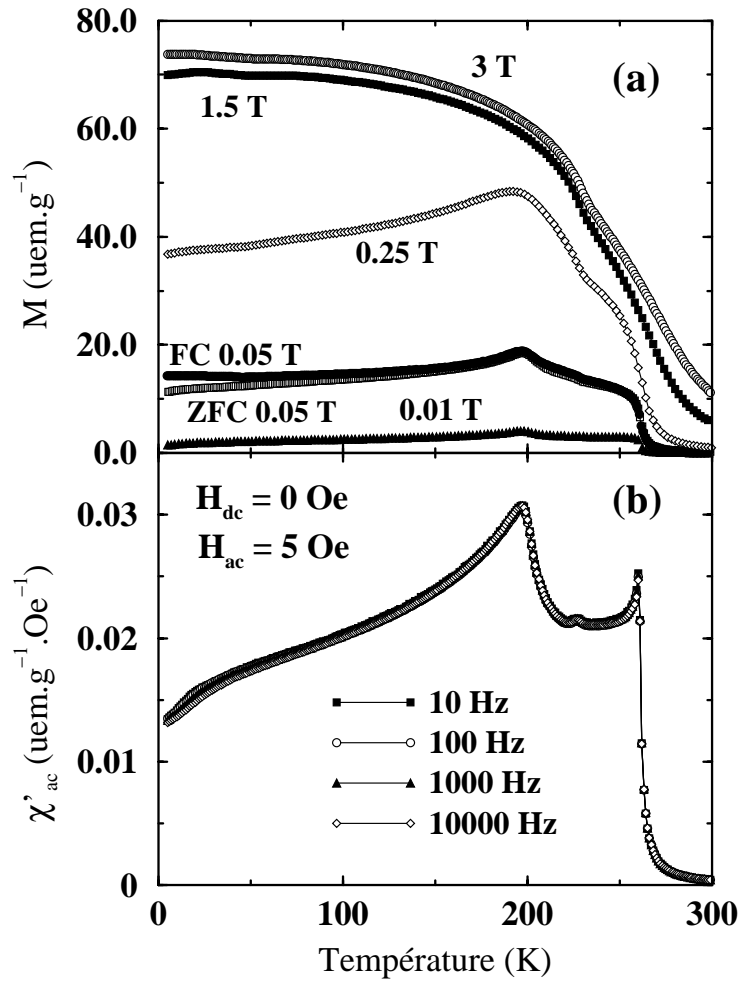
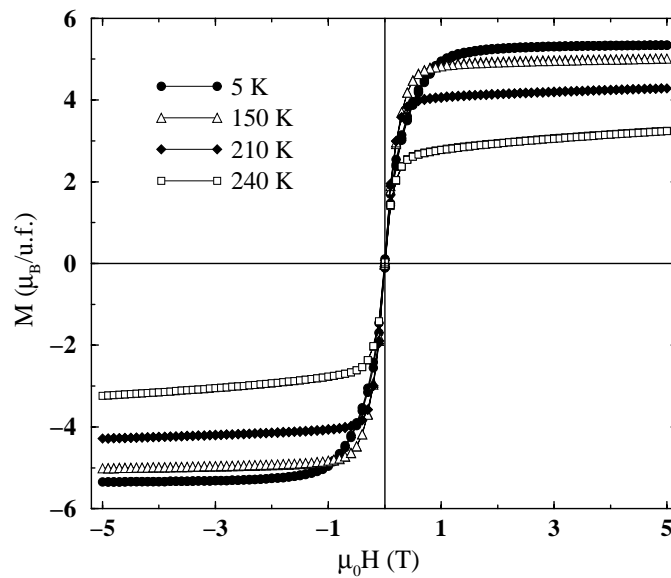


Figure V.17 : Cycles d'hystérésis de Mn_3Sn_2 à 240 K, 210 K, 150 K et 5 K.



V.3.3 Propriétés magnétiques

La variation thermique de l'aimantation de Mn_3Sn_2 entre 5 K et 300 K sous différents champs appliqués ($\mu_0H = 0,01$ T ; 0,05 T ; 0,25 T ; 1,5 T et 3,0 T en ZFC et $\mu_0H = 0,05$ T en FC) est présentée sur la figure V.16-a. Celle de la partie réelle de la susceptibilité alternative χ'_{ac} ($\mu_0H_{dc} = 0$ T ; $\mu_0H_{ac} = 0,5$ mT) pour des fréquences comprises entre 10 Hz et 10 kHz est tracée sur la figure V.16-b.

Ces courbes indiquent que Mn_3Sn_2 subit deux transitions de nature ferromagnétique à $T_{C1} \sim 262$ K (paramagnétique – ferromagnétique 1) et $T_{C2} \sim 227$ K (ferromagnétique 1 – ferromagnétique 2). En outre, en dessous de $T_t \sim 197$ K, on observe une diminution continue de l'aimantation en champ faible et de la partie réelle de la susceptibilité alternative χ'_{ac} . L'absence d'hystérèse thermique sur les courbes FC enregistrées au refroidissement et en température croissante suggère que ces transitions sont du second ordre. Lorsque le champ appliqué augmente, les transitions ferromagnétiques s'élargissent et se décalent vers les hautes températures (à la vitesse de $\sim 1,5$ K/T et $\sim 1,0$ K/T pour, respectivement, T_{C1} et T_{C2}), alors que l'abaissement de l'aimantation en dessous de T_t n'est plus observé.

Remarque : Pendant ce travail de thèse, H. Nishio et al. ont publié un article concernant « Les propriétés magnétiques de la modification basse température de Mn_7Sn_4 » [23]. L'échantillon a été obtenu après un recuit de cinq jours à 400°C de la forme haute température de Mn_7Sn_4 (i.e. $Mn_{2-x}Sn$ type Ni_2In). Ces auteurs indexent leur cliché X en considérant une maille orthorhombique huit fois plus grande que la maille type Ni_3Sn_2 . Cependant, un examen attentif du diffractogramme qu'ils publient montre qu'il peut être complètement indexé en considérant une maille type Ni_3Sn_2 et les impuretés MnO et Mn_3Sn . Les courbes magnétiques qu'ils présentent sont identiques aux nôtres, mais ces auteurs omettent de relever l'existence d'une seconde transition à T_{C2} , bien qu'elle soit clairement visible sur leurs courbes thermiques en champ faible. Enfin, Nishio et al. attribuent la diminution de l'aimantation en dessous de T_t à l'apparition d'un état de type spin-glass, notamment en raison de la petite hystérèse thermique entre les courbes FC et ZFC à basse température.

Nos résultats montrent clairement que ce type de comportement peut être écarté [24] puisque, d'une part, la partie réelle de susceptibilité alternative est indépendante de la fréquence du champ alternatif (figure V.16-b) et, d'autre part, nos cycles d'hystérésis (figure V.17) montrent que l'aimantation sature facilement et réversiblement (i.e. sans hystérèse).

Figure V.18 : Isothermes magnétiques de Mn_3Sn_2 entre 110 K et 320 K.

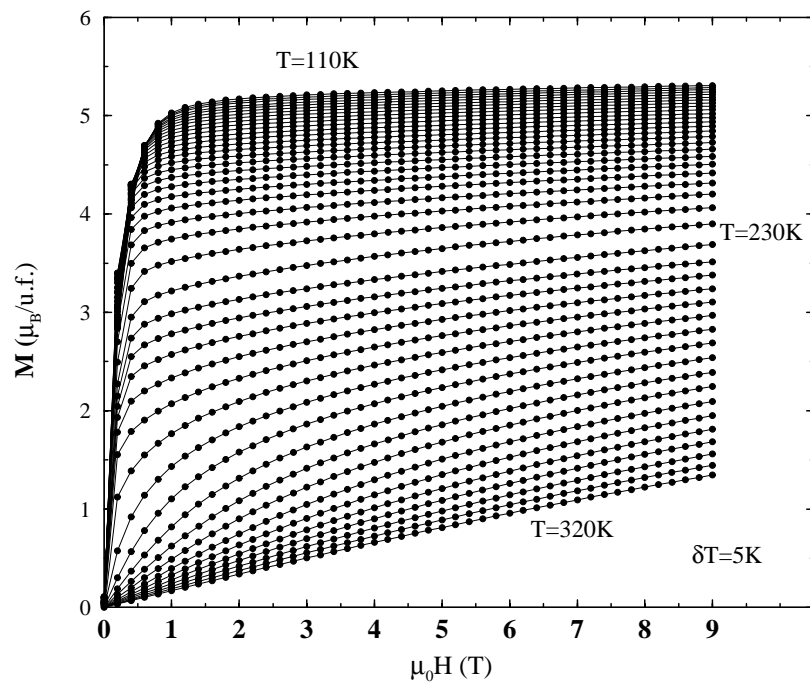
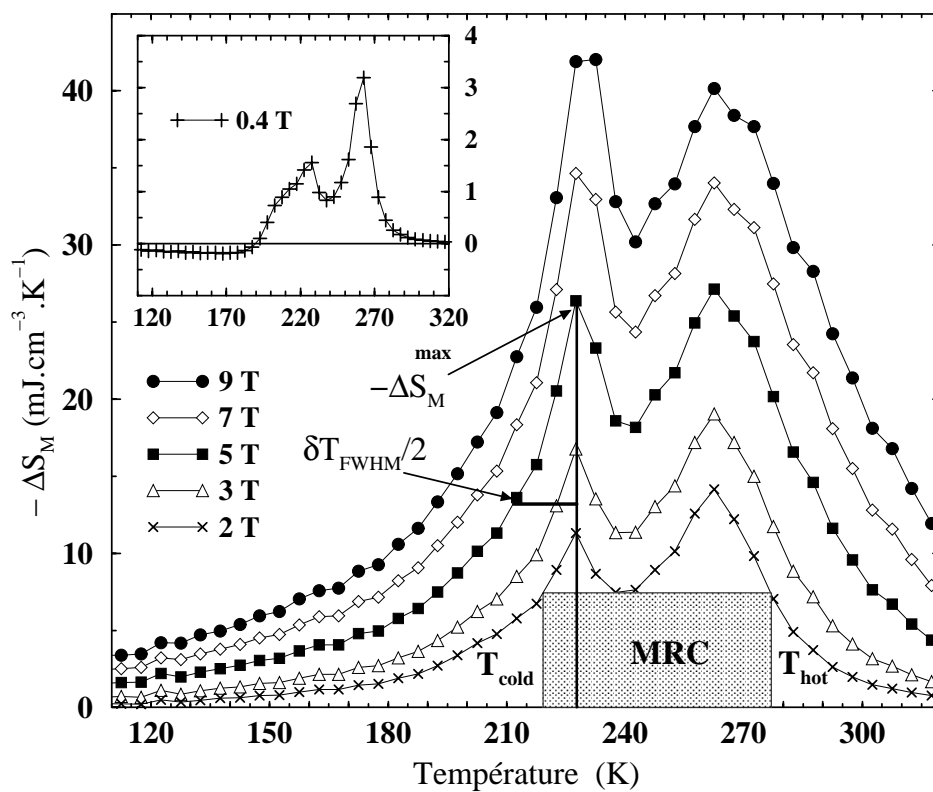


Figure V.19 : Evolution thermique de la variation d'entropie magnétique de Mn_3Sn_2 .



Nous attribuons la petite hystérèse thermique entre les courbes FC et ZFC (visible pour $\mu_0 H = 0,05$ T sur les courbes de la figure V.16-a.) au blocage des parois de domaine, phénomène fréquent même pour les composés magnétiquement doux [25]. La diminution de l'aimantation en dessous de T_t provient très probablement de l'apparition d'une composante antiferromagnétique qui peut aisément être contrebalancée par des champs appliqués supérieurs à $\sim 0,5$ T.

L'aimantation maximale, mesurée à 5 K sous 9 T, de $\sim 5,4 \mu_B/\text{u.f.}$ donne un moment moyen par atome de manganèse de $\sim 1,8 \mu_B$. Cette valeur est sensiblement supérieure aux 0,9 à $1,2 \mu_B/\text{Mn}$ signalés pour la phase Mn_{2-x}Sn [18, 19] et ne peut pas être expliquée en transposant directement les résultats de l'étude par diffraction des neutrons de ce dernier [19]. En effet, dans Mn_{2-x}Sn l'aimantation serait parallèle aux grands moments magnétiques ($\sim 3,2 \mu_B/\text{Mn}$) des atomes de manganèse des sites bipyramidaux et antiparallèle à ceux, plus petits ($\sim 0,9 \mu_B/\text{Mn}$) portés par les atomes de manganèse des sites octaédriques. Les sites bipyramidaux étant moins peuplés dans Mn_3Sn_2 que dans Mn_{2-x}Sn , Mn_3Sn_2 devrait présenter une aimantation plus faible, l'inverse de ce qui est observé.

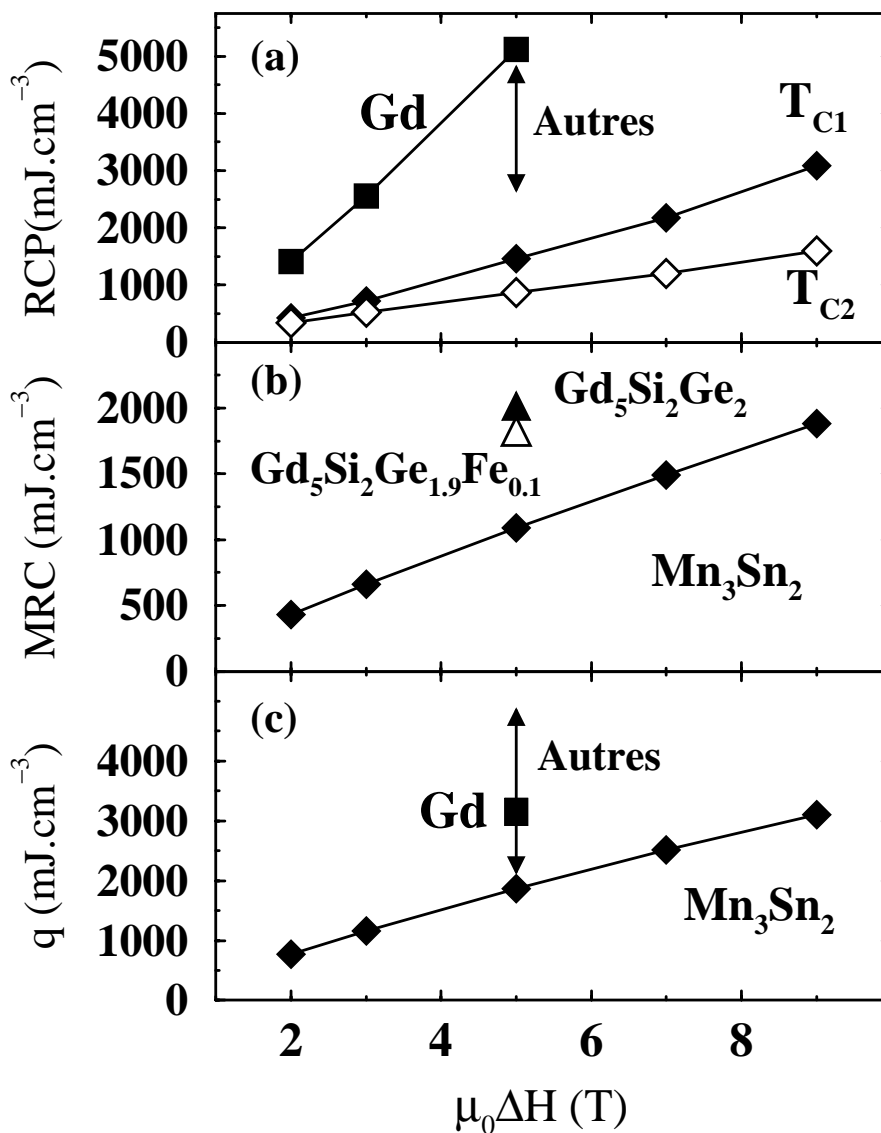
Seule une étude par diffraction des neutrons – dont la réalisation est imminente – permettra de déterminer la nature exacte des états ferromagnétique 1 et ferromagnétique 2 (ainsi que l'évolution de ce dernier en dessous de T_t). Ils correspondent très probablement à des arrangements ferro- ou ferrimagnétiques (cantés ou non); l'arrangement ferromagnétique 2 ayant une aimantation légèrement plus élevée.

