



**HAL**  
open science

# État de valence de l'ytterbium dans $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ et ses dérivés : matériaux magnétocaloriques haute température

Lucas Eichenberger

► **To cite this version:**

Lucas Eichenberger. État de valence de l'ytterbium dans  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$  et ses dérivés : matériaux magnétocaloriques haute température. Autre. Université de Lorraine, 2015. Français. NNT : 2015LORR0252 . tel-01754537

**HAL Id: tel-01754537**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01754537v1>**

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](mailto: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.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

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

---

**Thèse**

Présentée par

**Lucas Eichenberger**

En vue de l'obtention du titre de

**Docteur de l'Université de Lorraine**Spécialité : **Chimie du Solide**

---

**Etat de valence de l'ytterbium dans  
YbMn<sub>6</sub>Ge<sub>6-x</sub>Sn<sub>x</sub> et ses dérivés.  
Matériaux magnétocaloriques haute température**

---

*Thèse soutenue publiquement le 10 décembre 2015 à Nancy***Membres du jury :**

Daniel Malterre	Professeur, IJL, Université de Lorraine	<b>Président</b>
Valérie Paul-Boncour	Directeur de Recherche au CNRS, ICMPE, Université Paris-Est	<b>Rapporteur</b>
Sébastien Burdin	Maître de Conférences HDR, LOMA, Université de Bordeaux	<b>Rapporteur</b>
Sophie Tencé	Chargée de Recherche au CNRS, ICMCB, Université de Bordeaux	<b>Examineur</b>
François Baudalet	Directeur de Recherche au CNRS, Synchrotron SOLEIL	<b>Examineur</b>
Bernard Malaman	Professeur Emérite, IJL, Université de Lorraine	<b>Examineur</b>
Thomas Mazet	Professeur, IJL, Université de Lorraine	<b>Directeur</b>





# Remerciements

Je tiens tout d'abord à adresser mes plus sincères remerciements à Thomas Mazet qui a accepté de m'encadrer durant ces trois années. Ses compétences, sa pédagogie et ses intuitions scientifiques ont été d'une grande aide pour moi. Merci de m'avoir fait confiance (mis à part le jour où la balle a touché le filet...), merci de m'avoir aidé à chaque fois que c'était nécessaire et merci pour tous les bons moments que nous avons partagés.

Je souhaite aussi remercier 'El Professor' Bernard Malaman. D'une part pour m'avoir enseigné avec rigueur les différentes méthodes de synthèse de l'équipe ainsi que pour ses nombreux conseils scientifiques. D'autre part pour tous les séjours passés en sa compagnie, à Grenoble ou en Italie, qui resteront à jamais gravés dans ma mémoire.

Je tiens à adresser tous mes remerciements à Daniel Malterre qui m'a fait l'honneur de présider le jury et qui m'a apporté bon nombre de conseils, que ce soit lors de nos séjours à SOLEIL ou lors de la soutenance. Je remercie Valérie Paul-Boncour et Sébastien Burdin qui ont accepté d'être rapporteurs de ce travail de thèse, ainsi que Sophie Tencé et François Baudalet pour en avoir été les examinateurs. Merci à tous d'avoir apporté un œil critique sur ce travail et pour le temps que vous m'avez consacré.

Un énorme merci à tous les membres de l'équipe 'Composés Intermétalliques et Matériaux Hybrides': Anne Vernière, Michel François et Gérard Venturini. Leur accueil et leur soutien quotidien permet à chaque nouveau membre de progresser dans les meilleures conditions. Ce fut un réel plaisir de partager ces quelques années à leurs côtés. Je remercie aussi les anciens et nouveaux camarades thésards et/ou stagiaires : Pierric Lemoine, Romain Sibille et Quentin Recour pour leurs conseils et pour avoir su accompagner mes premiers pas au laboratoire. Alexy Dianoux, Arnaud Magnette, Qirong Wang, Roseline Esmilaire et Hafida Charaf pour leur grande sympathie et leur disponibilité, je leur souhaite le meilleur pour la suite.

Merci à toutes les personnes avec lesquelles j'ai eu plaisir à travailler ou à discuter lors des séjours neutrons ou synchrotron : Vivian Nassif, Bachir Ouladdiaf, Lukas Keller, Matthias Frontzek et un très grand merci à Virginie Simonet et Eric Ressouche (sans oublier le petit Luc) pour leur grande générosité. Je remercie très sincèrement Lucie Nataf et François Baudalet grâce à qui les longs séjours à SOLEIL se sont toujours très bien déroulés.

Je tiens également à remercier tous les membres du laboratoire qui m'ont aidé dans mes travaux ou avec lesquels j'ai pu partager de bons moments : Pascal Villéger, Thierry Schweitzer, Lionel Aranda, Léo Portebois pour leurs conseils techniques, mais aussi Michel Vergnat, Hervé Rinnert, Sébastien Cahen, Thomas Hauet, Ghouti Medjahdi, Pierre Delcroix, Stéphane Suire, Luc Moreau, ainsi que tous les voisins de l'équipe 'Corrosion'.

Je remercie Philippe Lagrange pour son accueil et son aide lors de ma première expérience d'enseignement à l'EEIGM, ainsi que messieurs Christophe Carpier et Thierry Delatour pour leur amitié et tous les bons moments partagés pendant ou après les séances de TP.

Je remercie les copains de tous horizons avec qui j'ai partagé les joies du doctorat et de la vie étudiante : Mama (ma rivale), Drouspatz (mon jumeau des Vosges), Flofli Smith, Matt GG, Marty SC, Moinelspatz, Snoop Momo, Luc, Merguez, Gabichou, Marjorie, Mylène, Pierre. Je remercie aussi ceux qui sont là depuis le début : BenJul, Pilu, Jojo, Elo, Kink, Didine, le Chouin, Wem, Carole, Kéké, Steph, Liam, Cécile, Elie, Youl, Pep's, Dam's. Je remercie tout particulièrement ma team BCV qui m'apporte du plaisir tous les week-ends depuis maintenant 20 ans, ainsi que tous les sportifs que j'ai pu côtoyer (pousse-citrouille, vététistes).

Je terminerai en remerciant de tout mon cœur Anaïs, mes parents, mes grands-parents, les jeunes époux, ma famille, ma belle-famille et les Boedec (merci Matt !) pour leur soutien inestimable tout au long de mon cursus universitaire.

Merci à tous !





## Table des matières

<b>Introduction générale</b> .....	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Méthodes expérimentales</b> .....	<b>5</b>
I.1. Synthèse des échantillons.....	5
I.1.1. Synthèse en ampoule de silice (protocole A).....	5
I.1.2. Synthèse en creuset de molybdène (protocole B).....	6
I.1.3. Synthèse au four à induction haute fréquence.....	7
I.2. Méthodes de caractérisation.....	7
I.2.1. Diffraction des rayons X sur poudre.....	7
I.2.2. Analyse à la microsonde électronique de Castaing.....	8
I.2.3. Mesures magnétiques macroscopiques.....	9
I.2.3.a. Les appareils de mesure magnétique.....	9
I.2.3.b. Les mesures magnétiques.....	10
I.2.4. Diffraction des neutrons sur poudre.....	12
I.2.4.a. Principes.....	12
I.2.4.b. Mesures.....	13
I.2.4.c. Traitement des données.....	15
I.2.5. Expériences sous pression.....	17
I.2.5.a. Diffraction des rayons X sous pression.....	17
I.2.5.b. Diffraction des neutrons sous pression.....	19
I.2.5.c. Absorption X et dichroïsme circulaire magnétique au seuil L <sub>3</sub> de l'ytterbium.....	20
I.3. Références bibliographiques.....	28
<b>Chapitre II : Etat de l'art sur les alliages YbMn<sub>6</sub>Ge<sub>6-x</sub>Sn<sub>x</sub></b> .....	<b>31</b>
II.1. Généralités sur le comportement de l'ytterbium dans les solides.....	31
II.1.1. Introduction.....	31
II.1.2. Fermions lourds.....	32
II.1.3. Compétition entre effet Kondo et interactions RKKY : diagramme de phase de Doniach.....	32
II.1.4. L'ytterbium de valence intermédiaire.....	34

II.2. Cristallochimie et état de valence de l'ytterbium dans les composés $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ .....	36
II.2.1. La structure type CoSn B35 .....	36
II.2.2. Types structuraux rencontrés dans les composés $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ .....	37
II.2.2.a. Le type structural $\text{HfFe}_6\text{Ge}_6$ .....	37
II.2.2.b. Le type structural $\text{SmMn}_6\text{Sn}_6$ .....	38
II.2.3. Cristallochimie des composés $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ .....	39
II.2.4. Evolution de la valence de l'ytterbium en fonction de la concentration en étain dans la série $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ .....	41
II.3. Propriétés magnétiques des phases $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ .....	43
II.3.1. Structures et transitions magnétiques dans les composés de la série $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ .....	43
II.3.2. Spectroscopie Mössbauer de $^{170}\text{Yb}$ .....	51
II.4. Effets de la température sur la valence de l'ytterbium dans la série $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ .....	53
II.5. Bilan .....	58
II.6. Références bibliographiques .....	61
<b>Chapitre III : Les alliages <math>\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x</math> riches en étain (<math>x \geq 3,8</math>) .....</b>	<b>65</b>
III.1. Etude de la lacune de miscibilité ( $4,6 \leq x \leq 5,3$ ) .....	65
III.1.1. Synthèse et cristallochimie .....	65
III.1.2. Esquisse de la lacune de miscibilité.....	68
III.2. Synthèse et cristallochimie des alliages $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ riches en Sn.....	70
III.3. Propriétés magnétiques macroscopiques .....	74
III.4. Etude par diffraction des neutrons des alliages $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ riches en Sn .....	76
III.4.1. Les composés $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,35}\text{Sn}_{4,65}$ et $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,05}\text{Sn}_{4,95}$ .....	77
III.4.2. Les composés avec $5,12 \leq x \leq 5,20$ .....	78
III.4.3. Diagramme de phase magnétique.....	80
III.5. Mesures XMCD et XANES au seuil $L_3$ de l'ytterbium .....	83
III.5.1. Evolution du signal XMCD avec la température et la composition.....	83
III.5.2. Evolution de la valence de l'ytterbium avec la température et la composition .....	86
III.6. Bilan et perspectives .....	89
III.7. Références bibliographiques.....	92