V.3.4 Propriétés magnétocaloriques

L'évolution thermique de la variation d'entropie magnétique ΔS_M de Mn_3Sn_2 a été calculée à partir des isothermes magnétiques enregistrées entre 100 K et 320 K (figure V.18). La courbe $-\Delta S_M(T)$ est représentée sur la figure V.19 pour différentes valeurs de variation de champ ΔH .

Pour $\Delta H > 0,5$ T, la courbe $-\Delta S_M(T)$ présente deux pics d'amplitude voisine centrés autour de T_{C1} et T_{C2} alors qu'aucune anomalie n'est visible à T_t . En revanche, pour de plus petites valeurs de ΔH (insert de la figure V.19), $-\Delta S_M$ devient faiblement négative en dessous de T_t , en bon accord avec l'existence de faibles interactions antiferromagnétiques en dessous de cette température.

Figure V.20 : Evolution en fonction de la variation de champ magnétique ΔH (a) du «pouvoir de refroidissement relatif» (RCP) des pics $-\Delta S_M$ haute et basse température, (b) de la «capacité de réfrigération maximale» (MRC) et (c) de la « capacité de refroidissement » q pour $T_1 = 200$ K et $T_2 = 300$ K. A chaque fois, les données concernant Mn_3Sn_2 (losanges) sont comparées à celles disponibles dans la littérature pour le gadolinium (carrés) et pour les autres matériaux magnéto­réfrigérants performants connus à ce jour et fonctionnant au voisinage de la température ambiante (triangles ou flèches). Les données sont issues des références [6, 12, 26, 28]. Il faut noter que les « capacités de refroidissement » q sur le panel (c) ont été calculées pour $T_C = \pm 25$ K (cf. la figure 13 de la référence [12]).



Les deux maxima à T_{C1} et T_{C2} voient leur amplitude augmenter lorsque ΔH augmente, et ce d'une manière plus prononcée pour le pic à T_{C2} . Leur amplitude ($\sim 27 \text{ mJ/cm}^3 \cdot \text{K}$ pour $\Delta H = 5 \text{ T}$) est environ un tiers de celle du gadolinium ($81,4 \text{ mJ/cm}^3 \cdot \text{K}$) est environ 10 à 50 % de celle des matériaux à effet magnéto-calorique géant comme $\text{Gd}_5\text{Si}_{4-x}\text{Ge}_x$ ($55 - 298 \text{ mJ/cm}^3 \cdot \text{K}$) [26], $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ ($180 - 205 \text{ mJ/cm}^3 \cdot \text{K}$) [6, 11] ou $\text{MnFeP}_{1-x}\text{As}_x$ ($105 - 225 \text{ mJ/cm}^3 \cdot \text{K}$) [6, 8].

V.3.5 Mn_3Sn_2 : un matériau à bas coût pour la réfrigération magnétique

Comme nous l'avons signalé (cf. V.1.5), la capacité de réfrigération (RC) est un paramètre plus pertinent que l'amplitude maximale de $-\Delta S_M$ pour évaluer l'intérêt technologique d'un matériau magnéto-réfrigérant. Différentes méthodes ont été proposées pour le calcul de la capacité de réfrigération. L'intégration, entre T_1 et T_2 , de l'aire sous la courbe -

$\Delta S_M(T)$ donne la «capacité de refroidissement» q : $q = -\int_{T_1}^{T_2} \Delta S_M(T) dT$ [12, 26]. Le « pouvoir

de refroidissement relatif » (RCP) est donné par le produit entre la valeur maximale de $-\Delta S_M$ et la largeur à mi-hauteur du pic δT_{FWHM} : $RCP = -\Delta S_M^{\max} \times \delta T_{FWHM}$ [26]. La troisième méthode a été introduite par Wood et Potter [27]. Ces auteurs définissent la capacité de réfrigération pour un cycle réversible entre la température chaude T_{hot} et la température froide T_{cold} comme $RC = -\Delta S_M \Delta T_{\text{cycle}}$, où $-\Delta S_M$ est la variation d'entropie magnétique aux extrémités chaude (T_{hot}) et froide (T_{cold}) du cycle, qui doivent être égales à cause du deuxième principe de la thermodynamique, et $\Delta T_{\text{cycle}} = T_{\text{hot}} - T_{\text{cold}}$. La « capacité de réfrigération maximale » (MRC) est atteinte quand le produit $-\Delta S_M \Delta T_{\text{cycle}}$ est maximisé, ce qui définit les températures chaude et froide pour lesquelles le matériau est le plus efficace.

Dans un premier temps, nous avons évalué le « pouvoir de refroidissement relatif » (RCP) de chacun des deux pics de la variation d'entropie magnétique de Mn_3Sn_2 . Comme ces deux pics se chevauchent, nous avons estimé δT_{FWHM} à partir de la partie haute température du pic à T_{C1} et la partie basse température du pic à T_{C2} (figure V.19). Lors de l'augmentation de ΔH , la largeur du pic à T_{C1} croît de manière plus importante que celle du pic à T_{C2} ($\sim 7 \text{ K/T}$ contre $\sim 1 \text{ K/T}$). En conséquence, la RCP du pic haute température est plus grande que celle du pic à T_{C2} . Elle atteint (figure V.20-a), respectivement, $\sim 30\text{-}50 \%$ et $15\text{-}30 \%$ de celle des meilleurs matériaux magnéto-réfrigérants travaillant au voisinage de la température ambiante [6, 12, 26, 28].

Figure V.21 : Diffractogrammes X (Cu K α) des échantillons Mn₃Sn_{1,9}Ga_{0,1} et Mn₃Sn_{1,5}Ga_{0,5}.

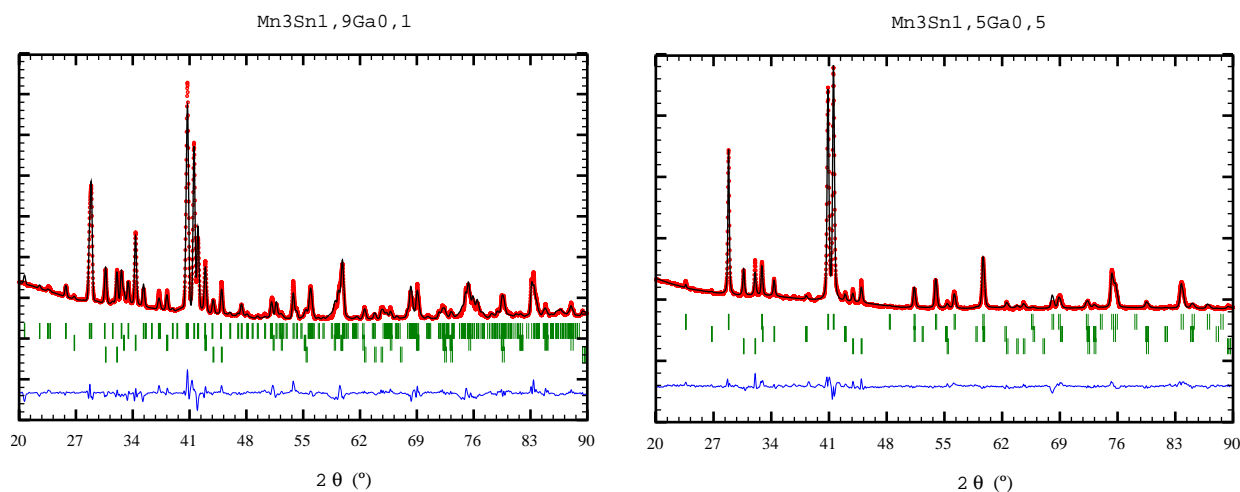


Tableau V.3 : Résultats de l'affinement des diffractogrammes X de Mn₃Sn_{2-x}Ga_x (x = 0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,4 et 0,5). HT = type Ni₂In ; BT = type Ni₃Sn₂.

| Composition | Type | proportion | a (Å) | b (Å) | c (Å) |
|---|------|------------|----------|----------|----------|
| Mn ₃ Sn _{1,9} Ga _{0,1} | BT | 100 % | 7,556(1) | 5,493(1) | 8,596(1) |
| | HT | 0 % | - | - | - |
| Mn ₃ Sn _{1,8} Ga _{0,2} | BT | 38 % | 7,554(1) | 5,494(1) | 8,594(1) |
| | HT | 62 % | 4,353(1) | 4,353(1) | 5,474(1) |
| Mn ₃ Sn _{1,7} Ga _{0,3} | BT | 16 % | 7,567(1) | 5,483(1) | 8,599(1) |
| | HT | 84 % | 4,351(1) | 4,351(1) | 5,467(1) |
| Mn ₃ Sn _{1,6} Ga _{0,4} | BT | 0 % | - | - | - |
| | HT | 100 % | 4,349(1) | 4,349(1) | 5,455(1) |
| Mn ₃ Sn _{1,5} Ga _{0,5} | BT | 0 % | - | - | - |
| | HT | 100 % | 4,346(1) | 4,346(1) | 5,450(1) |

L'existence de deux maxima d'entropie magnétique au sein d'une seule et même phase est un phénomène plutôt rare, en particulier dans cette gamme de température [6,12, 29]. Cela peut être réalisé avec des matériaux hybrides (composites) impliquant deux phases ayant des températures de transition différentes. Ce qui permet d'augmenter l'intervalle de température et d'engendrer une réponse $-\Delta S_M$ approximativement constante [6, 30], une caractéristique bénéfique à l'efficacité des cycles d'Ericsson [6, 31]. Pour estimer la capacité de réfrigération totale de Mn_3Sn_2 , nous avons appliqué la méthode de Wood et Potter [27] et avons également calculé la capacité de refroidissement q entre $T_1 = 200$ K et $T_2 = 300$ K. La « capacité de réfrigération maximale » (MRC) est obtenue pour $T_{cold} \sim 220$ K et $T_{hot} \sim 280$ K. Elle est représentée pour $\Delta H = 2$ T par l'aire hachurée sur la figure V.19. Comme le montrent les figures V.20-b et V.20-c, les deux méthodes conduisent à des capacités de réfrigération qui atteignent, au moins, ~ 40 à 50 % de celle des meilleurs matériaux magnéto-réfrigérants fonctionnant au voisinage de l'ambiante (Gd , $Gd_5Si_{4-x}Ge_x$, $MnAs_{1-x}Sb_x$ et $MnFeP_{1-x}As_x$). Cependant, contrairement à Mn_3Sn_2 , la plupart d'entre eux subissent des transitions du premier ordre, probablement gênantes pour des applications dans des réfrigérateurs à cycle rapide en raison des pertes par hystérèse et de la cinétique lente qui les caractérisent, et sont constitués d'éléments coûteux (Gd , Ge) ou toxiques (As , P , Sb). En dépit d'une procédure de synthèse un peu longue - mais qu'il doit être possible de raccourcir – et d'une zone de travail un peu inférieure à la température ambiante, Mn_3Sn_2 est indéniablement un matériau prometteur pour la réfrigération magnétique.

V.4 La solution solide $Mn_3Sn_{2-x}Ga_x$ ($0,1 \leq x \leq 0,5$)

Afin de commencer à examiner l'effet des diverses substitutions sur les propriétés magnéto-caloriques nous avons préparé cinq échantillons $Mn_3Sn_{2-x}Ga_x$ ($x = 0,1 ; 0,2 ; 0,3, 0,4$ et $0,5$) en utilisant des conditions de synthèse identiques à celles employées pour Mn_3Sn_2 ($T_{recuit} = 450^\circ C$).

L'analyse des diagrammes de diffraction X (figure V.21) révèle une évolution structurale avec la teneur en gallium :

- $Mn_3Sn_{1,9}Ga_{0,1}$ est isotype de Ni_3Sn_2 .
- Les échantillons $Mn_3Sn_{1,8}Ga_{0,2}$ et $Mn_3Sn_{1,7}Ga_{0,3}$ contiennent les deux variétés cristallines (type Ni_3Sn_2 et Ni_2In lacunaire), avec une proportion de forme basse

Figure V.22 : Evolution thermique de la variation d'entropie magnétique de $\text{Mn}_3\text{Sn}_{2-x}\text{Ga}_x$ ($x = 0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,4$ et $0,5$).

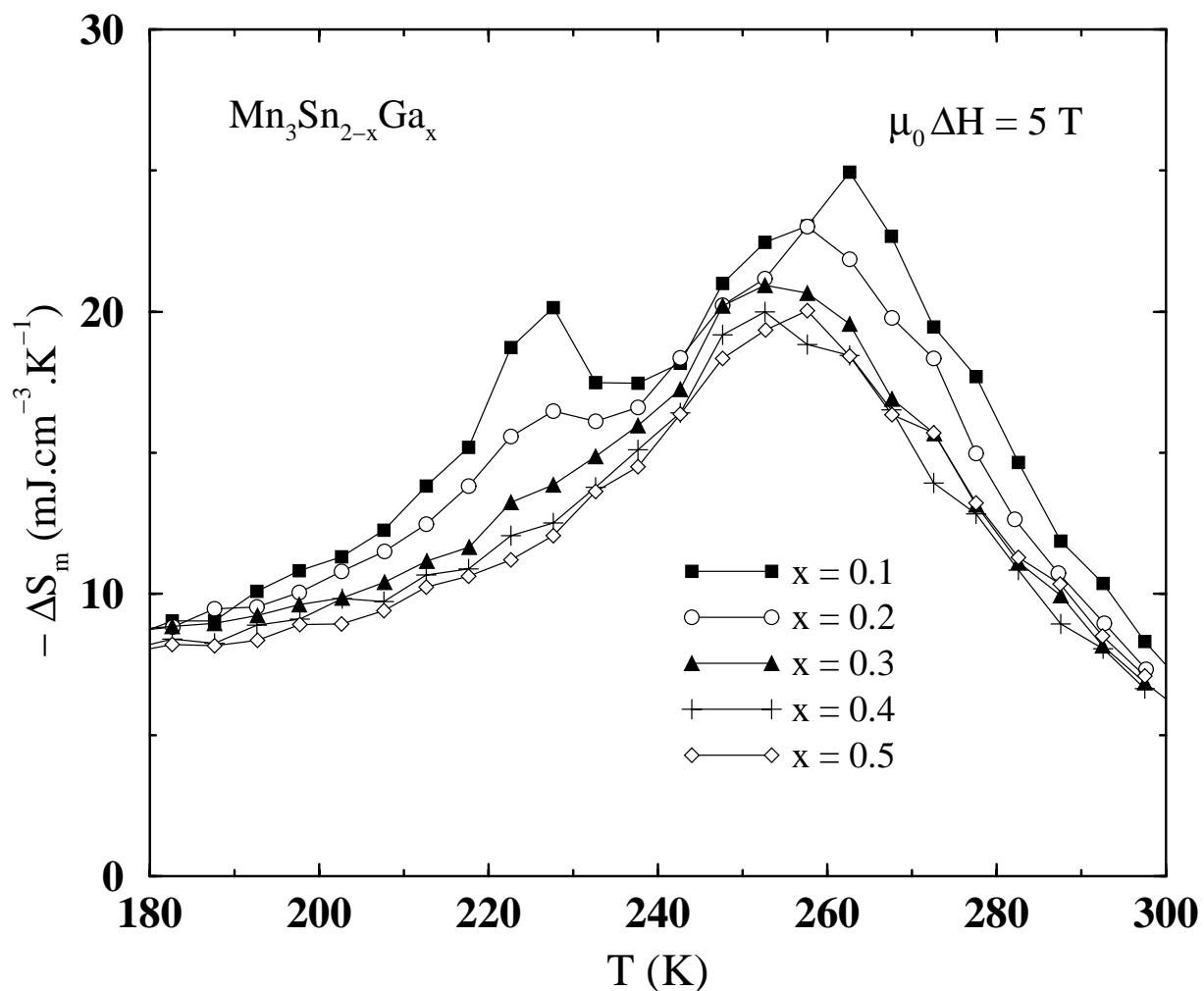


Tableau V.3 : « Capacité de refroidissement » q ($T_1 = 195 \text{ K}$, $T_2 = 295 \text{ K}$) de $\text{Mn}_3\text{Sn}_{2-x}\text{Ga}_x$ ($x = 0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,4$ et $0,5$) pour une variation de champ magnétique $\Delta H = 5 \text{ T}$.

| Composition | q (mJ/cm^3) |
|---|---------------------------------|
| $\text{Mn}_3\text{Sn}_{1,9}\text{Ga}_{0,1}$ | 1708 |
| $\text{Mn}_3\text{Sn}_{1,8}\text{Ga}_{0,2}$ | 1558 |
| $\text{Mn}_3\text{Sn}_{1,7}\text{Ga}_{0,3}$ | 1412 |
| $\text{Mn}_3\text{Sn}_{1,6}\text{Ga}_{0,4}$ | 1330 |
| $\text{Mn}_3\text{Sn}_{1,5}\text{Ga}_{0,5}$ | 1330 |

température (type Ni_3Sn_2) d'autant plus faible que la teneur en gallium est élevée (tableau V.3)

- Seul le type Ni_2In lacunaire est observé pour $x = 0,4$ et $x = 0,5$.

Ce résultat peut s'interpréter de deux manières. Soit les domaines de stabilité des formes haute et basse température évoluent avec la concentration en gallium et la température de recuit utilisée ($T_{\text{recuit}} = 450^\circ\text{C}$) est trop élevée pour obtenir la variété type Ni_3Sn_2 , soit le remplacement des atomes d'étain par les atomes de gallium nettement plus petits ne permet pas de préserver la déformation orthorhombique caractéristique de la variété basse température.

Cette évolution structurale se manifeste sur les courbes $-\Delta S_M(T)$ de ces échantillons (figure V.22). Pour $x = 0,1$ on retrouve la structure à deux pics de Mn_3Sn_2 , avec cependant des maxima de plus faible amplitude en particulier pour le pic basse température. Ce pic s'estompe nettement pour $x = 0,2$ et est pratiquement indiscernable pour $x = 0,3$. Enfin, comme dans le cas du binaire Mn_{2-x}Sn , seul le pic haute température est observé pour $x = 0,4$ et $x = 0,5$. En conséquence « la capacité de refroidissement » q (calculée entre $T_1 = 195\text{ K}$ et $T_2 = 295\text{ K}$) chute nettement avec la teneur en gallium (tableau V.4).

Cette partie de l'étude souligne à nouveau le caractère déterminant de la structure cristalline. Seuls les composés isotypes de Ni_3Sn_2 présentent la transition à T_{C2} et donc le deuxième maximum dans l'évolution thermique de $-\Delta S_M$ qui confère à ces matériaux des propriétés magnétocaloriques intéressantes pour d'éventuelles applications. Il faudra recommencer l'étude de la solution solide $\text{Mn}_3\text{Sn}_{2-x}\text{Ga}_x$ en effectuant les recuits à plus basse température. Il faudra également tester d'autres substituants (ex : Ge, In, Fe ..) afin d'essayer de modifier la zone de travail, la forme voire l'amplitude de la réponse magnétocalorique, ce qui devrait renforcer l'intérêt technologique de Mn_3Sn_2 et ses descendants.

V.5 La nouvelle phase $\text{Mn}_4\text{Ga}_2\text{Sn}$

Au cours de nos tentatives de cristallisation de composés $\text{RMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{Ga}_x$ nous avons isolé un petit cristal d'une nouvelle phase que nous avons décidé d'étudier car elle manifeste des propriétés ferromagnétiques dès l'ambiante.

Figure V.23 : Diagramme de diffraction X (Cu K α) de Mn₄Ga₂Sn.

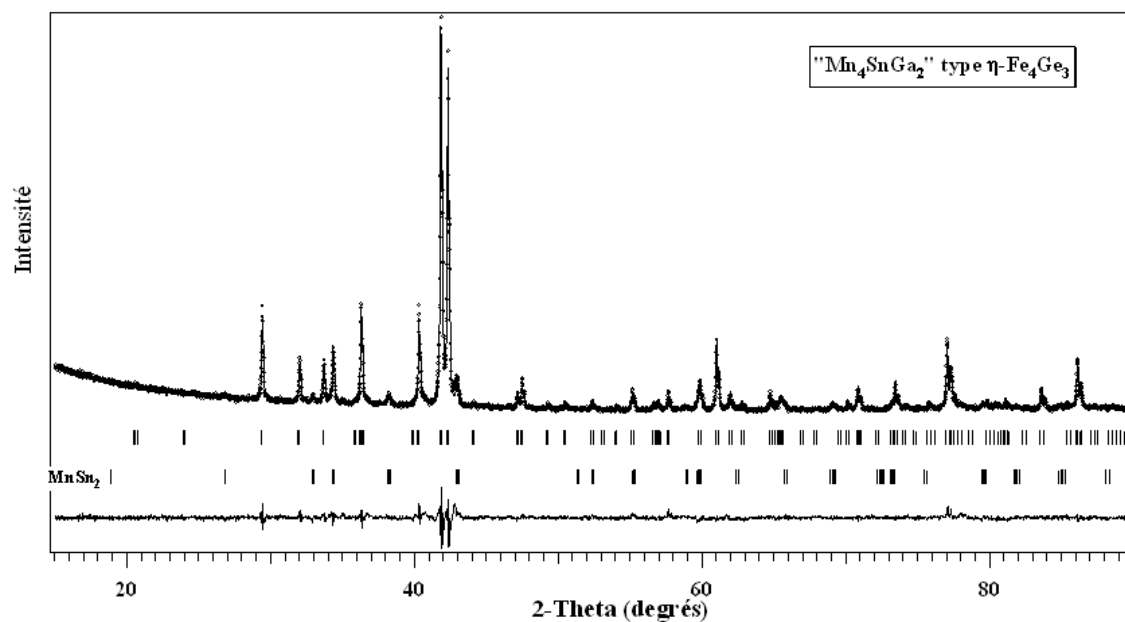


Tableau V.5 : Conditions d'enregistrement des données et d'affinement de la structure du composé Mn₄Ga₂Sn₁

| | | | |
|--|------------------------------|--|------|
| diamètre moyen (μm) | 50 | Limite en 2θ (°) | 1-28 |
| système cristallin | hexagonal | Coeff. d'abs. Linéaire μ (cm ⁻¹) | 306 |
| groupe d'espace | P6 ₃ /mmc (n°194) | Nombre d'intensités : | |
| a (Å) | 8,537(1) | • Enregistrées | 519 |
| c (Å) | 5,316(1) | • Uniques et non nulles | 170 |
| V (Å ³) | 335,5(5) | • conservées [σ(I)/I < 0.3] | 163 |
| masse volumique calc. (g/cm ³) | 6,4 | Nombre de paramètres | 10 |
| radiation | MoK α | R _{final} (%) | 6,8 |

Tableau V.6 : Positions atomiques dans la maille type Ni₂In et dans la maille « quadruple » de Mn₄Ga₂Sn.

| Type Ni ₂ In (a = b ; c) | | | | | Maille « quadruple » (a' = 2a ; b' = 2b ; c) | | | | |
|-------------------------------------|----------|-----|-----|-----|--|----------|--------------|--------------|-----|
| Atome | Position | x | y | z | Atome | Position | x' | y' | z' |
| 2T <i>octa.</i> | 2a | 0 | 0 | 0 | Mn | 2a | 0 | 0 | 0 |
| | | | | | Mn | 6g | 1/2 | 0 | 0 |
| 2T <i>prisme</i> | 2d | 2/3 | 1/3 | 1/4 | Mn | 2d | 2/3 | 1/3 | 1/4 |
| | | | | | Mn | 6h | ~1/6 0,84 | ~2/6 0,68 | 1/4 |
| 2X | 2c | 2/3 | 1/3 | 3/4 | Ga(Sn) | 2c | 2/3 | 1/3 | 3/4 |
| | | | | | Ga(Sn) | 6h | ~1/6 | ~2/6 | 3/4 |
| R=0,25 | | | | | | | | | |

V.5.1 Cristallochimie

L'étude a porté sur un éclat monocristallin de très petite taille ($\phi \sim 50$ microns) afin de limiter les problèmes d'absorption. La composition, déduite d'une analyse à la microsonde électronique du gros cristal initial, est en atome pour cent :

$$\text{Mn} = 55,9\% ; \text{Ga} = 29,8\% \text{ et } \text{Sn} = 14,3\%.$$

A partir de la formule chimique $\text{Mn}_x\text{Ga}_y\text{Sn}_z$, on peut écrire :

$$\frac{x}{x+y+z} = 0,559 ; \frac{y}{x+y+z} = 0,298 ; \frac{z}{x+y+z} = 0,143$$

Ce système admet une infinité de solutions avec $y \approx 0,532 x$ et $z \approx 0,255 x$. Une formule du type $\text{Mn}_{-4}\text{Ga}_{-2}\text{Sn}_{-1}$ peut ainsi être retenue pour ce cristal.

Détermination structurale

$\text{Mn}_4\text{Ga}_2\text{Sn}$ cristallise dans le système hexagonal avec les caractéristiques suivantes :
 $a = b = 8,537(1) \text{ \AA}$; $c = 5,316(1) \text{ \AA}$; groupe d'espace : $P6_3/mmc$. Ces résultats mettent en évidence une isotopie avec la phase $\eta\text{-Fe}_4\text{Ge}_3$. Ce type structural est une surstructure du type Ni_2In décrit précédemment par doublement du paramètre a . L'examen du diffractogramme X d'un échantillon polycristallin (préparé en utilisant le protocole A par recuit à 550°C), affiné en ce sens, confirme cette hypothèse (figure V.23).

Les conditions d'enregistrement et d'affinement de la structure sur monocristal sont données dans le tableau V.5. Dans la structure type Ni_2In ($P6_3/mmc$), il y a quatre atomes de métal et deux atomes de métalloïde par maille i.e. " T_4X_2 " (tableau V.6 et figure V.24). Nous avons transposé les coordonnées de ces atomes dans la maille quatre fois plus grande de notre cristal i.e. " T_{16}X_8 ". Un affinement avec facteur d'agitation thermique général et isotrope (*dans l'hypothèse " $\text{Mn}_{16}\text{Ga}_8$ "*) conduit à $R = 0,25$, confirmant l'hypothèse de départ (Tableau A).

Afin de préciser la distribution des atomes de manganèse, de gallium et d'étain sur les différents sites, nous avons affiné les coefficients de pondération m_j . Cinq cycles d'affinement conduisent à $R = 0.072$ pour la répartition suivante :

| Atome | Position | x' | y' | z' | m_j |
|-------|----------|-----------|-----------|-----|-------|
| Mn 2a | 2a | 0 | 0 | 0 | 0,10 |
| Mn 6g | 6g | 1/2 | 0 | 0 | 0,25 |
| Mn 2d | 2d | 2/3 | 1/3 | 1/4 | 0,00 |
| Mn 6h | 6h | 0,1565(4) | 0,3130(4) | 1/4 | 0,21 |
| Ga 2c | 2c | 2/3 | 1/3 | 3/4 | 0,10 |
| Ga 6h | 6h | 0,1982(3) | 0,3964(3) | 3/4 | 0,26 |

Tableau V.7 : Résultats de l'affinement rayons X effectué sur le monocristal de Mn_4Ga_2Sn .