## **Chapitre IV : Influence de la pression extérieure sur les propriétés physiques des alliages**

<b>YbMn<sub>6</sub>Ge<sub>6-x</sub>Sn<sub>x</sub></b> .....	<b>93</b>
IV.1. Introduction .....	93
IV.2. Diffraction des rayons X sous pression .....	94
IV.2.1. Affinement des données de diffraction .....	94
IV.2.2. Equation d'état et module d'incompressibilité .....	96
IV.3. Effets de la pression externe sur l'état de valence de l'ytterbium .....	98
IV.3.1. Enregistrement et traitement des données XANES .....	98
IV.3.2. Discussion.....	101
IV.4. Effets de la pression externe sur les propriétés magnétiques de l'ytterbium .....	106
IV.4.1. Introduction.....	106
IV.4.2. Enregistrement et traitement des données XMCD .....	107
IV.4.3. Analyse des résultats .....	110
IV.5. Bilan et perspectives.....	112
IV.6. Références bibliographiques.....	114

## **Chapitre V : Effets de substitutions chimiques : étude des alliages YbMn<sub>6</sub>(Ge,Sn,Ga)<sub>6</sub> et**

<b>Yb<sub>1-x</sub>Lu<sub>x</sub>Mn<sub>6</sub>Sn<sub>6</sub></b> .....	<b>115</b>
V.1. Introduction.....	115
V.2. Etude des nouveaux composés YbMn <sub>6</sub> (Ge,Sn,Ga) <sub>6</sub> .....	116
V.2.1. Présentation .....	116
V.2.2. Synthèse et cristallographie des composés YbMn <sub>6</sub> (Ge,Sn,Ga) <sub>6</sub> .....	117
V.2.3. Propriétés magnétiques des composés YbMn <sub>6</sub> (Ge,Sn,Ga) <sub>6</sub> .....	121
V.2.3.a. Propriétés thermomagnétiques.....	121
V.2.3.b. Etude par diffraction des neutrons.....	124
V.2.4. Etat de valence de l'ytterbium dans les composés YbMn <sub>6</sub> (Ge,Sn,Ga) <sub>6</sub> .....	127
V.2.5. Discussion .....	129
V.2.6. Cycles d'hystérésis à 5 K .....	131
V.2.7. Bilan.....	133
V.3. Etude des nouveaux composés Yb <sub>1-x</sub> Lu <sub>x</sub> Mn <sub>6</sub> Sn <sub>6</sub> .....	134
V.3.1. Introduction .....	134
V.3.2. Synthèse et cristallographie des composés Yb <sub>1-x</sub> Lu <sub>x</sub> Mn <sub>6</sub> Sn <sub>6</sub> .....	135
V.3.3. Etat de valence de l'ytterbium dans la série Yb <sub>1-x</sub> Lu <sub>x</sub> Mn <sub>6</sub> Sn <sub>6</sub> .....	137

V.3.4. Propriétés magnétiques et magnétocaloriques .....	138
V.3.5. Bilan et perspectives.....	141
V.4. Références bibliographiques .....	143
<b>Chapitre VI : Matériaux magnétocaloriques pour les applications à haute température .....</b>	<b>145</b>
VI.1. Généralités sur l'effet magnétocalorique .....	145
VI.1.1. Historique.....	145
VI.1.2. Définition et approche thermodynamique .....	146
VI.1.3. Evaluation de la performance d'un matériau magnétocalorique.....	150
VI.1.4. Applications.....	153
VI.1.5. Les matériaux.....	154
VI.2. Propriétés magnétiques et magnétocaloriques des nouveaux composés $Mn_{4-x}Fe_xGa_2Sn$ .....	155
VI.2.1. Introduction.....	155
VI.2.2. Synthèse et cristallographie des composés $Mn_{4-x}Fe_xGa_2Sn$ .....	155
VI.2.3. Propriétés magnétiques macroscopiques.....	157
VI.2.4. Propriétés magnétocaloriques.....	159
VI.3. Propriétés magnétocaloriques de $Fe_3Sn_2$ .....	161
VI.3.1. Le composé $Fe_3Sn_2$ .....	161
VI.3.2. Propriétés magnétocaloriques .....	162
VI.4. Bilan.....	163
VI.5. Références bibliographiques.....	165
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>167</b>







# Introduction générale

Ce mémoire présente les travaux de recherche que j'ai débutés en octobre 2012 au sein de l'équipe 103 'Composés intermétalliques et matériaux hybrides' de l'Institut Jean Lamour (UMR 7198 CNRS, Université de Lorraine) sous la direction du Professeur Thomas Mazet. L'étude s'inscrit dans la continuité des recherches menées au sein de l'équipe depuis une trentaine d'années. Chronologiquement, l'équipe fondée par le Professeur Bernard Malaman s'est d'abord intéressée à la cristallographie de composés intermétalliques binaires ou ternaires de formules générales  $T_yX_z$  ou  $R_xT_yX_z$ , qui associent un métalloïde  $X$  (= Si, Ge, Sn, Ga, In) à des métaux  $R$  et  $T$  de taille et d'électronégativité différentes ( $R$  = alcalins, alcalino-terreux, lanthanides ou métaux de transition du début de série ;  $T$  = métaux de transition du milieu de la série). Ces phases contenant potentiellement deux éléments magnétogènes ( $R$  = lanthanide ;  $T$  = Cr, Mn, Fe, Co ou Ni), les travaux de l'équipe se sont naturellement étendus vers la fin des années 1980 à l'étude des propriétés magnétiques de ces matériaux. Enfin, depuis une dizaine d'années, l'équipe consacre une partie de son activité de recherche aux matériaux magnéto-caloriques pour les applications.

Ce type de composés intermétalliques comporte de très nombreux représentants. Ce sont en général des composés métalliques, mais les liaisons chimiques qui assurent leur cohésion manifestent également un caractère partiellement covalent (liaison forte et directionnelle) et ionique (transfert de charges). Leur cristallographie extrêmement riche s'accompagne d'une grande diversité dans leurs propriétés physiques. En effet, ils présentent de nombreuses propriétés intéressantes du point de vue fondamental (effet Kondo, valence intermédiaire, fermions lourds, magnétisme exotique ...) mais aussi pour des applications actuelles ou à venir (aimants permanents, matériaux magnéto-caloriques ...).

Cette dualité se retrouve dans les travaux de recherche que j'ai menés ces trois dernières années. La majeure partie de mon activité a concerné l'étude des alliages  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$  et de leurs dérivés. Ces alliages ont été synthétisés pour la première fois dans le cadre de la thèse de H. Ihou-Mouko (Thèse UHP Nancy I, Nancy, 2006). Les travaux de H. Ihou-Mouko et les études menées ultérieurement ont révélé le comportement particulièrement étonnant de l'ytterbium dans les alliages  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$  en milieu de série : bien que de valence intermédiaire ( $v \sim 2,9$ ) l'ytterbium s'y ordonne magnétiquement à température élevée (jusqu'à  $T_{Yb} \sim 110$  K) et, à l'opposé du comportement habituel, sa valence augmente au refroidissement. Dans la très grande majorité des composés métalliques à ytterbium de valence intermédiaire étudiés jusqu'à présent, l'ytterbium est

allié à des éléments non magnétiques. Les interactions d'échange de type RKKY, relativement faibles, entrent en compétition avec l'écrantage Kondo, de telle sorte que l'ordre magnétique du sous-réseau d'ytterbium, s'il existe, ne se développe qu'à basse température ( $< 5$  K) et lorsque l'ytterbium est pratiquement trivalent. A ma connaissance, la série  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$  est le seul système identifié à ce jour où l'ytterbium de valence intermédiaire est en interaction avec un sous-réseau  $3d$  (ici Mn) fortement magnétique. Il est probable que tout ou partie des propriétés singulières de l'ytterbium dans cette série tirent leur origine de cette interaction d'échange Yb-Mn, l'interaction d'échange entre un élément  $4f$  et un métal  $3d$  étant significativement plus forte que les interactions  $4f-4f$  de type RKKY. A l'entame de ce travail de thèse, il m'a été demandé de compléter l'étude des alliages  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ , en effectuant notamment des expériences sous pression et en étudiant l'influence de substitutions chimiques judicieusement choisies. Dans le cadre de ces travaux j'ai, pour la première fois au sein de l'équipe 'Composés Intermétalliques et Matériaux Hybrides', réalisé des expériences d'absorption X et de dichroïsme circulaire magnétique des rayons X au seuil  $L_3$  de l'ytterbium.

L'aspect plus applicatif de mon travail de thèse concerne l'identification de matériaux magnétocaloriques pour les applications à haute température. L'effet magnétocalorique correspond à la variation de température ou d'entropie d'un solide soumis à un champ magnétique variable. Cet effet est employé depuis plusieurs décennies pour atteindre les très basses températures ( $< 1$  K). Depuis ces vingt dernières années, un important effort de recherche est mené au niveau international afin d'exploiter cet effet dans des applications de réfrigération au voisinage de l'ambiante. Plus récemment, des travaux ont été initiés pour tirer profit de l'effet magnétocalorique dans des applications fonctionnant à plus haute température comme les pompes à chaleur ou la conversion de l'énergie. J'ai donc contribué aux premiers travaux de l'équipe sur la recherche de matériaux magnétocaloriques à température de travail élevée ( $> 330$  K).

A la suite de l'introduction générale, ce mémoire est structuré de la façon suivante :

Dans le premier chapitre sont présentées les méthodes expérimentales d'élaboration et de caractérisation que j'ai utilisées lors de ce travail de thèse.