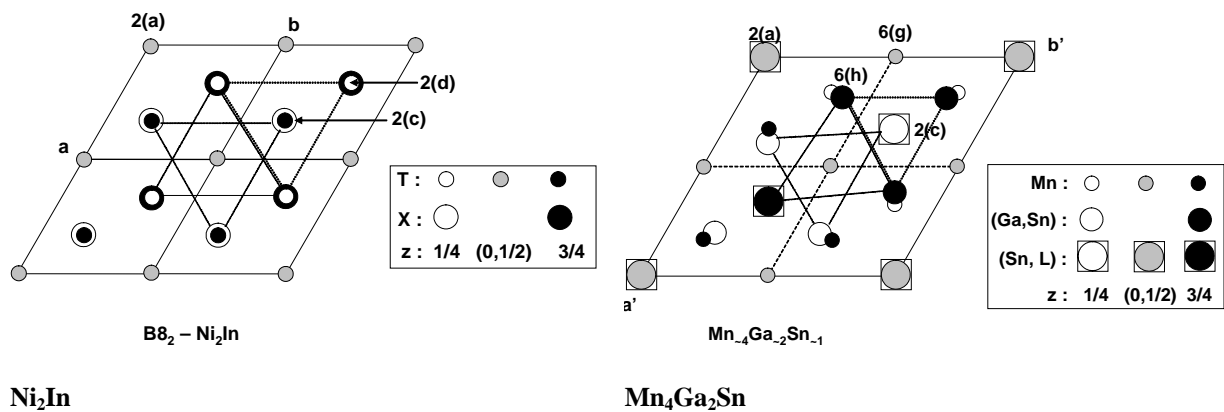
| Atome | Position | x' | y' | z' | m_j théo. | m_j affiné | nombre d'atomes |
|-----------------|----------|-----------|-----------|-----|-------------|--------------|-----------------|
| Mn ₁ | 6g | 1/2 | 0 | 0 | 0,25000 | 0,248(2) | ~ 6,0 |
| Mn ₂ | 6h | 0,1565(1) | 0,3130(1) | 1/4 | 0,25000 | 0,207(2) | ~ 5,0 |
| Sn ₁ | 2a | 0 | 0 | 0 | 0,08333 | 0,042(2) | ~ 1,0 |
| Sn ₂ | 2c | 2/3 | 1/3 | 3/4 | 0,08333 | 0,062(2) | ~ 1,5 |
| Ga ₁ | 6h | 0,1982(4) | 0,3964(4) | 3/4 | 0,25000 | 0,235(2) | ~ 5,7 |
| Sn ₃ | 6h | 0,1982(3) | 0,3964(3) | 3/4 | 0,25000 | 0,015(2) | ~ 0,3 |

$R = 0,068$; $B_G = 1,0(5) \text{ \AA}^2$; $Mn_{-11}Ga_{-5,7}Sn_{-2,8}$

Tableau V.8 : Distances interatomiques (< 3,00 Å) dans Mn_4Ga_2Sn .

| Atomes | d (Å) |
|-------------------------------------|-------|
| Mn ₁ - 4 (Ga,Sn) | 2,628 |
| Mn ₁ - 2 Sn ₂ | 2,800 |
| Mn ₂ - Sn ₂ | 2,615 |
| Mn ₂ - 2 Sn ₁ | 2,669 |
| Mn ₂ - 2 (Ga,Sn) | 2,676 |
| Mn ₂ - 2 (Ga,Sn) | 2,729 |

Figure V.24 : Projection dans le plan (001) des structures Ni_2In et Mn_4Ga_2Sn .



On observe ainsi que :

- le site 2d est inoccupé,
- le site 6h est occupé statistiquement par cinq atomes de manganèse et une lacune environ,

Ces valeurs conduisent à environ 11 atomes de manganèse dans la maille et imposent la présence d'au moins 5,5 atomes de gallium et 2,65 atomes d'étain. Ces 8,15 métalloïdes vont se distribuer sur les sites 2d et 6h restants mais aussi sur le site 2a, ce qui est en accord avec les valeurs de m_j obtenues pour ces sites (*toutes supérieures aux valeurs standards*).

En ce qui concerne le site 2a, ces résultats imposent également l'absence totale de manganèse sur ce site puisque toute augmentation du nombre de Mn dans la maille impliquerait un nombre croissant de métalloïdes sans site disponible pour les accueillir. La meilleure hypothèse conduit donc à supposer un mélange de gallium et d'étain sur les sites 6h, 2a et 2c. Un affinement mené dans ce sens conduit à $R = 0.068$ pour la répartition indiquée dans le tableau V.7 et à la formule $Mn_{\sim 11}Ga_{\sim 5,7}Sn_{\sim 2,8}$ en bon accord avec les résultats de la microsonde. Une mesure de densité permettrait de confirmer définitivement la formulation $Mn_{\sim 11}Ga_{\sim 5,7}Sn_{\sim 2,8}$ déduite de ce travail. Malheureusement, la présence d'impureté ($\sim 10\%$ $MnSn_2$) dans notre échantillon polycristallin n'a pas permis de mener à bien ce travail.

Le tableau V.8 donne les valeurs des coordonnées atomiques et leurs écarts types. Les principales distances interatomiques sont regroupées dans le tableau 4.

Discussion

La structure est représentée sur la figure V.24. On constate que la structure de la phase $Mn_{\sim 4}Ga_{\sim 2}Sn_{\sim 1}$ se déduit d'une non-stoechiométrie ordonnée entre les structures Ni_2In ($T_{16}X_8$) et $NiAs$ (T_8X_8). Dans la surstructure de maille quadruple, les atomes de manganèse des sites 2d et 6h centrent les sites bipyramidaux à base triangulaire (figure V.24) de la structure Ni_2In de base. Leur départ total du site 2d et partiel du site 6h est donc en accord avec la relation structurale entre les types Ni_2In et $NiAs$: Ni_2In - "les atomes en site bipyramidal" \leftrightarrow $NiAs$. Les sites Mn 6g et (Ga,Sn) 6h restent pleins et maintiennent ainsi le réseau d'octaèdres centrés par les métaux (MnX_6) caractéristique de ces structures (*basées sur le remplissage des sites octaédriques d'un réseau type hexagonal compact de métalloïdes*). La faible non stoechiométrie observée sur le site 2c et la substitution des deux atomes de manganèse par un atome d'étain sur le site 2a sont plus délicates à interpréter. Le lecteur peut cependant trouver des éléments de réponse, qu'il serait trop long de détailler ici, dans la référence [22].

Par la suite, il conviendrait de préciser le domaine d'existence de cette phase en fonction des concentrations respectives en Mn, Ga et Sn.

Figure V.25 : Variation thermique de l'aimantation de Mn_4Ga_2Sn .

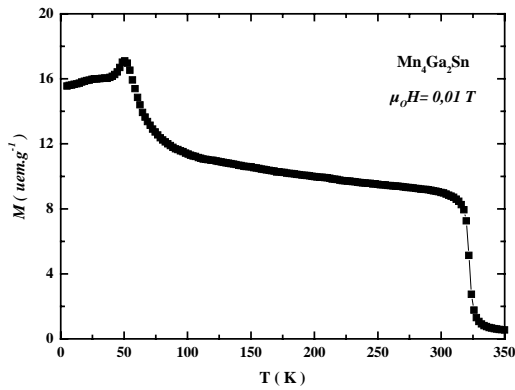


Figure V.26 : Variation thermique de χ' et χ'' du composé Mn_4Ga_2Sn .

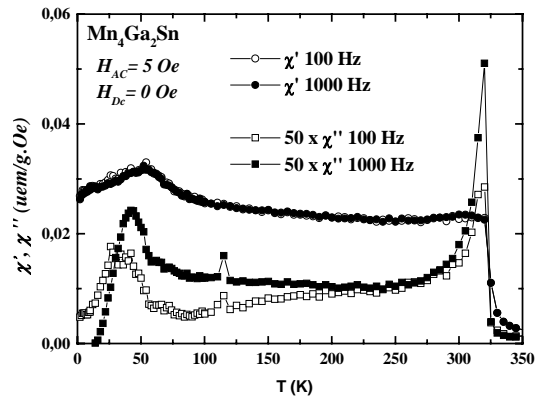


Figure V.27 : Isothermes magnétiques enregistrées sur le monocristal de Mn_4Ga_2Sn .

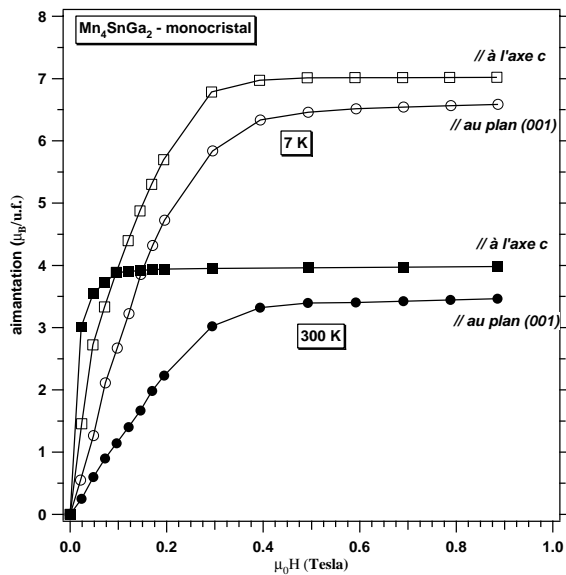


Figure V.28 : Cycles d'hystérésis enregistrés sur le monocristal de Mn_4Ga_2Sn .

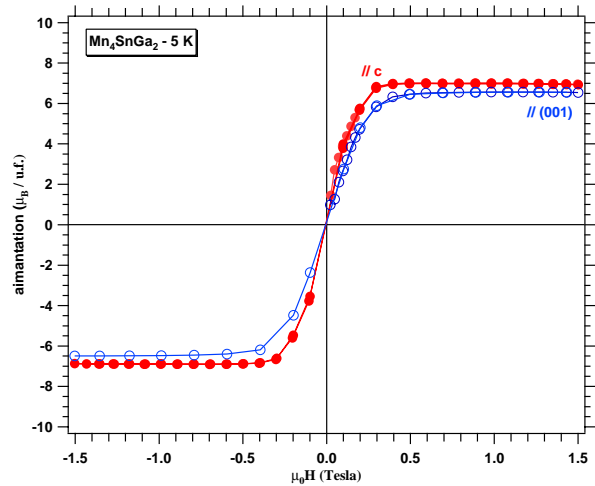


Figure V.29 : Evolution thermique de la variation d'entropie magnétique de Mn_4Ga_2Sn .

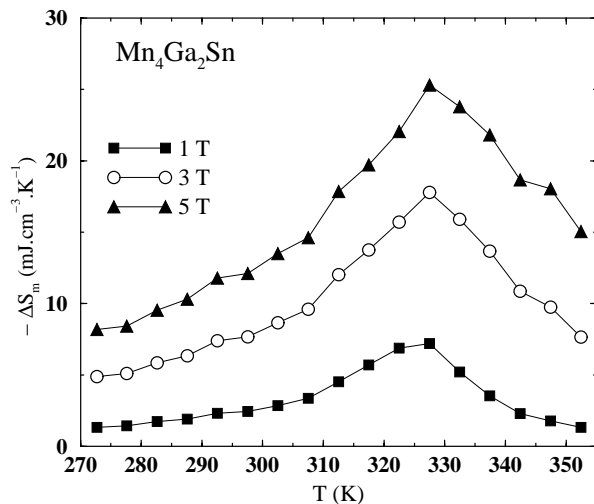


Tableau V.9 : Caractéristiques magnétocaloriques de Mn_4Ga_2Sn .

| ΔH (T) | $-\Delta S_M^{\max}$ (mJ/cm³K) | q (mJ/cm³) $T_C \pm 25K$ | RCP(mJ/cm³) |
|----------------|--------------------------------|-----------------------------|-------------|
| 1 T | 7,2 | 213 | 273 |
| 3 T | 17,8 | 636 | 837 |
| 5 T | 25,3 | 979 | 1392 |

V.5.2 Propriétés magnétiques et magnétocaloriques de $\text{Mn}_4\text{Ga}_2\text{Sn}$

La variation thermique de l'aimantation de l'échantillon polycristallin mesurée sous $\mu_0 H = 0,01 \text{ T}$ en température croissante après refroidissement en champ nul (ZFC) est représentée sur la figure V.25. Celles de la partie réelle χ' et de la partie imaginaire χ'' de la susceptibilité alternative ($H_{AC} = 0,5 \text{ mT}$; $H_{DC} = 0 \text{ T}$; $\nu = 100 \text{ Hz}$ et 1000 Hz) sont représentées sur la figure V.26. Ces courbes indiquent que $\text{Mn}_4\text{Ga}_2\text{Sn}$ s'ordonne ferromagnétiquement à $T_C \sim 322 \text{ K}$ et subit une seconde transition à $T_t \sim 55 \text{ K}$, température à laquelle l'aimantation et les parties réelle et imaginaire de la susceptibilité alternative présentent une anomalie. La partie réelle de la susceptibilité alternative est indépendante de la fréquence du champ alternatif. Les isothermes magnétiques enregistrées à 300 K et 7 K sur le monocristal (figure V.27) en appliquant le champ suivant l'axe c et perpendiculairement à cet axe montrent clairement que la transition à T_t est associée à un phénomène de réorientation de spin. Entre $T_C \sim 322 \text{ K}$ et $T_t \sim 55 \text{ K}$, les moments magnétiques portés par les atomes de manganèse sont orientés suivant l'axe c , l'aimantation saturant facilement lorsque le champ est appliqué selon cette direction. A 5 K , la direction de facile aimantation ne se trouve ni dans le plan de base ni suivant l'axe sénéaire. En conclusion, en dessous de $T_t \sim 55 \text{ K}$ les moments s'écartent de l'axe c sans pour autant rejoindre le plan de base. Les cycles d'hystérésis enregistrés à 5 K (figure V.28) montrent que $\text{Mn}_4\text{Ga}_2\text{Sn}$ est un matériau magnétiquement doux. L'aimantation maximale de $\sim 7 \mu_B/\text{u.f.}$ à 5 K correspond à un moment magnétique moyen par atome de manganèse de $\sim 1,75 \mu_B$.

L'évolution thermique de la variation d'entropie magnétique $-\Delta S_M$ de $\text{Mn}_4\text{Ga}_2\text{Sn}$ (figure V.29) passe par un maximum à la température de Curie. L'amplitude du pic ($\sim 25,3 \text{ mJ/cm}^3 \cdot \text{K}$ pour $\Delta H = 5 \text{ T}$) est comparable à celle du pic associé à la transition paramagnétique – ferromagnétique 1 (T_{C1}) de Mn_3Sn_2 ($\sim 27,2 \text{ mJ/cm}^3 \cdot \text{K}$ pour $\Delta H = 5 \text{ T}$). Comme il n'y a qu'une seule transition dans ce domaine de température, l'effet est moins étendu en température et la capacité de réfrigération de $\text{Mn}_4\text{Ga}_2\text{Sn}$ ($q = 979 \text{ mJ/cm}^3$ pour $\Delta H = 5 \text{ T}$, tableau V.9) est deux fois plus faible que celle de Mn_3Sn_2 ($q = 1856 \text{ mJ/cm}^3$) et n'atteint que 20 % à 45 % de celle des matériaux à effet magnétocalorique géant ($q = 2150 - 4850 \text{ mJ/cm}^3$ [12]). Le seul avantage actuel de $\text{Mn}_4\text{Ga}_2\text{Sn}$ par rapport à Mn_3Sn_2 est qu'il travaille dans un domaine de températures plus élevées, donc plus propice à la réfrigération magnétique à température ambiante.