Les quatre chapitres suivants concernent les phases à l'ytterbium. Le chapitre II résume l'état des connaissances sur les solides intermétalliques à base d'ytterbium de valence intermédiaire avant de rappeler les principaux résultats des études précédentes sur le système  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ . Le chapitre III porte sur des nouveaux alliages riches en Sn ( $x \sim 5$ ) que j'ai stabilisés et permet de compléter les connaissances sur la cristallographie, l'état de valence et les propriétés magnétiques de

l'ytterbium dans la solution solide  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ . Le chapitre IV est consacré à l'étude du comportement physique de l'ytterbium dans ces alliages sous l'influence de la pression externe. Le chapitre V concerne les nouveaux composés obtenus par substitution de l'ytterbium ou du métalloïde.

Le sixième et dernier chapitre, le plus court, porte sur les matériaux magnéto-caloriques pour les applications à haute température. La première partie discute des matériaux, des aspects thermodynamiques de l'effet magnéto-calorique et de ses applications alors que la seconde partie regroupe les résultats obtenus au cours de ce travail.

Le mémoire se termine par une conclusion générale. J'y résume les principaux résultats obtenus et y évoque quelques-unes des perspectives qui me semblent découler de mon travail.



# Chapitre I

## Méthodes expérimentales

### I.1. Synthèse des échantillons

L'ensemble des composés polycristallins étudiés au cours de ces travaux de recherche a été synthétisé à partir du mélange stœchiométrique de leurs constituants (pureté > 99,99 %), sous forme de poudre (germanium, manganèse, fer), de grenaille (étain), de morceaux (gallium) ou de limailles (ytterbium, lutécium).

Pour éviter leur oxydation, les éléments sont conservés et travaillés (broyés, limés, découpés) en boîte à gants sous atmosphère d'argon de haute pureté ( $H_2O < 4$  ppm,  $O_2 < 2$  ppm).

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

La plupart des composés ont été synthétisés en plaçant le mélange des constituants, sous forme de pastille compacte (entre 1 et 2 g), dans une ampoule de silice scellée sous atmosphère d'argon ( $\sim 400$  mbar) pour éviter l'oxydation. Celle-ci est ensuite introduite dans un four tubulaire pour permettre la synthèse par frittage avec un premier traitement thermique d'environ une semaine à 500 °C, température à laquelle l'étain réagit avec le manganèse sans adhérer à la paroi de silice. Le mélange est ensuite broyé, pastillé à nouveau et enfermé dans une nouvelle ampoule de silice pour un recuit d'une à deux semaines, à une température comprise entre 550 °C et 720 °C suivant le composé, afin d'obtenir une parfaite homogénéisation. A la sortie du four, les produits subissent une trempe thermique rapide à l'eau.

L'ytterbium est un métal très volatil à haute température. Lorsque l'on travaille avec cet élément et le protocole A, il est indispensable d'en introduire un petit excès ( $\sim 20$  %) pour compenser la perte de masse durant le premier traitement thermique. Cela entraîne la présence d'une quantité non négligeable (entre 5 et 8 % massique) d'oxyde d'ytterbium ( $Yb_2O_3$ ). Cette impureté ne gêne pas les mesures magnétiques ( $Yb_2O_3$  s'ordonne antiferromagnétiquement à 2,3 K [1]), mais elle est indésirable pour les mesures d'absorption X et l'étude des variations de valence de l'ytterbium dans un composé. Il est donc indispensable d'employer une autre

méthode de synthèse pour réduire le taux d'oxyde, en utilisant des creusets de molybdène (protocole B).

### I.1.2. Synthèse en creuset de molybdène (protocole B)

Pour ces synthèses, toute la préparation est réalisée en boîte à gants. Le mélange des constituants sous forme de pastille est introduit dans un creuset en molybdène, puis le couvercle est soudé à l'arc électrique grâce à un dispositif placé à l'intérieur de la boîte à gants (Figure I.1). Le contenu est ainsi isolé de l'atmosphère extérieure sous une atmosphère d'argon de haute pureté. La pression, plus élevée que dans les ampoules de silice, ainsi que le faible volume des creusets en molybdène ( $\sim 4,25 \text{ cm}^3$ ) permettent d'atteindre rapidement la pression de vapeur saturante de l'ytterbium et ainsi de réduire considérablement la perte en ytterbium. Après avoir placé le creuset dans une ampoule de silice scellée sous vide secondaire pour éviter l'oxydation du molybdène, la synthèse se fait par frittage, de la même façon que pour le protocole A. Il est en outre nécessaire d'utiliser un creuset interne en carbone vitreux puisque certains composants sont susceptibles de réagir avec le molybdène (ex. :  $\text{Mo}_3\text{Ge}$ ,  $\text{Mo}_3\text{Ga}$ ).

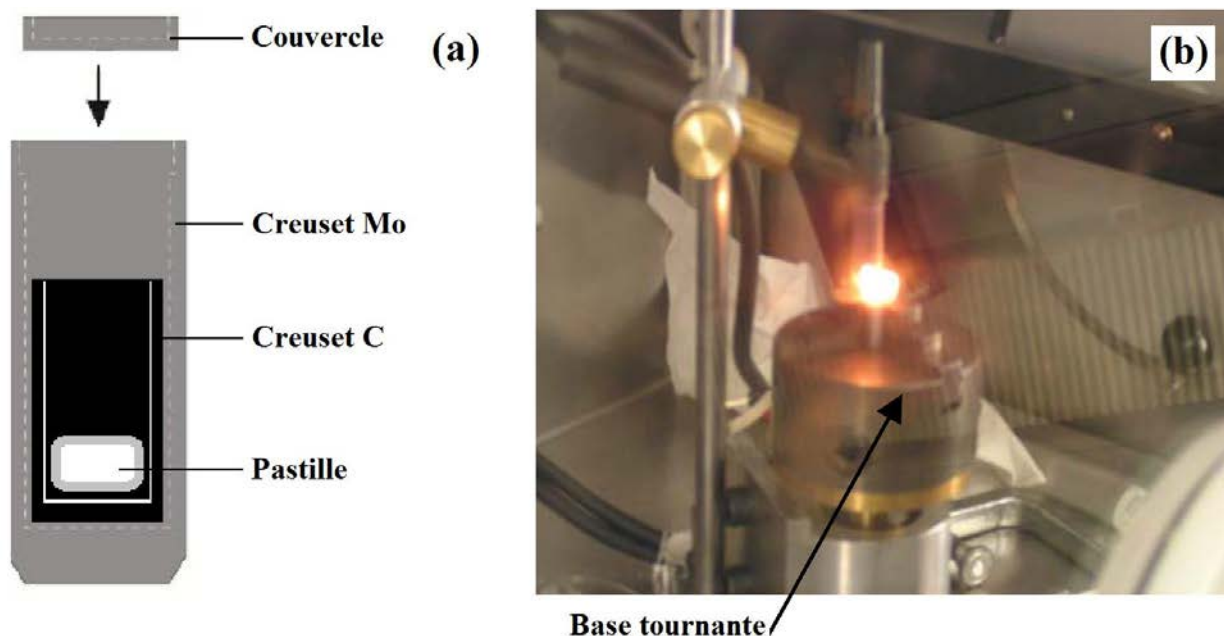


Figure I.1 : Schéma descriptif d'un creuset en molybdène (a) et dispositif de soudure à l'arc (b).



### **I.1.3. Synthèse au four à induction haute fréquence**

Le four à induction haute fréquence (four HF) est basé sur le principe de l'induction électromagnétique. Un métal conducteur de l'électricité soumis à l'application d'un champ magnétique variable est le siège de courants électriques induits (courants de Foucault). Ils se dissipent ensuite par effet joule à l'intérieur de la pièce métallique dans laquelle ils ont été créés provoquant ainsi son échauffement.

Expérimentalement, les différents éléments chimiques sont placés dans un creuset de semi-lévitation en cuivre, refroidi par un circuit d'eau (évitant la fusion du creuset et la pollution des échantillons) et séparé du milieu extérieur par un tube en silice. La fusion est réalisée en utilisant une contre pression d'argon d'environ 700 mbar afin de limiter la volatilisation des éléments. Le champ d'induction est produit par des spires tubulaires en cuivre entourant le creuset de semi-lévitation, qui sont également refroidies à l'eau.

Cette technique de synthèse présente l'avantage d'être particulièrement adaptée à l'élaboration d'échantillons métalliques et permet d'atteindre rapidement des températures élevées (de l'ordre de 1500 °C) et localisées.

## **I.2. Méthodes de caractérisation**

### **I.2.1. Diffraction des rayons X sur poudre**

Cette technique de caractérisation demeure la plus répandue pour l'étude de composés polycristallins. Elle est facile à mettre en place et permet un premier contrôle de la nature et de la pureté des échantillons synthétisés.

Un appareil de laboratoire de type Philips X'Pert Pro (Panalytical) [2] a été utilisé en géométrie Bragg-Brentano. Dans cette configuration, dite  $\theta$ - $\theta$ , l'échantillon est fixe alors que la source et le détecteur sont en mouvement (Figure I.2). Ce diffractomètre est muni d'une anticathode en cuivre ( $\lambda_{K\alpha 1} = 1,54056 \text{ \AA}$  et  $\lambda_{K\alpha 2} = 1,54439 \text{ \AA}$ ) et d'un détecteur X'celerator utilisant la technologie RTMS (Real Time Multiple Strip) permettant la réduction du temps de mesure tout en évitant la saturation du détecteur. L'ensemble est contrôlé par le logiciel *X'Pert Data Collector* et permet d'obtenir des diffractogrammes de bonne qualité sur un large intervalle angulaire ( $2^\circ < 2\theta < 161,5^\circ$ ) et pour des températures comprises entre 140 K et 723 K.



Figure I.2 : Diffractomètre Philips X'Pert Pro.