Références bibliographiques

- [1] E. Warburg, *Ann. Phys. (Leipzig)* 13 (1881) 141.
- [2] P. Debye, *Ann. Phys.* 81 (1926) 1154.
- [3] W.F. Giauque, *J. Am. Chem. Soc.* 49 (1927) 1864.
- [4] G.V. Brown, *J. Appl. Phys.* 47 (1976) 3673.
- [5] B.F. Yu, Q. Gao, B. Zhang, X.Z. Meng, Z. Chen, *Int. J. of Refrigeration* 26 (2003) 622.
- [6] A.M. Tishin et Y.I. Spichkin, *The Magnetocaloric Effect and Its Applications* (Institute of Physics, Bristol, 2003).
- [7] V.K. Pecharsky et K.A. Gschneidner Jr., *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 565.
- [8] O. Tegus, E. Brück, K.H.J. Buschow et F.R. de Boer, *Nature (Londres)* 415 (2002) 150.
- [9] J.M.D. Coey, *J. Alloys Compd.* 326 (2001) 2.
- [10] V.K. Pecharsky et K.A. Gschneidner Jr., *Phys Rev. Lett.* 78 (1997) 4494.
- [11] H. Wada et Y. Tanabe, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 3302.
- [12] K.A. Gschneidner Jr., V.K. Pecharsky et A.O. Tsokol, *Rep. Prog. Phys.* 68 (2005) 1479.
- [13] T. Mazet, Thèse de l'Université NANCY I (2000).
- [14] F. Weitzer, A. Leithe-Jasper, K. Hiebl, P. Rogl, Q. Qi, J.M.D. Coey, *J. Appl. Phys.* 73 (1993) 8447.
- [15] M. Stange, H. Fjellvag, S. Furuseth, B.C. Hauback, *J. Alloys Compd.* 259 (1997) 140.
- [16] M. Elding-Pontén, L. Sternberg, A-K. Larsson, S. Lidin et K. Stalh, *J. Solid State Chem.* 129 (1997) 231.
- [17] P. Villars, *Pearson's Handbook-Crystallographic Data for Intermetallic Phases* (ASM International, Materials Park, OH, 1997).
- [18] K. Yasukochi, K. Kanematsu et T. Ohoyama, *J. Phys. Soc. Japan* 16 (1961) 1123.
- [19] N.S. Satya Murthy, R.J. Begum, B.S. Srinivasan et M.R.L.N. Murthy, *Phys. Lett.* 15 (1965) 225.
- [20] Y. Isogai, T. Kobayashi, T. Yoshida, S. Anzai et M. Matoba, *Phys. Stat. Sol. B203* (1997) 213.
- [21] F.Q. Zhao, W. Dagula, O. Tegus, T.J. Gortenmulder, E. Brück et K.H.J. Buschow, *IEEE Trans. Mag.* 41 (2005) 3754.
- [22] B. Malaman, Thèse de l'Université NANCY I (1978).
- [23] H. Nishio, T. Shinohara, S. Anzai, F. Wagatsuma, M. Furuya, T. Shimomura et Y. Ooka, *J. Phys. Soc. Japan* 74 (2005) 1073.
- [24] I.A. Campbell et S. Senoussi, *Philos. Mag.* B65 (1992) 1267.
- [25] G. Griffith, F.A. Volkening et H. Claus, *J. Appl. Phys.* 57 (1985) 3392.

- [26] K.A. Gschneidner Jr. et V.K. Pecharsky, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 30 (2000) 387.
- [27] M.E. Wood et W.H. Potter, *Cryogenics* 25 (1985) 667.
- [28] V. Provenzano, A.J. Shapiro et R.D. Shull, *Nature (Londres)* 429 (2004) 853.
- [29] N.K. Singh, S. Agarwal, K.G. Surech, R. Nirmala, A.K. Nigam et S.K. Malik, *Phys. Rev. B* 72 (2005) 014452.
- [30] M.A. Richard, A.M. Rowe et R. Chahine, *J. Appl. Phys.* 95 (2004) 2146.
- [31] Z. Yan et J. Chen, *J. Appl. Phys.* 72 (1992) 1.
- [32] B. Malaman, J. Steinmetz, B. Roques, *J. Less Common Metals* 75 (1980) 155.

Conclusion générale

Ce travail de thèse complète les études précédentes concernant l'évolution des propriétés magnétiques du sous-réseau de manganèse des phases RMn_6X_6 et $\text{RMn}_6\text{X}_{6-x}\text{X}'_x$ ($\text{X} = \text{Ge}$ ou Sn ; $\text{X}' = \text{Ga}$ ou In) avec la concentration en électrons de valence (CEV). Jusqu'à présent, les recherches menées sur les solutions solides $\text{RMn}_6\text{X}_{6-x}\text{X}'_x$ s'étaient presque exclusivement limitées aux pseudo-ternaires impliquant un élément R trivalent et nous les avons étendues aux alcalins, alcalino-terreux, aux métaux du groupe du titane et à l'ytterbium. Nos travaux confirment à la fois la dépendance des propriétés magnétiques vis-à-vis de la CEV et le fait que des paramètres tels que les distances interatomiques Mn-Mn ou la configuration électronique de la couche de valence du métal R participent, à un degré moindre, à définir le comportement magnétique de ces phases. Ce travail de thèse s'inscrit également dans la thématique « Matériaux Intermétalliques Magnétofrigorants » dont le développement a été initié il y a peu au LCSM. Enfin, c'est au cours de cette thèse que des synthèses en creuset scellé et des mesures de magnétorésistance ont été réalisées pour la première fois au LCSM.

Nous allons maintenant récapituler nos principaux résultats avant d'évoquer quelques-unes des perspectives qui nous semblent découler de notre travail.

Les phases $\text{RMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{X}'_x$ ($\text{X}' = \text{Ga}$ ou In)

La réalisation de synthèses en creuset scellé nous a permis de stabiliser LiMn_6Sn_6 , premier représentant de la série impliquant un alcalin, ses dérivées bases indium $\text{LiMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{In}_x$ ainsi que les solutions solides $\text{MgMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{X}'_x$ et $\text{YbMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{X}'_x$ et donc d'étudier le comportement magnétique des phases basse CEV. Le résultat le plus remarquable de cette partie de l'étude est la mise en évidence de la *réapparition* d'interactions antiferromagnétiques pour les composés basse CEV possédant des distances interatomiques Mn-Mn suffisamment grandes, ce qui doit être interprété comme la signature d'interactions d'échange interplanaires de type RKKY. Nous n'avons pas pu identifier les arrangements magnétiques correspondants. En ce qui concerne les composés haute CEV, nous avons précisé le comportement des phases $\text{ZrMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{Ga}_x$ pour les concentrations intermédiaires proches des points critiques. Dans cette région frontière entre le ferromagnétisme et l'antiferromagnétisme, les spins adoptent des arrangements en éventail (types *fan* ou *antifan*) rarement observés en champ magnétique nul. Nous montrons en outre que ces compositions manifestent des propriétés de magnétorésistance géante (jusqu'à 50 % sous 9 T) supérieures à celles des solutions solides à R trivalent étudiées précédemment. La substitution de l'étain par l'indium est plus limitée de telle sorte que les phases $\text{ZrMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{In}_x$ conservent

l'antiferromagnétisme du ternaire qui apparaît même renforcé dans les composés les plus substitués puisque, pour la première fois, il est observé que la structure antiferromagnétique commensurable (AF2) est stable dans tout le domaine ordonné.

Les phases $RMn_6Ge_{6-x}Ga_x$

Les investigations menées sur ces systèmes confirment que l'indium ne peut y remplacer le germanium. L'étude de la région haute CEV, qui nous a permis de stabiliser le nouveau ternaire $HfMn_6Ge_6$, montre que dans les solutions solides $ZrMn_6Ge_{6-x}Ga_x$ et $HfMn_6Ge_{6-x}Ga_x$ le taux de substitution maximal atteint ne permet pas de déstabiliser l'antiferromagnétisme, contrairement à ce qui a été observé précédemment chez les solutions solides à R trivalent. L'examen de la zone basse CEV s'est limité au nouveau ternaire $MgMn_6Ge_6$ et à l'un de ses dérivés au gallium. Le comportement de ces deux composés est inverse de celui des concentrations intermédiaires des solutions solides $RMn_6Ge_{6-x}Ga_x$ à R trivalent : les premiers présentent une transition ferromagnétique – antiferromagnétique au refroidissement alors qu'elle a lieu en température croissante pour les secondes, indication supplémentaire de l'impact de la nature des états de valence de R.

Les composés $YbMn_6Ge_{6-x}Sn_x$

La substitution de Ge par Sn dans les composés base ytterbium constitue un moyen original de prolonger l'étude de l'influence de la VEC sur le magnétisme du manganèse. Les représentants de cette série ont des comportements magnétiques extrêmement riches car la substitution entraîne une modification de la valence de l'ytterbium et par conséquent du signe des couplages Mn-Mn ainsi qu'une évolution de l'anisotropie du sous-réseau de Mn. La mise en ordre de l'ytterbium trivalent (ou pratiquement) à basse température vient enrichir encore plus les phénomènes. Les compositions intermédiaires ($4,0 \leq x \leq 5,0$) ont un comportement magnétique qui suggère que la valence de l'ytterbium évolue thermiquement de manière inhabituelle : Yb serait plutôt divalent à haute température et plutôt trivalent à basse température. Cette évolution de la valence avec la température, qu'il est indispensable de préciser par spectrométrie Mössbauer ^{170}Yb et/ou par absorption X, est, à titre provisoire, attribuée à la contraction thermique qui favoriserait l'état trivalent.

L'effet magnétocalorique

L'effet magnétocalorique est un outil utile pour analyser la nature des transitions magnétiques et se trouve également à la base d'une technique alternative de refroidissement : la réfrigération magnétique.

Les réponses magnétocaloriques variées des composés RMn_6X_6 et $\text{RMn}_6\text{X}_{6-x}\text{X}'_x$ reflètent la grande diversité de leurs comportements magnétiques, mais l'ampleur de l'effet y est insuffisant pour envisager d'utiliser ces matériaux dans des applications, d'autant plus que les procédures permettant de les synthétiser sont souvent complexes et qu'ils sont parfois constitués d'éléments relativement chers. Ce n'est pas le cas du composé binaire Mn_3Sn_2 . Nous montrons qu'il subit deux transitions magnétiques successives en dessous de la température ambiante ($T_{C1} \sim 262 \text{ K}$ $T_{C2} \sim 227 \text{ K}$) qui lui confère une réponse magnétocalorique à deux pics, analogue à celle d'un matériau composite biphasé, certes d'amplitude bien inférieure à celle des matériaux à effet magnétocalorique géant, mais dont la forme et l'étendue en température sont particulièrement intéressantes pour l'efficacité thermodynamique. Comme il n'y a aucune hystérèse, que la cinétique des transformations doit être rapide et que les éléments qui le constituent sont peu chers et non toxiques, Mn_3Sn_2 est indéniablement un candidat prometteur pour de futures applications.

Perspectives

Les perspectives envisageables à l'issue de ce travail de thèse sont nombreuses. L'examen, inachevé faute de temps, des propriétés magnétiques des dérivés de substitution des nouveaux ternaires LiMn_6Sn_6 et MgMn_6Ge_6 devrait être poursuivi. Il faudrait déterminer le domaine d'existence des phases dérivant de $\text{Mn}_4\text{Ga}_2\text{Sn}$ et analyser l'influence de la stoechiométrie sur les propriétés magnétiques et magnétocaloriques. Il serait intéressant d'effectuer des expériences de diffraction des neutrons sur des monocristaux des composés $\text{ZrMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{Ga}_x$ et $\text{YbMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{In}_x$ afin de préciser les structures magnétiques. Une étude plus approfondie des monocristaux $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ serait également intéressante pour préciser l'anisotropie des propriétés physiques, mais il nous semble avant tout indispensable, comme nous l'avons déjà stipulé, d'effectuer des expériences permettant de quantifier l'évolution de la valence de l'ytterbium dans cette série. Enfin, en ce qui concerne Mn_3Sn_2 , la diffraction des neutrons permettra de caractériser les structures magnétiques stables dans les différents domaines de température et de champ. Des calculs de structure électronique permettront peut-être d'expliquer les différences de comportement entre Mn_3Sn_2 et Mn_{2-x}Sn , autrement dit d'analyser l'importance de la déformation orthorhombique, absente chez le composé non stoechiométrique. Enfin, il faudra assez rapidement évaluer l'influence des diverses substitutions chimiques sur les propriétés magnétocaloriques.

Annexe : Méthodes expérimentales et traitement des données

A.1 Synthèse des échantillons polycristallins

Tous les composés étudiés au cours de ce travail ont été préparés à partir du mélange stoechiométrique de leurs constituants :

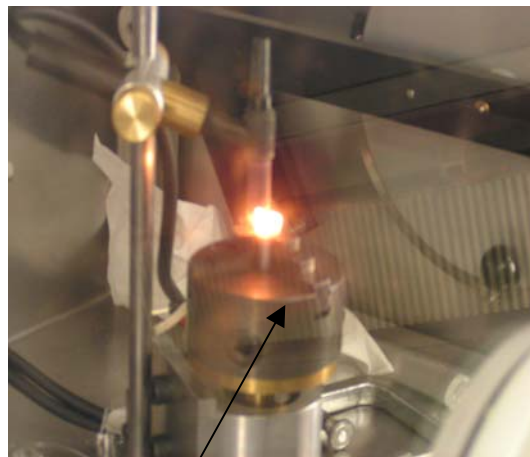
- Yttrium, ytterbium et praséodyme (pureté 99.99%) utilisés sous forme de lingots ou limés,
- magnésium (pureté 99.99%) et gallium (pureté 99.999%) en morceaux,
- manganèse (pureté 99.99%) et germanium (pureté 99.999%) employés sous forme de morceaux ou réduits en poudre,
- hafnium (pureté 99.99%) et zirconium (pureté 99.99%) sous forme de poudre,
- étain et indium (pureté 99.99%) sous forme de grenaille.
- Enfin, des lingots de lithium commercial purifié en boîte à gants nous ont été gracieusement fournis par C. Hérold et N. Emery (LCSM).

Ces éléments sont conservés et travaillés (broyés, limés, découpés) en boîte à gants sous atmosphère d'argon de haute pureté ($\text{H}_2\text{O} < 4 \text{ ppm}$, $\text{O}_2 < 2 \text{ ppm}$).

A.1.1 Synthèse en ampoule de silice (protocole A)

La majorité des échantillons polycristallins étudiés au cours de ce travail a été synthétisée de la manière suivante. Le mélange des constituants est compacté puis placé dans une ampoule de silice scellée sous atmosphère d'argon (200-400 mm Hg). Après un premier traitement thermique (effectué en général à 500°C pour les stannures et à 700°C pour les germaniures), les échantillons sont broyés, pastillés à nouveau puis recuits à des températures et pour des durées qui seront précisées pour chaque alliage. Plusieurs recuits, avec broyage(s) intermédiaire(s), sont parfois nécessaires pour assurer une parfaite homogénéisation. Enfin, les ampoules sont trempées à l'eau.

Photo A.1 : Boîte à gants de haute pureté, équipée d'un système à sceller les creusets en métal réfractaire (Ex : Mo, W, Ta).

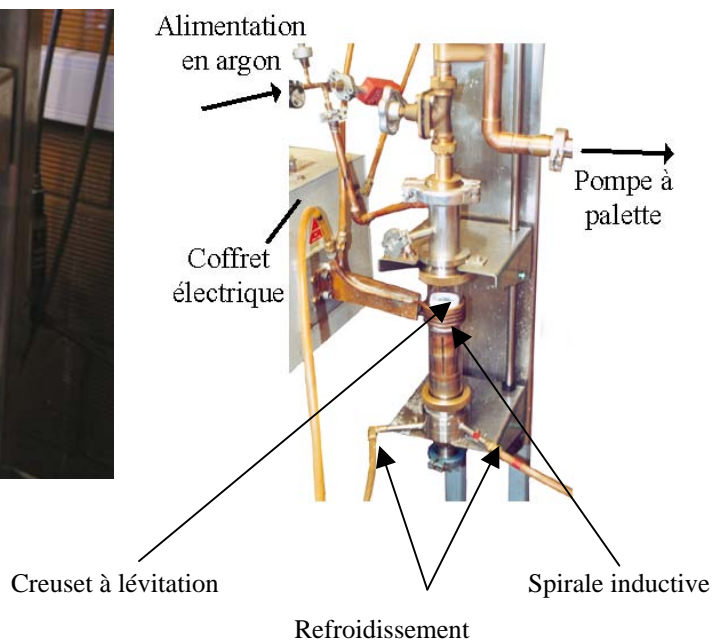


Dispositif de soudure à l'arc

Photo A.2 : Creusets en en carbone vitreux et en molybdène.



Photo A.3 : Four à induction.



A.1.2 Synthèse en creuset scellé de Mo (protocole B)

Les composés impliquant un métal volatil à température élevée (ex. : Mg, Yb) ou réactif vis-à-vis de la silice (ex. : Li) ont été synthétisés en creuset scellé de molybdène. Le mélange des éléments, compacté (frittage) ou non (fusion), est d'abord placé dans un creuset cylindrique de Mo (photo A.2). Les creusets utilisés pour ce travail ont été usinés par J. F. Marêché (LCSM) et J. P. Moulin (LCPME). Lorsque l'un (ou plus) des constituants est susceptible de former un composé défini avec le molybdène (ex. : Mo_3Ge , Mo_3Ga) il est en outre indispensable d'employer un creuset interne en carbone vitreux (photo A.2). Le creuset en Mo est ensuite scellé par soudure à l'arc dans la boîte à gants de haute pureté à l'aide d'un dispositif conçu à partir des plans élégamment fournis par C. Godart (LCMTR, Thiais). A ce stade, deux voies de synthèse sont possibles. Le contenu du creuset peut être fondu au four HF (cf. principe de fonctionnement ci-dessous). Pour cela, il est nécessaire d'atteindre un vide secondaire dans l'enceinte du four HF afin d'éviter la formation de l'oxyde de molybdène volatil qui entraînerait la perforation du creuset. La température du creuset est contrôlée à l'aide d'un pyromètre. La deuxième possibilité consiste à réaliser un frittage dans un four tubulaire après que le creuset ait été placé dans une ampoule de silice scellée sous vide secondaire. Quelle que soit la voie choisie, les échantillons sont recuits, après broyage, en creuset scellé à des températures qui seront précisées pour chaque alliage. Cette méthode de synthèse en creuset scellé de métal réfractaire a été développée au LCSM au cours de ce travail de thèse. Elle permet d'obtenir des échantillons d'excellente qualité. Cependant, la pureté des premiers échantillons ainsi préparés a malheureusement parfois pâti de cette période d'apprentissage. Enfin, il s'est avéré que pour les phases étudiées durant ce travail, la méthode par frittage donnait le plus souvent les meilleurs résultats.

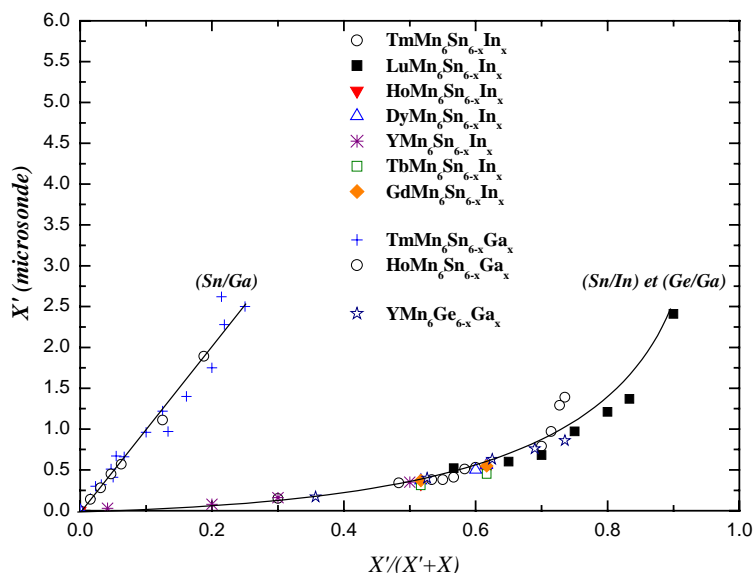
Principe de fonctionnement du four haute fréquence

La technique de chauffage inductif à haute fréquence consiste à placer les différents constituants (creuset en Mo et/ou éléments chimiques) dans un creuset de semi-lévitation en cuivre (photo A.3). Les constituants conducteurs sont, sous l'action d'un champ d'induction à haute fréquence, le siège de courants de Foucault qui les portent à leur température de fusion. Le champ d'induction est produit par des spires tubulaires en cuivre, refroidies à l'eau, qui entourent le creuset cylindrique également refroidi.

A.2 Synthèse de monocristaux ($\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$, $\text{ZrMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{Ga}_x$)

Quelques-unes des phases étudiées au cours de ce travail ont également été synthétisées sous forme monocristalline par méthode de flux ou pseudo-flux. Clatterbuck et al. [1] furent les premiers à obtenir de ‘gros’ monocristaux (50 - 200mg) de composés RMn_6Sn_6 . S’inspirant directement de ces travaux, C. Lefèvre a, au cours de sa thèse, développé cette technique au LCSM et l’a étendue aux phases RMn_6Ge_6 et $\text{RMn}_6\text{X}_{6-x}\text{X}'_x$ ($\text{X}' = \text{Ga}$ ou In) [2]. Cela lui a notamment permis d’établir une relation empirique, matérialisée sur la figure A.1, entre la composition du flux et la composition finale des cristaux. Nous avons utilisé ces relations empiriques pour former quelques cristaux dans les solutions solides $\text{YbMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{Ge}_x$ et $\text{ZrMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{Ga}_x$.

Figure A.1 : Relation empirique liant la composition du flux à la composition finale des cristaux d’après la référence [2].



Ainsi, les monocristaux de la série $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ ont été obtenus à partir de la composition initiale $\text{YbMn}_6\text{Sn}_{32-x}\text{Ge}_x$ résultant d’un mélange constitué d’une pastille de YbMn_6Ge_6 (500 mg), d’étain et de germanium. Les cristaux de la série $\text{ZrMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{Ga}_x$ ont quant à eux été formés à partir d’un mélange de composition initiale $\text{ZrMn}_6\text{Sn}_{32-x}\text{Ga}_x$ associant une pastille de ZrMn_6Sn_6 (500 mg), de l’étain et du gallium. Le mélange considéré est placé dans une ampoule de silice, une bourre en laine de quartz est ensuite introduite à mi-hauteur et l’ampoule (photo A.4) est scellée sous faible pression d’argon.

Photo A.4: Synthèse des monocristaux.

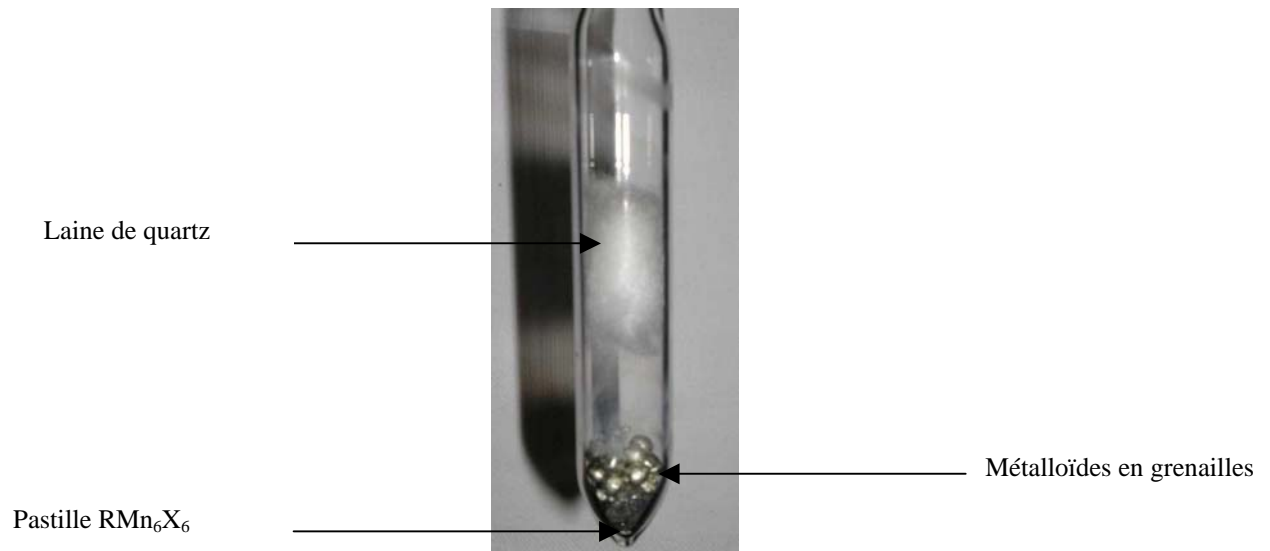
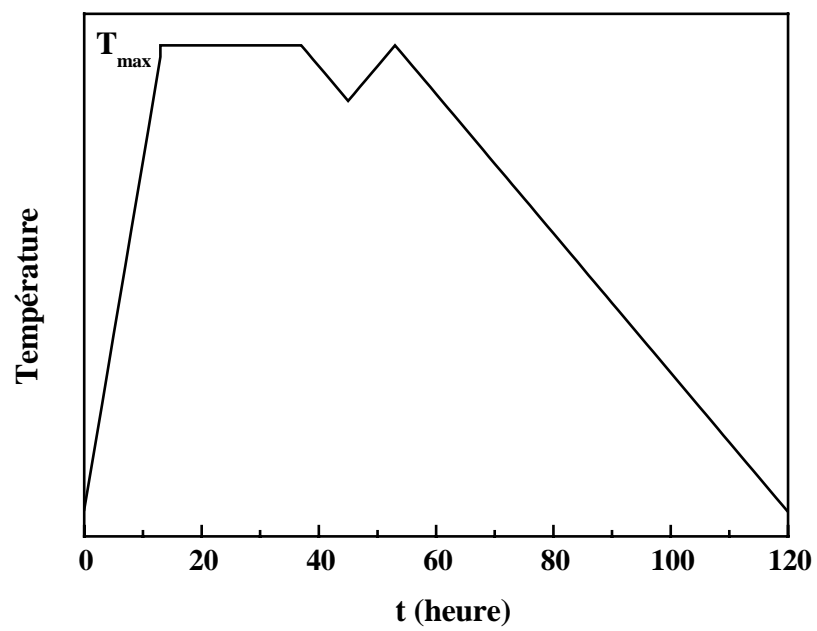


Figure A.2: Rampe de cristallisation.



L'ampoule est alors placée dans un four vertical. Pour assurer la croissance des cristaux, le mélange est soumis à une rampe thermique dans un domaine adapté de température. Pour les deux séries, la rampe thermique (figure A.2) suivante a été utilisée : $T_{max} = 800$ °C et $T_{min} = 600$ °C avec $\Delta T/\Delta t = 6$ °C/h.

En général, la séparation entre le flux et les cristaux peut s'effectuer soit par centrifugation à haute température soit par voie électrochimique. La bourre en laine de quartz à mi-hauteur de l'ampoule permet lors de la centrifugation de séparer les cristaux, qui sont piégés par la laine de quartz, du bain liquide qui passe au travers. Cependant, les conditions rudimentaires dans lesquelles est effectuée la centrifugation (l'ampoule est sortie du four puis elle est rapidement placée dans la nacelle d'un outil, ressemblant à une fronde, avec lequel est effectuée une centrifugation manuelle) ne permet pas toujours une séparation totale du flux et des cristaux. C'est pourquoi nous avons effectué une séparation par voie électrochimique, développée par C. Lefèvre et C. Rapin [2], dont les conditions expérimentales sont résumées dans le tableau A.1. Pour les deux séries ($\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ et $\text{ZrMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{Ga}_x$), des cristaux d'une dizaine de milligrammes ont ainsi été obtenus.