Tous les diffractogrammes obtenus ont été analysés en utilisant la méthode Rietveld [3,4] implantée dans le logiciel FULLPROF [5,6]. Cette méthode consiste à minimiser l'écart entre les intensités observées et calculées, par la méthode des moindres carrés (voir détail section I.2.4.c). Le profil des réflexions est modélisé en employant une fonction de profil des raies de Bragg de type 'pseudo-Voigt' simple (fonction 'Npr = 5' dans FULLPROF). En plus des paramètres de profil des raies, les affinements comprennent le facteur d'échelle, le décalage de zéro, les paramètres de maille, certaines coordonnées atomiques ainsi que les taux d'occupation des différents sites cristallographiques.

### **I.2.2. Analyse à la microsonde électronique de Castaing**

Lors de l'analyse à la microsonde électronique, la zone d'intérêt d'un l'échantillon est bombardée et excitée par un faisceau d'électrons focalisé et de forte énergie, entraînant l'émission de rayons X caractéristiques des éléments présents lors de la désexcitation [7,8]. Cette méthode d'analyse permet de vérifier la composition élémentaire d'une (ou des) phase(s) intermétallique(s), pour les éléments chimiques compris entre le bore et l'uranium, par comparaison à des étalons de référence, aussi appelés standards. Ces derniers sont des alliages binaires ou ternaires, de composition connue, et sont choisis de manière à ce que les effets de matrice et les déplacements chimiques des éléments soient les plus proches possibles de ceux des échantillons. Il est cependant difficile de détecter les éléments légers car leur désexcitation se fait souvent via l'émission d'électrons Auger ou de photons X de faible énergie qui sont facilement absorbés par les autres atomes.

Ces mesures ont été réalisées au Centre de Compétences en Microscopies Electroniques et Microsondes (CC MEM) de l'Université de Lorraine sur une microsonde électronique de Castaing (Cameca SX100) équipée de spectromètres à dispersion de longueur d'onde (WDS : *Wavelength Dispersive Spectrometers*), permettant la dispersion des photons X émis par diffraction sur un cristal analyseur. Ils sont ensuite détectés par un compteur à gaz en régime proportionnel, les mesures étant corrigées de l'absorption des autres éléments à l'aide d'un programme de correction ZAF (mode calcul PAP [9]). Avant l'analyse, les échantillons, sous forme de poudre, sont enrobés dans une résine polymérisant à froid, polis sur une pâte diamantée jusqu'à obtenir une granulométrie de 1  $\mu\text{m}$ , puis métallisés au carbone. Pour chaque phase d'un même échantillon, plusieurs points de mesures sont indispensables pour obtenir une valeur moyenne de la composition chimique et un écart type.

### **I.2.3. Mesures magnétiques macroscopiques**

#### **I.2.3.a. Les appareils de mesure magnétique**

Deux appareils ont servi à la détermination des propriétés magnétiques macroscopiques : un magnétomètre à échantillon vibrant VSM (*Vibrating Sample Magnetometer, ADE Technology*) et un PPMS-9T (*Physical Properties Measurement System, Quantum Design*) (Figure I.3).

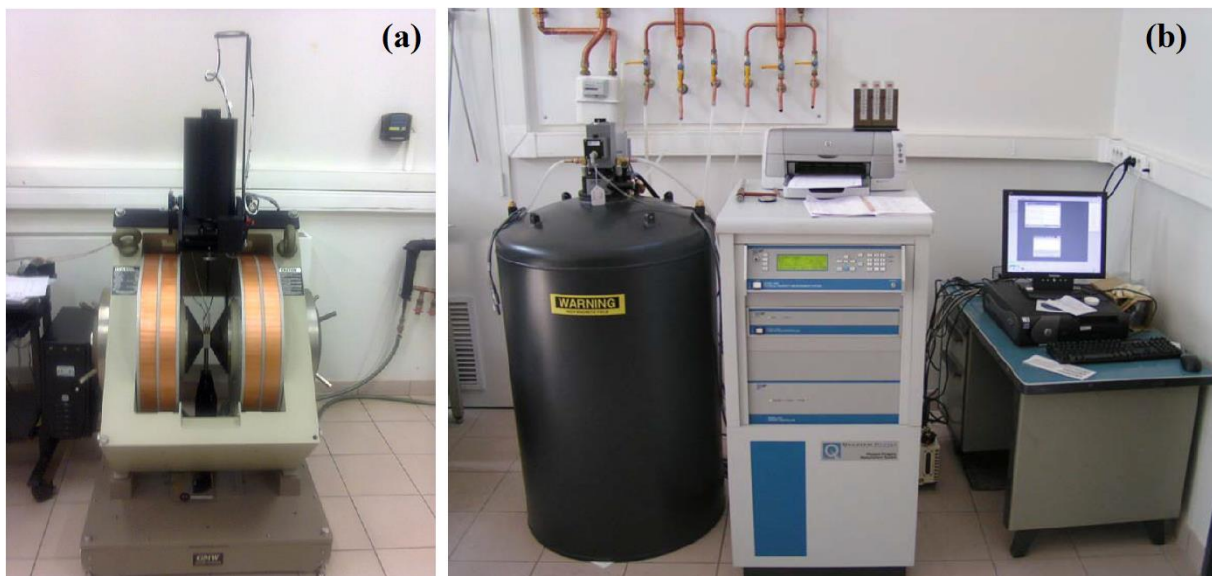


Figure I.3 : Appareils de mesure magnétique : VSM-ADE (a) et PPMS-9T (b).

- Magnétomètre à échantillon vibrant VSM (ADE Technology)

Le VSM permet de réaliser des mesures magnétiques entre 300 K et 1000 K sous des champs magnétiques appliqués par un électroaimant, compris entre 0 et 28 kOe (0 - 2,8 T). L'échantillon, sous forme de pastille, est fixé en bout d'une canne de silice à l'aide d'une céramique. Le principe de cet appareil repose sur une méthode de flux : l'ensemble vibre verticalement et génère une variation de flux magnétique dans les bobines de mesure, qui est proportionnelle à l'aimantation de l'échantillon. Cela permet une mesure directe de l'aimantation  $M$  ou de la susceptibilité magnétique  $\chi$ .

Cet appareil permet d'atteindre des températures élevées, grâce à la circulation d'un flux de gaz chauffé (argon ou azote), tout en mesurant des signaux magnétiques avec une résolution de l'ordre de  $10^{-6}$  emu. Cependant l'utilisation d'un électroaimant limite la valeur maximale du champ magnétique appliqué à 2,8 T.

- PPMS-9T (Quantum Design)

Le PPMS-9T, grâce à son option ACMS (AC/DC Magnetometry System), permet de réaliser des mesures magnétiques entre 1,8 K et 350 K sous des champs magnétiques appliqués par une bobine supraconductrice, compris entre 0 et 90 kOe (0 - 9 T). Ici, l'échantillon est introduit sous forme de poudre dans un porte-échantillon diamagnétique rigide ou sous forme de pastille dans une gélule diamagnétique fixée en bout d'une paille également diamagnétique. La mesure se fait par extraction axiale de l'échantillon, celui-ci étant déplacé selon l'axe de la bobine supraconductrice, générant une variation de flux magnétique dans les bobines de mesure, encore une fois proportionnelle à l'aimantation de l'échantillon.

Une enceinte cryostatique est indispensable pour le fonctionnement de la bobine supraconductrice. L'ensemble permet d'atteindre 1,8 K, mais empêche la réalisation de mesures à hautes températures (> 350 K). Le PPMS présente l'avantage de pouvoir être utilisé pour des mesures très variées (magnétométrie, chaleur spécifique, résistivité...) grâce à une gamme de modules connectables au fond du cryostat, et facilement interchangeables.

### **I.2.3.b. Les mesures magnétiques**

Les deux types de mesure utilisés pour l'étude des propriétés magnétiques macroscopiques sont : la mesure de l'aimantation en fonction de la température (à champ magnétique appliqué constant) et la mesure isotherme de l'aimantation en fonction du champ appliqué.

- Mesure de l'aimantation en fonction de la température  $M(T)$

Etudier la variation thermique de l'aimantation permet de mettre en évidence les comportements magnétiques macroscopiques (ferromagnétisme, antiferromagnétisme, ...) ainsi que les températures de mise en ordre magnétique.

La mesure de l'aimantation en fonction de la température peut se faire suivant plusieurs méthodes, les plus courantes étant :

- Les mesures en *Zero Field Cooled* (ZFC)
- Les mesures en *Field Cooled* (FC)

Dans la méthode ZFC, l'échantillon est refroidi à la température de mesure la plus basse, sans appliquer de champ magnétique extérieur. La mesure de l'aimantation est ensuite effectuée lors de la montée en température, sous un champ magnétique constant (quelques dizaines d'Oersted).

Dans la méthode FC, l'échantillon est amené à la température désirée en appliquant un champ magnétique de quelques Oersted. La mesure d'aimantation se fait alors soit en refroidissant (FCC *Field Cooled Cooling*) soit en augmentant la température (FCW *Field Cooled Warming*) et permet de révéler la présence ou non d'hystérèse thermique.

Au cours de ce travail de thèse, toutes les mesures d'aimantation en fonction de la température ont été réalisées en suivant la méthode FC, sous un champ magnétique de 500 Oe.

- Mesure de l'aimantation en fonction du champ  $M(H)$

Ce type de mesure permet d'étudier, pour une température donnée, la réponse magnétique d'un matériau lorsque le champ magnétique appliqué varie.

Les mesures d'aimantation isotherme mettent en évidence des comportements magnétiques qui ne peuvent pas être observés par des mesures à champ fixe (métamagnétisme, hystérèses magnétiques, ...). Elles permettent la détermination des valeurs de l'aimantation à saturation ( $M_{\max}$ ), de l'aimantation rémanente ( $M_r$ ) et du champ coercitif ( $H_c$ ).

- Calcul de la variation d'entropie magnétique  $\Delta S_M$

La variation isotherme d'entropie magnétique  $\Delta S_M$ , nécessaire à la caractérisation des matériaux magnéto-caloriques (cf. Chapitre VI), est évaluée de manière indirecte à partir des courbes d'aimantation isotherme  $M(H)$ . La variation d'entropie est proportionnelle à l'aire entre deux isothermes. On utilise la méthode proposée par Pecharsky et Gschneider [10] qui se base sur l'équation suivante :

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

- $T_{av}$  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  $\delta H$
- $n$  est le nombre de points enregistrés pour chaque isotherme
- $\delta M_k = [M(T_{i+1})_k - M(T_i)_k]$  est la différence entre l'aimantation mesurée au  $k^{\text{ième}}$  point des isothermes enregistrées à  $T_i$  et  $T_{i+1}$

Un programme mis au point au laboratoire permet de traiter directement les données magnétiques pour le calcul de  $\Delta S_M$ . Dans ce mémoire,  $\Delta S_M$  est exprimée en  $\text{mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$  qui est l'unité la plus pertinente pour les applications pratiques [11].

## **I.2.4. Diffraction des neutrons sur poudre**

### **I.2.4.a. Principes**

Le neutron est une particule électriquement neutre de spin  $\frac{1}{2}$  et porteuse d'un moment magnétique de  $1,913 \mu_N$  (avec  $\mu_N \sim 5,0508.10^{-27} \text{ J.T}^{-1}$  le magnéton nucléaire). Sa neutralité électrique lui confère un fort pouvoir pénétrant et la longueur d'onde pour les neutrons thermiques ( $\lambda \sim 2 \text{ \AA}$ ) est de l'ordre de grandeur des distances interatomiques dans un cristal. Ces caractéristiques font de la diffraction des neutrons un outil de premier choix pour la détermination des structures nucléaires et magnétiques d'un matériau [12]. Le rayonnement neutronique possède la particularité de présenter à la fois une interaction avec les noyaux, mais aussi une interaction qui lui est propre entre le spin du neutron et le champ magnétique dipolaire créé par les électrons non appariés (appelée diffusion 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 unique 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 :

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

Où  $\vec{q}$  est le vecteur de diffusion et  $\exp[-W_i(\vec{q})]$  correspond au facteur de Debye-Waller rendant 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 :

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

Où  $r_0 = (e^2/mc^2)$  est le rayon classique de l'électron,  $\gamma \sim 1,913$  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, ainsi que le facteur de forme magnétique qui reflète la distribution de la densité d'aimantation.

#### **I.2.4.b. Mesures**

L'enregistrement des diffractogrammes de poudre a été effectué en collaboration avec V. Nassif, à l'Institut Laue Langevin (ILL) de Grenoble sur l'instrument D1b (Figures I.4 et I.5). Ce diffractomètre est dédié aux expériences nécessitant un flux important de neutrons, principalement pour la détermination de structure magnétique [13]. Il est équipé d'un monochromateur au germanium avec  $\lambda = 1,28 \text{ \AA}$  ou en graphite avec  $\lambda = 2,52 \text{ \AA}$ . Les neutrons proviennent d'un 'guide neutron' et l'instrument se situe à plusieurs dizaines de mètres du réacteur. Les neutrons diffractés sont collectés grâce à un détecteur 1D en forme de banane couvrant un domaine angulaire de  $128^\circ$  en  $2\theta$  et fournissant assez rapidement des diffractogrammes neutroniques bien résolus (pas de  $0,1^\circ$  en  $2\theta$ ). Ce détecteur à  $^3\text{He}/\text{CF}_4$  est composé de 1280 cellules d'une hauteur de 100 mm. La distance échantillon-détecteur est de 1500 mm. L'utilisation d'un cryostat à bain d'hélium (cryostat orange) permet de réaliser des expériences entre 1,4 K et 300 K. L'appareil peut aussi être équipé d'un cryofour permettant des



expériences à haute température ( $< 1073$  K). Notons qu'il est nécessaire de tenir compte d'une contamination par la deuxième harmonique ( $\lambda/2$ ) de 0.2 % en intensité, due à une imperfection dans la monochromatisation du faisceau incident.



Figure I.4 : Photographie du diffractomètre D1b, équipé du cryostat orange, à l'ILL [13].

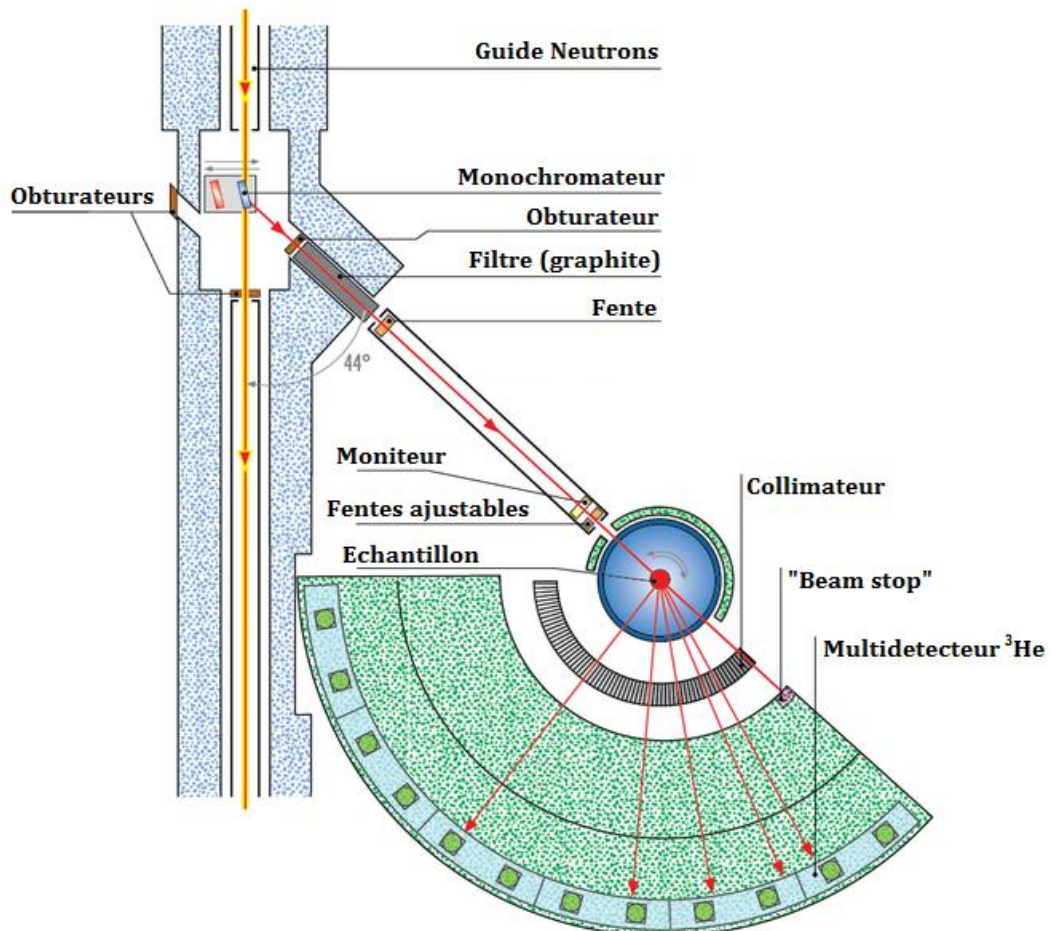


Figure I.5 : Schéma descriptif du diffractomètre D1b à l'ILL [13].



### I.2.4.c. Traitement des données

Les données de diffraction des neutrons (ainsi que celles de la diffraction des rayons X), ont été affinées par ajustement du profil total, *i.e.* par la méthode Rietveld [3], à l'aide du programme FULLPROF [5]. Dans ce paragraphe, nous exposons brièvement cette méthode.

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

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

- $y_{bf,i}$  est l'intensité du bruit au  $i^{\text{ème}}$  pas de mesure
- $S$  est un facteur d'échelle commun à toutes les réflexions
- sommation sur l'intervalle  $[k_1, k_2]$  avoisinant le  $i^{\text{ème}}$  pas de mesure
- $L$  est le facteur de Lorentz
- $m_k$  est la multiplicité de la  $k^{\text{ème}}$  réflexion
- $|F_k|^2 = |F_{N_k}|^2 + |F_{M_k}|^2$  est la somme quadratique des facteurs de structure nucléaire et magnétique (incluant 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 Caglioti, Paoletti et Ricci [12] :

$$H_k^2 = U \tan^2(\theta_k) + V \tan(\theta_k) + W$$

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 différents paramètres affinés (paramètres de profil, coordonnées atomiques, amplitude et orientation des moments magnétiques...).

Pour la diffraction des neutrons ou des rayons X, les ajustements sont contrôlés par la qualité de différents résidus :

- 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  $R_{mag}$  lorsque seules, respectivement, les intensités d'origine nucléaire et magnétique 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.

## I.2.5. Expériences sous pression

Dans cette partie, nous exposons les principes de fonctionnement des différentes expériences réalisées en soumettant l'échantillon à une pression extérieure. Elles ont permis d'étudier l'influence de la pression sur les propriétés cristallographiques, magnétiques et électroniques des composés à base d'ytterbium.

### I.2.5.a. Diffraction des rayons X sous pression

Ces expériences ont été effectuées en collaboration avec N. Casati, en utilisant le rayonnement synchrotron du SLS (Swiss Light Source) au PSI (Paul Scherrer Institut, Villigen, Suisse), sur la ligne MS-X04SA qui est équipée d'un diffractomètre 'poudres' [14]. Il est muni d'un détecteur 'MYTHEN' ultra rapide [15] permettant des mesures de tout le domaine angulaire avec une bonne résolution (largeur intrinsèque =  $0,004^\circ$ ). Ce détecteur contient 30720 semi-conducteurs intégrés et distribués sur une plage angulaire de  $120^\circ$  en  $2\theta$ . Un schéma général du diffractomètre 'poudres' de cette ligne de lumière est présenté sur la Figure I.6.