Tableau A.1 : Conditions expérimentales de dissolution pour les différents composés

| Composés | Milieu | Potentiel |
|---|---------|-------------|
| $\text{RMn}_6\text{Sn}_6^{(*)}$ | NaOH 1M | -0.85 V/ECS |
| $\text{RMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{In}_x^{(*)}$ | NaOH 1M | -0.85 V/ECS |
| $\text{RMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{Ga}_x^{(*)}$ | NaOH 1M | -0.85 V/ECS |
| $\text{RMn}_6\text{Ge}_6^{(*)}$ | HCl 1M | -0.25 V/ECS |
| $\text{RMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x^{(*)}$ | HCl 1M | -0.25 V/ECS |
| $\text{RMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x^{(**)}$ | HCl 1M | -0.25 V/ECS |

(*) D'après la référence [2]

(**) Ce présent travail

A.3 Méthodes de caractérisation

A.3.1 La diffraction des rayons X par une poudre

Cette technique est primordiale puisqu'elle permet de contrôler la nature et la pureté des produits de synthèse. Pour cela le laboratoire dispose de plusieurs diffractomètres dont deux ont été utilisés pour ce travail:

- Le diffractomètre à chambre de Guinier, de type IV NONIUS ($\lambda_{K\alpha_{Co}} = 1,7889 \text{ \AA}$) permet d'obtenir assez rapidement des clichés des échantillons nouvellement synthétisés. Pour confirmer les hypothèses structurales et identifier la nature des éventuelles impuretés, les intensités des raies observées sont comparées aux intensités calculées à l'aide du programme LAZY-PULVERIX [3]. L'utilisation de germanium de haute pureté ($a = 5,6577 \text{ \AA}$) comme étalon interne permet d'affiner les paramètres de maille par une méthode de moindres carrés à l'aide du programme U-FIT [4].
- Le diffractomètre Philips X'Pert Pro, qui est équipé d'une anticathode au cuivre ($\lambda_{K\alpha_1} = 1,54056 \text{ \AA}$, $\lambda_{K\alpha_2} = 1,54439 \text{ \AA}$), fournit des diffractogrammes de bonne qualité qui peuvent être traités par la méthode Rietveld [5] à l'aide du programme FULLPROF [6].

A.3.2 Analyse à la microsonde électronique

La composition des échantillons monocristallins et polycristallins a été vérifiée au Service Commun de Microanalyse de l'Université Henri Poincaré-Nancy 1 (J. Ravaux) sur une microsonde électronique (Cameca SX50 et SX100).

Les échantillons sont enrobés dans une résine polymérisant à froid, avec des témoins, polis à l'aide de pâte de diamant de granulométrie de $1 \mu\text{m}$ (polissage dit 'miroir') et métallisés au carbone. Les témoins sont en général des alliages binaires ou ternaires de composition bien définie, choisis de manière à ce que les effets de matrice et les déplacements chimiques des éléments soient les plus proches possibles de ceux de l'échantillon dont on souhaite connaître la composition précise.

La tension d'analyse de chaque élément est comprise entre trois et huit fois la valeur du seuil du niveau émetteur envisagé ($K\alpha$, $L\alpha$, ...). Les mesures sont corrigées de l'absorption des autres éléments à l'aide d'un programme de correction ZAF (mode de calcul PAP [7]).

A.3.3 La diffraction des rayons X sur monocristal

La caractérisation structurale des monocristaux a été réalisée au Service Commun de Diffractométrie de l'Université Henri Poincaré - Nancy I sur un diffractomètre à quatre cercles (NONIUS KAPPA-CCD, $\lambda_{K\alpha Mo} = 0.70926 \text{ \AA}$), équipé d'un monochromateur et d'un détecteur bidimensionnel de type CCD (Charge Coupled Device).

En premier lieu, l'appareil enregistre une dizaine d'images contenant chacune plusieurs réflexions. Après quelques secondes, le programme propose plusieurs indexations avec des facteurs de mérite correspondants. L'utilisateur choisit ensuite le système (symétrie + paramètres de maille) qui lui convient le mieux et la collecte des intensités est ensuite réalisée image par image en faisant pivoter le cristal. Lors d'une mesure de diffraction sur détecteur bidimensionnel, un grand nombre d'images sont collectées donnant une vision globale du réseau réciproque. Par intégration des profils des pics de diffraction, on détermine l'intensité et la variance associée de chaque réflexion (hkl) mesurée. Ces quantités font ensuite l'objet d'un traitement spécifique de réduction de données : dans l'approximation cinématique de la diffraction, les intensités de Bragg $I(\vec{H})$ sont proportionnelles au carré du module du facteur de structure $|F(\vec{H})|$ correspondant et sont données par la relation générale suivante :

$$I(\vec{H}) = \lambda^3 r_e^2 \left(\frac{v}{V^2} \right) L.P.A. |F(\vec{H})|^2$$

où λ est la longueur d'onde, r_e le rayon classique de l'électron, v et V les volumes du cristal et de la maille respectivement. L est le facteur de Lorentz, P le facteur de polarisation et A le facteur d'absorption. L et P dépendent tous deux de la géométrie de la mesure. Les intensités collectées sont en premier lieu corrigées de ces deux phénomènes (programme DENZO [8]). L'absorption est corrigée de manière semi-empirique, en utilisant des harmoniques sphériques, lorsque le cristal ne possède pas de faciès bien défini ou lorsque le facteur d'absorption linéaire est faible (programme SORTAV [9]). Seules les intensités répondant au critère statistique $I > 2\sigma(I)$ sont conservées, $\sigma(I)$ étant l'écart type sur l'intensité mesurée I .

Les différents paramètres cristallographiques (coordonnées atomiques, agitation thermique) sont affinés par une méthode des moindres carrés à l'aide du programme SHELXL97 [10].

Les facteurs de diffusion atomique, ainsi que f' et f'' sont tirés des tables internationales de cristallographie [11]. Les principaux facteurs de confiance sont :

- Le facteur de confiance conventionnel R basé sur les valeurs observées F_o et les valeurs calculées F_c du facteur de structure :

$$R = \frac{\sum [|F_o| - |F_c|]}{\sum |F_o|}$$

- Le facteur de confiance pondéré wR , basé sur les valeurs de F^2 :

$$wR = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}$$

où w est le facteur de pondération affecté à l'observation, qui peut s'écrire :

$$w = \frac{1}{\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP}$$

avec $P = (2F_c^2 + \max(F_o^2, 0))/3$, et a et b sont des paramètres empiriques.

- La qualité globale de l'affinement $Goof$ est donnée par l'expression :

$$Goof = S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{n - p}}$$

ou n représente le nombre de réflexions et p le nombre total de paramètres affinés.

A.3.4 Mesures magnétiques macroscopiques

Deux appareils différents ont été utilisés pour déterminer les propriétés magnétiques macroscopiques des composés : le magnéto-susceptomètre DSM8 (Manics, photo A.5) et le PPMS-9 (Quantum Design, photo A.6).

A.3.4.1 Magnéto-susceptomètre DSM8 (Manics)

Cet appareil permet de déterminer les variations thermiques de la susceptibilité magnétique statique ou continue (χ_{DC}) et de l'aimantation (M) entre 5 K et 1000 K et pour des champs appliqués H compris entre 0 et 16 kOe (0-1,6 T). L'échantillon, placé au bout d'une

Photo A.5. : Magnéto-susceptomètre DSM8 (Laboratoire de Chimie du Solide Minéral - Nancy).



Photo A.6. : PPMS-9T (Service Commun de Magnétisme, Nancy).



canne rigide, est soumis à un gradient de champ magnétique (électroaimant DRUSCH à champ variable) qui génère une force horizontale déplaçant la tige en dehors de sa position d'équilibre. L'ensemble est alors ramené à la position initiale par un couple de rappel. L'intensité du courant nécessaire à cette force de rappel est une mesure directe de l'aimantation M ou de la susceptibilité magnétique statique $\chi_{DC} = M/H$ de l'échantillon. Un cryostat à circulation d'hélium permet d'effectuer les mesures de 5 K à 300 K alors qu'un four permet d'effectuer des mesures entre 300 K et 1000 K. L'ensemble du dispositif est géré à partir d'un micro-ordinateur.

A.3.4.2 PPMS-9 (Quantum Design)

Le système PPMS-9 (*Physical Property Measurements System*, Quantum Design), en service depuis juillet 2005 (photo A.6), permet notamment de réaliser deux types de mesure magnétique entre 1,9 et 350 K (cryostat à bain). Comme avec le magnéto-susceptomètre DSM8, il est possible de déterminer l'aimantation M et la susceptibilité magnétique statique χ_{DC} . Avec le PPMS, les champs appliqués, produits par une bobine supraconductrice, sont compris entre 0 et 90 kOe (0 - 9 T) et la mesure se fait par extraction. L'échantillon, aimanté par le champ appliqué, est déplacé selon l'axe de la bobine supraconductrice ce qui génère une variation de flux magnétique dans les bobines de mesures coaxiales. Cette variation de flux est proportionnelle à l'aimantation de l'échantillon. Le PPMS offre en plus la possibilité d'effectuer des mesures de susceptibilité alternative χ_{AC} ou susceptibilité dynamique. Un champ magnétique alternatif H_{AC} ($10 \text{ Hz} \leq \nu \leq 10 \text{ kHz}$) de faible amplitude ($2 \text{ mOe} \leq H_{AC} \leq 15 \text{ Oe}$) - superposé ou non à un champ continu H produit par la bobine supraconductrice - est appliqué à l'échantillon. Son aimantation est alors dépendante du temps et le champ magnétique qu'elle génère engendre un courant électrique dans les bobines de détection, ce sans déplacement de l'échantillon. Dans la limite des très basses fréquences, on se rapproche des mesures en champ statique et l'aimantation de l'échantillon suit alors la courbe $M(H)$ qui serait mesurée au cours d'une expérience en champ continu. Tant que le champ alternatif est petit, l'aimantation induite peut s'écrire : $M_{AC} = (dM/dH) \cdot H_{AC} \cdot \sin(\omega t)$ où ω est la pulsation ($\omega = 2\pi\nu$) et dM/dH est la pente de la courbe $M(H)$ en H (i.e. la susceptibilité). Si le champ statique est nul, ce qui est le cas pour toutes les mesures de susceptibilités alternatives effectuées pendant ce travail, cela correspond donc à la susceptibilité initiale. De faibles variations de la pente de la courbe $M(H)$ peuvent ainsi être détectées. Aux plus hautes fréquences, des effets dynamiques interviennent et l'aimantation AC s'écarte de la courbe $M(H)$. L'aimantation AC peut être '*en retard*' par rapport au champ alternatif. Il est donc

possible de définir une composante en phase, ou réelle, χ' et une composante en quadrature de phase, ou imaginaire, χ'' telles que $\chi_{AC} = \chi' + i \chi''$ avec $\chi' = \chi_{AC} \cos \varphi$ et $\chi'' = \chi_{AC} \sin \varphi$, donc $\chi_{AC} = (\chi'^2 + \chi''^2)^{1/2}$, où le déphasage φ est donné par $\varphi = \arctang(\chi'' / \chi')$. A basse fréquence, lorsque les mesures AC se rapprochent des mesures DC, la partie réelle χ' correspond à la pente de la courbe $M(H)$ alors que la partie imaginaire χ'' reflète les phénomènes dissipatifs au sein de l'échantillon. Ainsi, dans un corps ferromagnétique, le déplacement irréversible des parois de domaine conduit à une susceptibilité imaginaire χ'' non nulle.

A.3.5 Calcul de la variation d'entropie magnétique ΔS_M

La variation isotherme d'entropie magnétique ΔS_M (cf. Chapitre V) a été évaluée de manière indirecte à partir des courbes isothermes $M(H)$ en utilisant la méthode proposée par Pecharsky et Gschneidner [12] selon:

$$\Delta S_M (T_{av})_{\Delta H} = \frac{\delta H}{2\delta T} (\delta M_1 + 2 \sum_{k=2}^{n-1} \delta M_k + \delta M_n)$$

où T_{av} est la température moyenne [$T_{av} = (T_i + T_{i+1})/2$] entre deux isothermes magnétiques $M(H)$ mesurées à T_i et T_{i+1} et séparées par un intervalle de température constant $\delta T = T_{i+1} - T_i$; $\Delta H = H_n - H_1$ est la variation de champ magnétique qui s'effectue par pas constant de δH ; n est le nombre de points enregistrés pour chaque isotherme et $\delta M_k = [M(T_{i+1})_k - M(T_i)_k]$ est la différence entre l'aimantation mesurée au $k^{\text{ième}}$ point des isothermes enregistrées à T_{i+1} et T_i . Un programme fortran conçu au laboratoire (T. Mazet et J. Tobola) permet de traiter directement les données magnétiques pour le calcul de ΔS_M . Dans ce mémoire, ΔS_M est exprimée en $\text{mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$ qui est l'unité la plus pertinente pour les applications pratiques [13].

A.3.6 Mesures électriques

La polyvalence du PPMS permet également d'entreprendre des mesures électriques en température (1,9 – 300 K) et en champ (0 – 90 kOe). Les mesures électriques ont été réalisées en courant continu (DC) en utilisant la méthode quatre points. Les échantillons sont frittés, enrobés dans une résine polymérisant à froid puis découpés à la scie à fil en petits barreaux de dimensions moyennes : 8 mm × 2 mm × 0,3 mm. Le contact entre les quatre fils d'argent et l'échantillon est assuré par de la laque d'argent (montages réalisés par J. F. Marêché). Deux des quatre fils permettent de faire circuler le courant au travers de l'échantillon, les deux autres sont utilisés pour mesurer la différence de potentiel. La loi d'Ohm permet alors de

déterminer la résistance R de l'échantillon et, connaissant ses caractéristiques géométriques, d'en déduire sa résistivité $\rho = R \times S/L$ (L est la longueur de l'échantillon, S sa section).

Dans l'hypothèse où la loi de Matthiessen s'applique, la résistivité totale résulte de trois contributions : $\rho_{\text{tot}} = \rho_0 + \rho_{\text{ph}} + \rho_{\text{mag}}$. Le premier terme ρ_0 , faible et indépendant de la température est appelé résistivité résiduelle et provient de la diffusion des électrons par les défauts et les impuretés. La seconde contribution ρ_{ph} est due aux interactions inélastiques entre les électrons et les phonons. Cette contribution, dominante sauf à basse température, augmente avec la température en T^5 à basse température et de manière linéaire à haute température (loi de Bloch-Grüneisen). Enfin, la contribution magnétique ρ_{mag} a pour origine la diffusion des électrons par les spins localisés et, dans le cas d'arrangements non ferromagnétiques, i.e. de périodicité différente de la structure cristalline, l'existence de gaps de 'superzone' dans la zone de Brillouin et les modifications de la surface de Fermi qui en découle [14-15]. La contribution magnétique ρ_{mag} est modifiée aux températures de transition magnétiques ce qui se traduit par des anomalies sur les courbes thermiques.