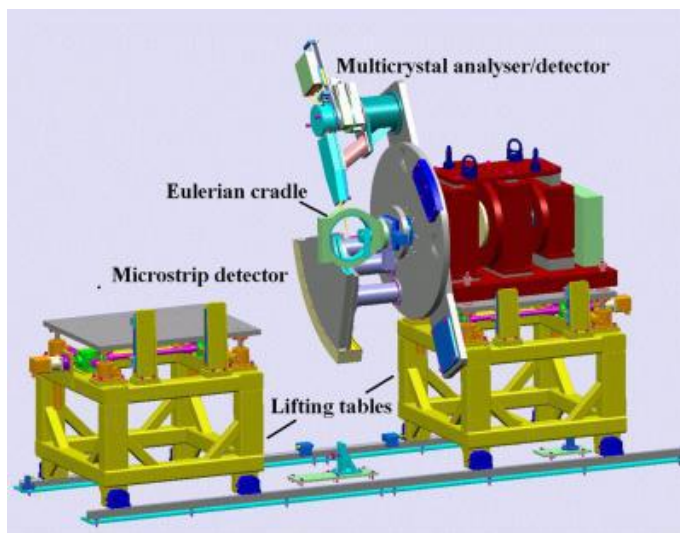


Figure I.6 : Diffractomètre 2 axes de la ligne MS-X04SA du SLS.

Les expériences de diffraction des rayons X sous pression sont possibles sur ce diffractomètre puisqu'il est équipé, depuis 2010, d'un dispositif à enclumes de diamant (Figure I.7). Il permet de soumettre l'échantillon à une pression extérieure comprise entre 0 et 10 GPa. Le produit est placé entre deux diamants sur lesquels une membrane gazeuse va venir appuyer afin d'augmenter la pression sur l'échantillon. Ce dernier doit être immergé dans une huile inerte pour imposer des conditions isostatiques tout au long de l'expérience. La pression est mesurée grâce à la présence d'un quartz, qui va lui aussi diffracter les rayons X, et dont l'évolution du volume en fonction de la pression est connue [16].

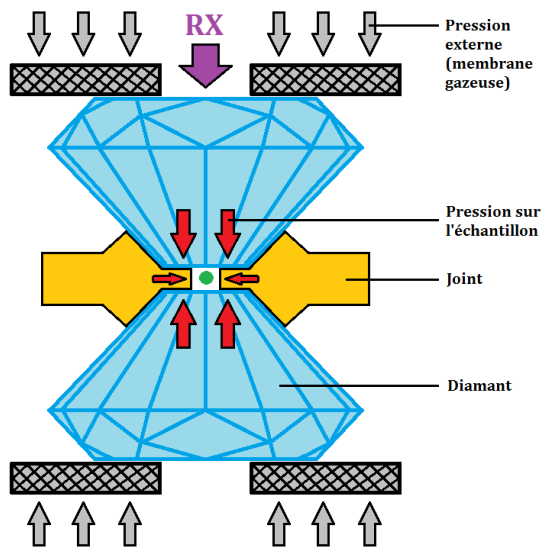


Figure I.7 : Principe du dispositif à enclumes de diamant de la ligne MS-X04SA au synchrotron SLS.

Les différents diffractogrammes ont été enregistrés à température ambiante, sur un intervalle angulaire allant de  $2^\circ$  à  $35^\circ$  en  $2\theta$ , et pour une longueur d'onde proche de  $\lambda \sim 0,62 \text{ \AA}$ . Pour chacune des pressions appliquées, le diffractogramme est analysé grâce au logiciel FULLPROF en mode 'profile matching', et en utilisant une fonction de profil des raies de Bragg de type 'Thompson-Cox-Hasting' [17] (fonction 'Npr = 7' dans FULLPROF). C'est une fonction de type 'pseudo-Voigt' qui intègre la contribution instrumentale à la forme des raies de Bragg. Avant tout, il est donc nécessaire de mesurer un standard (silicium) dont la cristallinité influe peu sur la forme et l'élargissement des raies.

Les variations des paramètres cristallographiques ont ensuite été étudiées grâce au logiciel EoSFit. Il permet de modéliser l'évolution du volume de la maille, en fonction de la pression appliquée, par une équation d'état de type 'Birch-Murnaghan' au 3<sup>ème</sup> ordre [18] qui s'écrit :

$$P = \frac{3}{2} K_0 \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \left[ 1 + \frac{3}{4} (K'_0 - 4) \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right]$$

- $K_0 = -V_0 \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_{P=0}$  est le module d'incompressibilité (*bulk modulus*) mesurant la résistance à la déformation d'un matériau soumis à une compression isostatique. Il possède la même unité que les données de pression (GPa).
- $K'_0 = \left( \frac{\partial K}{\partial P} \right)_{P=0}$  est sa dérivée première par rapport à la pression (sans dimension).
- $V_0$  est le volume à pression nulle (plus précisément à pression atmosphérique).

### I.2.5.b. Diffraction des neutrons sous pression

De la même façon que pour la diffraction des rayons X, il est possible de mettre en place des expériences de diffraction des neutrons en soumettant l'échantillon à une pression extérieure. L'enregistrement des diffractogrammes de poudre a été effectué en collaboration avec L. Keller, M. Frontzek et D. Cheptiakov à l'Institut Paul Scherrer grâce à la source de neutrons par spallation SINQ, sur le diffractomètre de poudre DMC fonctionnant sur le même principe que D1b.

Différents monochromateurs (graphite, germanium) permettent d'ajuster la longueur d'onde à une valeur comprise entre 2,3 Å et 6 Å. Pour les diffractogrammes obtenus ici, elle a été choisie à  $\lambda = 2,46$  Å. Les neutrons diffractés sont collectés grâce à un détecteur 1D en forme de banane, couvrant un domaine angulaire de 79,8° en  $2\theta$  et fournissant des diffractogrammes neutroniques bien résolus (pas de 0,1° en  $2\theta$ ). Ce détecteur à  $\text{BF}_3$  est composé de 400 cellules. L'utilisation d'un cryostat à bain d'hélium (cryostat orange) permet de réaliser des expériences entre 1,4 K et 300 K.

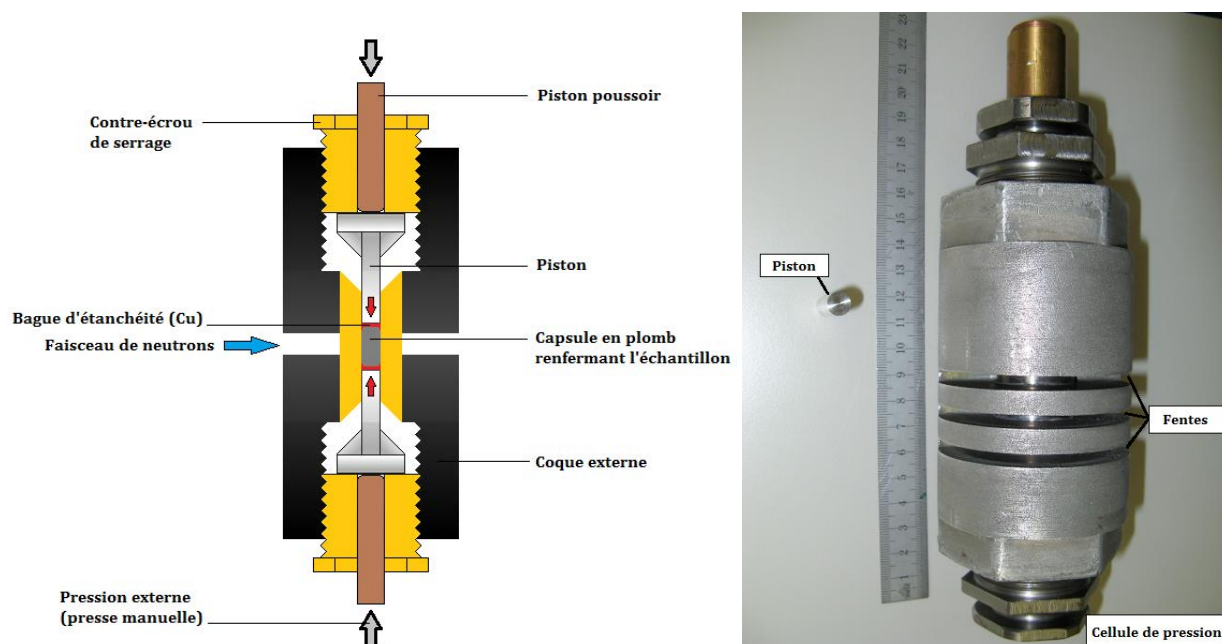


Figure I.8 : Principe de fonctionnement de la cellule de pression à serrage du diffractomètre DMC de SINQ. Les fentes permettent de réduire le trajet des neutrons dans la coque externe de la cellule.

Le dispositif de mesure peut être équipé d'une cellule de pression à serrage manuel (Figure I.8), qui permet d'appliquer une pression sur l'échantillon comprise entre 0 et 1,25 GPa. L'échantillon, sous forme de poudre, est disposé dans une capsule en plomb, elle-même enfermée dans la cellule. On vient alors appuyer sur la capsule, grâce à une presse manuelle

(jusqu'à 210 bar), par le biais de poussoirs et de pistons. L'ensemble est ensuite fixé en serrant des contre-écrous sur les pistons (Figure I.8). La poudre à mesurer est mélangée à une huile inerte pour imposer des conditions isostatiques tout au long de l'expérience. Enfin, pour mesurer la pression sur l'échantillon, on y incorpore des cristaux de NaCl dont l'évolution du volume en fonction de la pression est connue [19]. Ce dispositif présente plusieurs inconvénients. D'une part, le temps de thermalisation de l'échantillon est relativement long, du fait de la masse importante de la cellule de pression. D'autre part, le temps de comptage doit être augmenté, étant donné la grande partie du flux incident de neutrons qui est absorbée par la cellule ainsi que la réduction du volume contenant l'échantillon à haute pression. Pour ces raisons, les expériences prennent un temps relativement long (~ 24h pour une température) et sont assez difficiles à mettre en œuvre. Les diffractogrammes ont été analysés grâce au logiciel FULLPROF, de la même façon que pour les expériences réalisées sur D1b. Ils permettent de suivre l'évolution de la structure magnétique en fonction de la pression appliquée.

### **I.2.5.c. Absorption X et dichroïsme circulaire magnétique au seuil L<sub>3</sub> de l'ytterbium**

#### **- Dispositif expérimental**

Les expériences ont été effectuées effectuées en collaboration avec F. Baudalet et L. Nataf, sur la ligne ODE (Optique Dispersive EXAFS) au synchrotron SOLEIL (Source Optimisée de Lumière d'Énergie Intermédiaire du LURE) de Saint-Aubin [20]. Cette ligne de lumière permet de réaliser des mesures en transmission de spectroscopie d'absorption X au voisinage des seuils (XANES = X-ray Absorption Near Edge Structure) et de dichroïsme circulaire magnétique (XMCD = X-ray Magnetic Circular Dichroism). Il est possible de travailler en faisant varier la température et/ou en soumettant l'échantillon à une pression extérieure. L'analyse des spectres XANES va nous permettre d'étudier la valence de l'ytterbium, tandis que les spectres XMCD apporteront des informations sur les propriétés magnétiques du système  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ .

Habituellement, les spectres d'absorption X sont enregistrés à partir de la mesure du coefficient d'absorption, pas à pas, en faisant varier l'énergie incidente. L'avantage du dispositif de la ligne ODE est d'utiliser un monochromateur à lame courbée de silicium, permettant d'éliminer ce balayage en énergie des rayons X, en ouvrant une gamme d'énergies dans le faisceau réfléchi par le monochromateur : c'est le mode dispersif (Figure I.9). Il en résulte une réduction considérable des temps d'acquisition (quelques msec) et une amélioration de la stabilité du signal pendant l'acquisition, étant donné l'absence de mouvement mécanique. La gamme d'énergies peut être focalisée sur une très petite zone (85 % des photons sur ~ 70  $\mu\text{m}$

voir Figure I.9), ce qui autorise l'étude d'échantillons de petites tailles, indispensable pour des mesures à très hautes pressions. Notons qu'il est possible d'utiliser deux monochromateurs différents. Soit une lame 111, qui laisse passer un flux de photons incidents plus important pour une résolution de 1 eV sur les spectres XANES. Soit une lame 311, qui permet d'obtenir une meilleure résolution du signal XANES ( $\sim 0,5$  eV). Cette dernière diminue cependant le flux de photons et rallonge par conséquent les temps d'acquisition des spectres. La lame 111 est préférable pour diminuer le bruit des mesures XMCD, alors que la lame 311 améliore la résolution du spectre XANES et donc le traitement de signal associé. Il n'est pas simple de passer d'une configuration à l'autre et il est nécessaire de déterminer le monochromateur à utiliser, avant de commencer les mesures. Durant ce travail de thèse, deux campagnes d'expériences ont été effectuées au synchrotron SOLEIL, la première (mai 2014) avec la lame 111 et la seconde (juillet 2015) avec la lame 311.

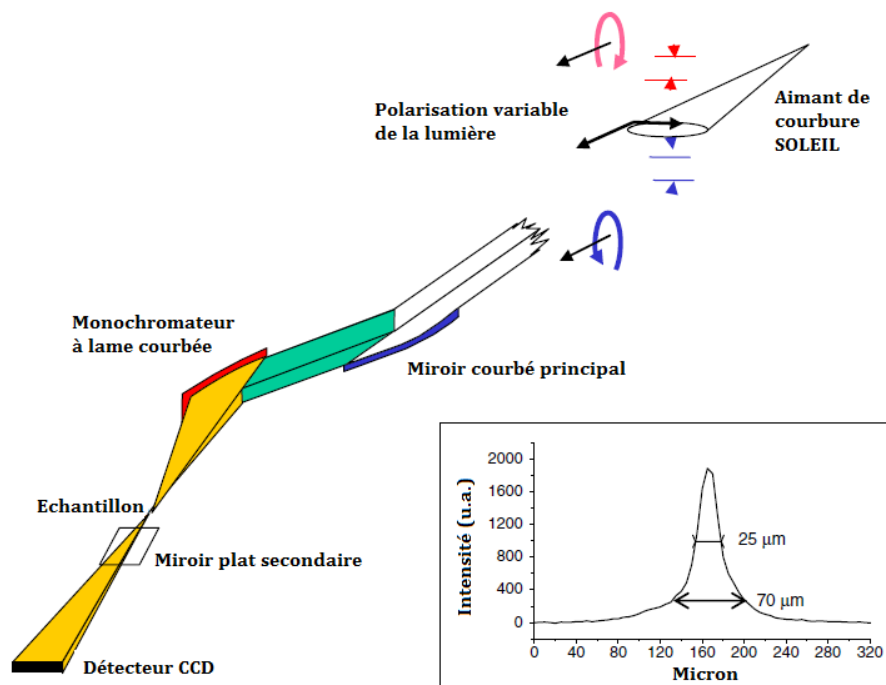


Figure I.9 : Dispositif dispersif de la ligne ODE du synchrotron SOLEIL. La courbe présentée à droite montre que 85 % des photons du faisceau incident sont concentrés sur une zone d'environ 70  $\mu\text{m}$ .

Les expériences ont été réalisées au seuil  $L_3$  de l'ytterbium, pour des photons incidents ayant une énergie comprise entre 8,865 keV et 9,280 keV. Un détecteur CCD, sensible à la position des photons (en pixels), enregistre les spectres d'absorption. Un recalibrage en énergie est ensuite réalisé grâce à la mesure du spectre d'absorption d'une feuille de cuivre, pour laquelle la relation entre l'énergie (en eV) et la position (en pixels) des photons est connue.

Le dispositif qui permet d'appliquer la pression sur l'échantillon est quasiment le même que celui utilisé au SLS, pour les expériences de diffraction des rayons X sous pression (Figure I.7). Il

s'agit d'une cellule à enclumes de diamant non magnétique. Sur ODE, la cellule permet d'atteindre une valeur maximale d'environ 50 GPa. La mesure de pression est effectuée grâce à la luminescence d'un rubis, placé dans la chambre échantillon, qui est excité par un rayonnement LASER. La relation entre la longueur d'onde des pics de luminescence et la pression étant connue, cette méthode donne une idée assez précise de la valeur de la pression sur l'échantillon [21]. Les spectres ont été mesurés entre 300 K et 5 K grâce à un cryostat à bain d'hélium.

- Traitement du signal XANES

Au seuil  $L_3$  de l'ytterbium, l'énergie des photons incidents induit une transition d'un électron de cœur (état  $2p$ ) vers un état de conduction inoccupé (état  $5d$ ). Pour les composés à base d'ytterbium de valence intermédiaire, un modèle empirique permet d'interpréter les spectres XANES au seuil  $L_3$  de l'ytterbium et d'en extraire la valeur de la valence [22]. L'état fondamental de l'ytterbium de valence intermédiaire s'écrit comme une combinaison linéaire des configurations électroniques  $4f^{13}$  ( $Yb^{3+}$ ) et  $4f^{14}$  ( $Yb^{2+}$ ) :

$|\Psi_{fond}\rangle = a_{13}|\Psi_{13}\rangle + a_{14}|\Psi_{14}\rangle$  où  $|\Psi_n\rangle$  représente un état du système comprenant  $n$  électrons  $f$ . L'état fondamental résulte donc du mélange, sous l'effet de l'hybridation des électrons  $f$  avec les électrons de conduction, de deux niveaux atomiques presque dégénérés.

Au seuil  $L_3$ , en présence du trou de cœur  $2p$ , les interactions trou – électrons  $f$  entraînent une séparation en énergie des états finaux atomiques  $|2p, 4f^{14}\rangle$  et  $|2p, 4f^{13}\rangle$  (Figure I.10.a). Par conséquent, les deux structures observées au seuil  $L_3$  de l'ytterbium de valence intermédiaire résultent des transitions de  $|\Psi_{fond}\rangle$  vers  $|2p, 4f^{14}\rangle$  et  $|2p, 4f^{13}\rangle$ .

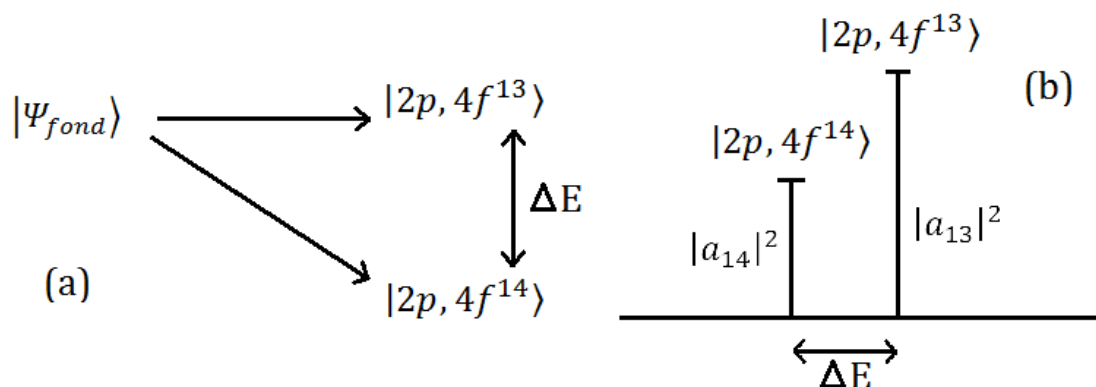


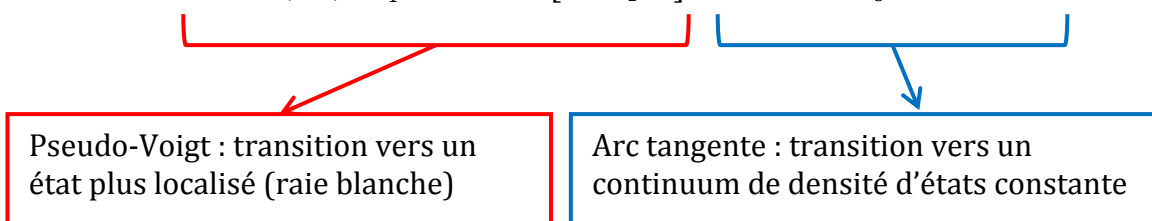
Figure I.10 : Représentation schématique de l'état fondamental et des états finaux du seuil  $L_3$  de l'ytterbium (a) ainsi que du spectre d'absorption X (b).