Enfin, l'application d'un champ magnétique H modifie plus ou moins fortement la résistivité du matériau, c'est la magnétorésistance (MR) dont l'amplitude est mesurée par le rapport :

$$MR(H) = \frac{\rho(H) - \rho(0)}{\rho(0)}$$

où $\rho(0)$ est la résistivité du matériau en champ nul et $\rho(H)$ sa résistivité sous un champ appliqué H . On parle de magnétorésistance quand $|MR(H)| < 12\%$, de magnétorésistance géante pour $12\% < |MR(H)| < 60\%$ et de magnétorésistance colossale lorsque $|MR(H)| > 60\%$.

Photo A.7 : Diffractomètre à deux axes D1b (Institut Laue Langevin de Grenoble)

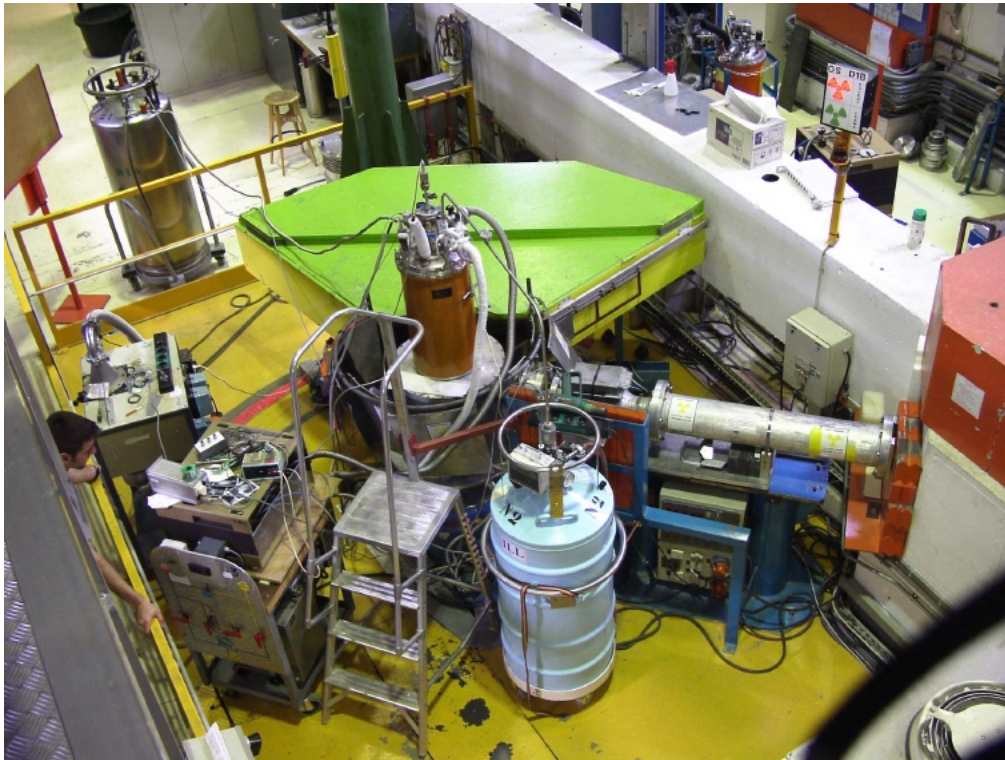
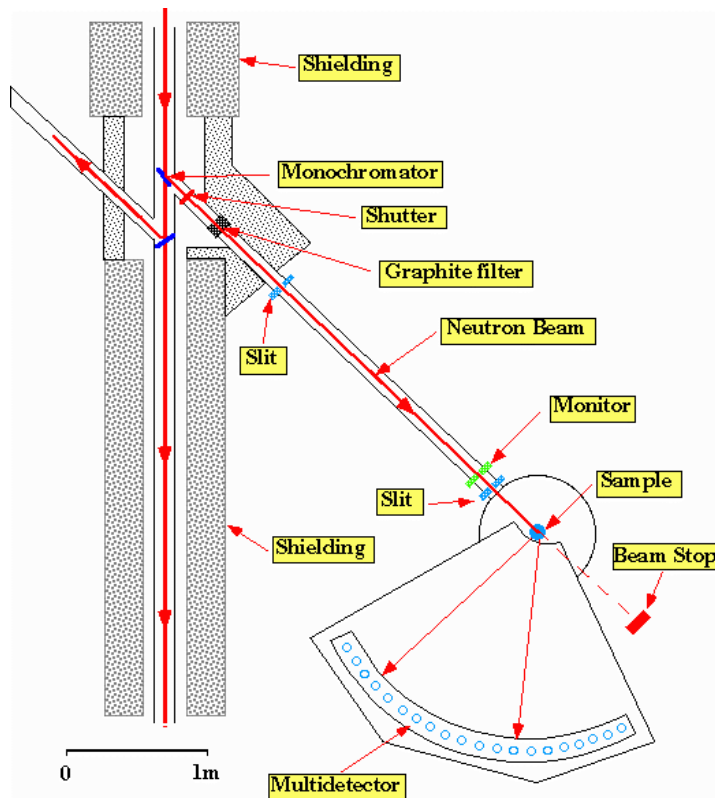


Figure A.3 : Schéma descriptif de D1b



A.3.7 Diffraction des neutrons par une poudre

A.3.7.1 Généralités

Le neutron est une particule électriquement neutre de spin 1/2 et porteuse d'un moment magnétique de $1,913 \mu_N$. Sa neutralité électrique lui confère un fort pouvoir pénétrant et la longueur d'onde pour les neutrons thermiques ($\lambda \approx 2\text{\AA}$) est de l'ordre de grandeur des distances interatomiques dans un cristal. La diffraction des neutrons est donc un outil adapté à la détermination des structures nucléaires et magnétiques [16-18].

Le rayonnement neutronique a la particularité de présenter à la fois une interaction avec la matière similaire à celle des rayons X (appelée diffraction nucléaire dans le cas des neutrons) mais aussi des interactions qui lui sont propres (interaction entre le spin du neutron et le champ magnétique dipolaire créé par les électrons non appariés, appelée diffraction magnétique). Ces deux contributions, caractérisées par des amplitudes de diffusion du même ordre de grandeur, s'ajoutent simplement en intensité lorsque les neutrons incidents sont non polarisés.

La diffusion nucléaire est isotrope et correspond à la diffusion élastique du neutron par le noyau de l'atome. Cette interaction est caractérisée par un paramètre b , appelé longueur de Fermi (ou longueur de diffusion cohérente), équivalent au facteur de diffusion atomique des rayons X. Cependant, contrairement aux rayons X, cette longueur de diffusion b est indépendante de l'angle de diffusion (le noyau pouvant être considéré comme ponctuel pour l'onde associée au neutron). Le facteur de structure nucléaire s'écrit :

$$F_N(\vec{q}) = \sum_i b_i \cdot \exp(\vec{q} \cdot \vec{r}_i) \exp(-W_i(\vec{q}))$$

où \vec{q} est le vecteur de diffusion et $\exp(-W_i(\vec{q}))$ correspond au facteur de Debye-Waller qui rend compte de l'agitation thermique (pour les systèmes isotropes, $W_i = \frac{-B_i \sin^2(\theta)}{\lambda^2}$).

La diffusion magnétique est caractérisée par le paramètre $f_j(\vec{q})$, appelé facteur de forme magnétique de l'ion j . Sa dépendance angulaire est semblable à celle du facteur de diffusion atomique des rayons X. Le facteur de structure magnétique, qui est un vecteur, s'écrit :

$$\vec{F}_M(\vec{q}) = \frac{r_0\gamma}{2} \sum_j f_j(\vec{q}) \vec{m}_{j\perp}(\vec{q}) \exp(\vec{q} \cdot \vec{r}_j) \exp(-W_j(\vec{q}))$$

$r_0 = \frac{e^2}{mc^2}$ est le rayon classique de l'électron, $\gamma \approx 1,913$ est le rapport gyromagnétique du neutron et $\vec{m}_{j\perp}(\vec{q})$ correspond à la projection du moment magnétique \vec{m}_j sur le plan perpendiculaire au vecteur de diffusion \vec{q} . On remarque que le facteur de structure magnétique contient deux types d'information : l'amplitude et la direction des moments magnétiques sur chaque site et le facteur de forme magnétique qui reflète la distribution de la densité de spin.

A.3.7.2 Mesures

L'enregistrement des spectres de diffraction neutronique a été réalisé à l'Institut Laue-Langevin de Grenoble sur l'appareillage multicompteur D1B. Le dispositif (photo A.7 et figure A.3) est équipé d'un monochromateur au germanium ($\lambda \approx 1,28 \text{ \AA}$) ou au graphite ($\lambda \approx 2,52 \text{ \AA}$) et fournit assez rapidement des diagrammes bien résolus. Un cryostat 'orange' à hélium pompé permet des enregistrements entre 1,5 et 300K. D1B peut également être équipé d'un four permettant de faire des mesures entre 300 K et 1073 K. Les nombreux enregistrements effectués sur D1B ont été rendus possibles grâce à l'aide chaleureuse de O. Isnard et A. Daramsy. Une description plus détaillée de cet appareil peut être obtenue sur le site de l'ILL : www.ill.fr

Les diffractogrammes du composé MgMn_6Ge_6 ont quant à eux été enregistrés au LLB (Saclay) en utilisant l'appareil G4-1 ($\lambda \approx 2,40 \text{ \AA}$). Les enregistrements ont été réalisés par G. André.

A.3.7.3 Traitement des données

Les structures ont été affinées par ajustement du profil total (méthode Rietveld [5], exposée brièvement ci-après) à l'aide du programme FULLPROF [6].

Le nombre de coups observés à chaque position angulaire $2\theta_i$, qui est déterminé en sommant la contribution des réflexions de Bragg (k) avoisinantes avec celle du fond continu, est modélisé en l'absence d'orientation préférentielle de l'échantillon et d'asymétrie des raies par :

$$y_{calc,i} = y_{bf,i} + S \sum_{k=k_1}^{k_2} L \cdot m_k \cdot |F_k|^2 \cdot P(2\theta_i - 2\theta_k)$$

- $y_{bf,i}$ est l'intensité du bruit au i^{eme} pas de mesure
- S est un facteur d'échelle commun à toutes les réflexions
- la sommation s'effectue sur l'intervalle $[k_1, k_2]$ avoisinant le i^{eme} pas de mesure
- L est le facteur de Lorentz
- m_k est la multiplicité de la k^{ieme} réflexion
- $|F_k|^2 = |F_{N_k}|^2 + |F_{M_k}|^2$ est la somme quadratique des facteurs de structure nucléaire et magnétique (qui incluent le terme d'agitation thermique de Debye-Waller).
- $P(2\theta_i - 2\theta_k)$ est la fonction de profil qui modélise à la fois les effets instrumentaux et propres à l'échantillon. On utilise en général une fonction gaussienne définie par :

$$G(2\theta_i - 2\theta_k) = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{H_k \sqrt{\pi}} \exp \left[-4 \ln 2 \left(\frac{2\theta_i - 2\theta_k}{H_k} \right)^2 \right]$$

- H_k correspond à la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction, dont la dépendance angulaire est donnée par la formule de Caglioli, Paoletti et Ricci [16] :
 $H_k^2 = U \tan^2(\theta_k) + V \tan(\theta_k) + W$ où U , V et W sont des paramètres affinables.

La procédure d'affinement par moindres carrés consiste à minimiser la fonction :

$$M = \sum w_i (y_{obs,i} - y_{calc,i})^2$$

où $w_i = 1/\sigma_i^2$ est la pondération affectée à l'observable $y_{obs,i}$ (nombre de coups observés au pas i). La minimisation de cette fonction permet d'obtenir les divers paramètres affinés

(paramètres de profil, positions des atomes, amplitudes et orientations des moments magnétiques, ...).

De manière analogue à la diffraction des rayons X, la qualité des ajustements est contrôlée par différents résidus qui ont été utilisés au cours de ce travail :

- Le résidu de profil pondéré : $R_{wp} = 100 \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{obs,i} - y_{calc,i})^2}{\sum_i w_i y_{obs,i}^2}}$

- Le résidu de Bragg (sur les intensités intégrées) : $R_{Bragg} = 100 \frac{\sum_i |I_{obs,i} - I_{calc,i}|}{\sum_i |I_{obs,i}|}$ qui

correspond à R_n et R_{magn} lorsque seules, respectivement, les intensités d'origine nucléaires et magnétiques sont prises en compte.

- Le résidu lié aux fluctuations statistiques en l'absence d'erreurs systématiques : $R_e = 100 \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_i w_i y_{obs,i}^2}}$

où $N-P+C$ est le nombre de degrés de liberté : N est le nombre d'observations, P le nombre de paramètres ajustés et C le nombre de contraintes entre ces paramètres.

Références bibliographiques

- 1 D. M. Clatterbuck, K.A. Gschneider Jr., *J. Magn. Magn. Mater.*, 207 (1999) 7.
- 2 C. Lefèvre, Doctorat de l'Université Nancy1, Nancy (2004).
- 3 K. Yvon, W. Jeitschko, E. Parthé, *J. Appl. Cryst.*, 10 (1977) 73.
- 4 M. Evain, Programme U-FIT, Institut des Matériaux de Nantes (1992).
- 5 H.M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.*, 2 (1969) 65.
- 6 J. Rodriguez-Caravajal, Programme FULLPROF, *Physica B*, 192 (1993) 55.
- 7 J.L. Pouchon, F. Pichoir, *Rech. Aerosp.* 3 (1984) 13.
- 8 Z. Otwinowski, W. Minor, Processing of X-ray diffraction data collected in oscillation mode, dans: C.W. Carter Jr., R.M. Sweet (Eds.), *Macromolecular Crystallography part A, Methods in Enzymology*, Vol. L76, Academic Press, 1997, p.307.
- 9 R.H. Blessing, *Crystallogr. Rev.* 1 (1987) 3.
- 10 G.M. Sheldrick, SHELXL97. Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Gottingen, Germany, 1997.
- 11 A. Ibers, W.C. Hamilton, *Tables Internationales de Cristallographie*, Vol. 4, Kynoch, Birmingham (1974) 71.
- 12 V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner, Jr., *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 565.
- 13 V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner, Jr., *J. Appl. Phys.* 90 (2001) 4614.
- 14 H.G.M. Duijn, Doctorat de l'Université d'Amsterdam, Amsterdam (2000).
- 15 M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, *Phys. Rev. Lett.* 61 (1988) 2472.
- 16 G.L. Squires, *Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering*, Cambridge University Press, Londres 1978.
- 17 D.L. Price, K. Sköd, *Methods of Experimental Physics : Neutron Scattering (Part A)*, Vol. 23, Academic Press, New-York, 1987.
- 18 J. Rossat-Mignod, *Methods of Experimental Physics : Neutron Scattering (Part C)*, Vol. 23, Academic Press, New-York, 1987.