Le spectre d'absorption X expérimental est alors constitué par la superposition de deux raies blanches, pour les états  $4f^{13}$  et  $4f^{14}$ , qui sont décalées d'environ 8 eV en énergie pour l'ytterbium de valence intermédiaire [23,24]. Dans les composés de la série  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$  la contribution  $\text{Yb}^{3+}$  est centrée autour de 8948,5 eV tandis que celle liée à  $\text{Yb}^{2+}$  apparaît autour de 8940,5 eV. Les intensités de ces deux contributions sont respectivement proportionnelles à  $|a_{13}|^2$  et  $|a_{14}|^2$ , c'est-à-dire au poids des deux configurations constituant l'état fondamental (Figure I.10.b). La valence moyenne du système peut donc être déduite des intensités respectives associées aux deux états finaux.

Expérimentalement, la forme et la largeur des raies blanches sont souvent différentes pour les deux contributions, il est donc nécessaire d'introduire deux spectres de bande (un pour  $\text{Yb}^{2+}$  et l'autre pour  $\text{Yb}^{3+}$ ). Le spectre d'une contribution ( $\text{Yb}^{2+}$  ou  $\text{Yb}^{3+}$ ) est décrit phénoménologiquement par la somme de deux fonctions. La première fonction (arc tangente) matérialise les transitions vers le continuum du solide. La seconde décrit la raie blanche, *i.e.* les transitions vers les états  $5d$  localisés du site absorbeur, du fait des interactions avec le trou de cœur. Elle est représentée par une fonction 'pseudo-Voigt' de forme ajustable. Par exemple, le pic lié à la configuration  $\text{Yb}^{3+}$  est ajusté par :

$$F_{3+} = (1 - f) \cdot \frac{H}{(x-P)^2 + W_1^2} + f \cdot \frac{H}{2} \cdot \exp \left[ - \left( \frac{x-P}{W_2} \right)^2 \right] + g \cdot \left[ \frac{1}{\pi} \operatorname{atan} \left[ \frac{\pi}{W_3} \cdot (x - P) \right] + \frac{1}{2} \right]$$



- $f$  le facteur de proportionnalité de la 'pseudo-Voigt'
- $P$  la position du pic, c'est-à-dire l'énergie de seuil (en eV)
- $W_1, W_2, W_3$  paramètres liés à la largeur spectrale du trou
- $g$  l'occupation moyenne de l'orbitale  $4f$  dans l'état initial (obtenue à partir des intensités respectives des deux pics)
- $H$  est un coefficient qui permet d'ajuster la forme de la raie
- une équation équivalente permet d'ajuster le pic lié à la contribution  $\text{Yb}^{2+}$ .

Le spectre expérimental doit d'abord être normalisé à une intensité de 0 pour les énergies précédant le seuil d'absorption et à 1 pour les énergies au-delà du seuil. L'intensité de chacun des pics est ensuite définie comme l'aire sous le pic 'pseudo-Voigt' correspondant à la raie

blanche, après avoir soustrait la fonction représentant les transitions vers le continuum (fonction arc tangente). La figure I.11 correspond à l'ajustement, par la méthode des moindres carrés, d'un spectre XANES expérimental. Le poids d'une contribution (par exemple  $\text{Yb}^{3+}$ ) est égal au rapport de l'intensité de cette contribution sur la somme des intensités des deux contributions ( $\text{Yb}^{2+}$  et  $\text{Yb}^{3+}$ ). Les résultats ainsi obtenus permettent d'évaluer la valence de l'ytterbium dans un alliage, avec une erreur estimée à  $\pm 0,02$ . Pour l'exemple présenté sur la figure I.11 nous avons :

$$- \text{ Poids } \text{Yb}^{3+} = \frac{\text{Intensité du pic } \text{Yb}^{3+}}{\text{Intensité du pic } \text{Yb}^{3+} + \text{Intensité du pic } \text{Yb}^{2+}} = 0,83$$

$$- \text{ Poids } \text{Yb}^{2+} = \frac{\text{Intensité du pic } \text{Yb}^{2+}}{\text{Intensité du pic } \text{Yb}^{3+} + \text{Intensité du pic } \text{Yb}^{2+}} = 0,17$$

$$- \text{ Valence} = \text{ Poids } \text{Yb}^{2+} \times 2 + \text{ Poids } \text{Yb}^{3+} \times 3 = 2,83 \pm 0,02$$

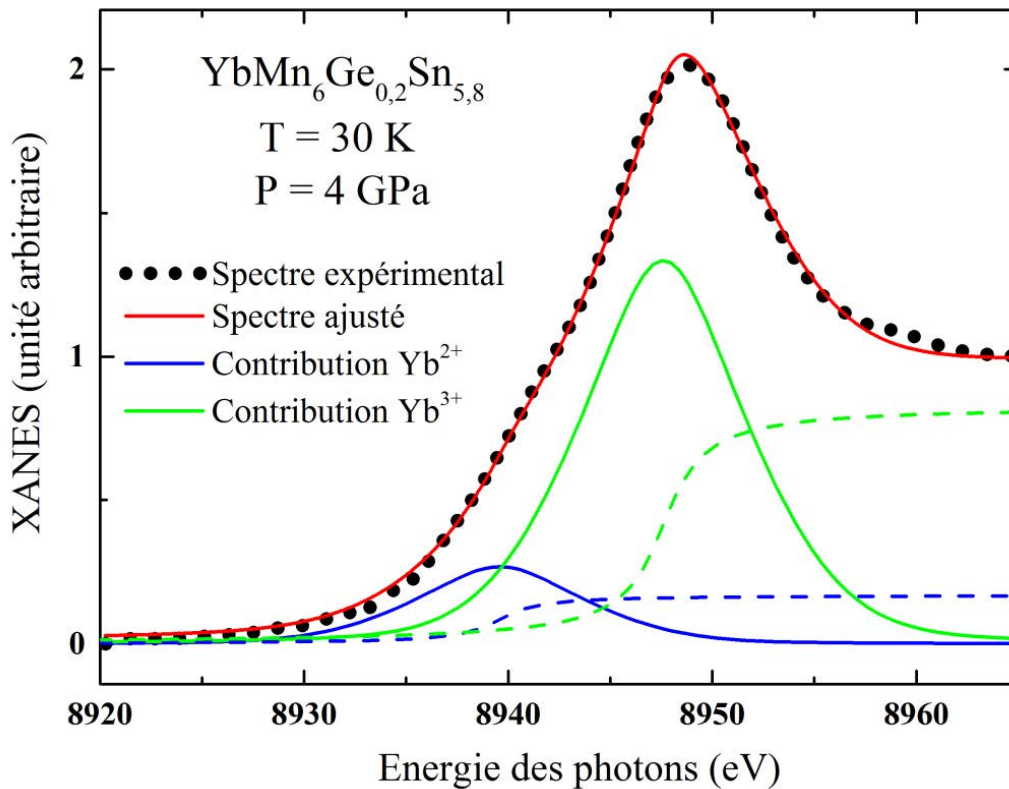


Figure I.11 : Ajustement d'un spectre XANES au seuil  $L_3$  de l'ytterbium pour le composé  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{0,2}\text{Sn}_{5,8}$  à 30 K et sous une pression de 4 GPa.

- Traitement du signal XMCD

Simultanément aux mesures d'absorption, la ligne ODE permet l'enregistrement de spectres de dichroïsme circulaire magnétique (XMCD). Le signal XMCD nécessite une polarisation circulaire de la lumière. Il repose sur la propriété de certains matériaux magnétiques, soumis à un champ magnétique extérieur, à absorber différemment les rayons X selon que leur polarisation est circulaire gauche ou droite. On définit alors le dichroïsme circulaire magnétique des rayons X de ces composés par :

$$R = \frac{\sigma^+ - \sigma^-}{\sigma^+ + \sigma^-}$$

Où  $\sigma^+$  est la section efficace d'absorption des rayons X polarisés gauche et  $\sigma^-$  la section efficace d'absorption des rayons X polarisés droite.

Sur ODE, l'échantillon est positionné entre les pôles d'un électroaimant. Les mesures XMCD sont obtenues en conservant une polarisation circulaire fixe de la lumière incidente, mais en changeant alternativement la direction du champ magnétique appliqué. Il est dirigé parallèlement puis antiparallèlement ( $\pm 1.3$  T) au vecteur de propagation des rayons X, ce qui équivaut à changer la polarisation de la lumière. Le signal XMCD est donc sensible à la différence entre deux spectres d'absorption, l'un en appliquant un champ magnétique positif, l'autre avec un champ magnétique négatif. On moyenne ensuite plusieurs mesures de ce type (entre 20 et 100) afin d'augmenter le rapport signal sur bruit du spectre final. Le signal dichroïque apporte des informations sur l'état magnétique d'un système [25]. Il est plus sélectif que la diffraction des neutrons (ne sonde que l'élément considéré en sélectionnant l'énergie du photon incident) et peut être appliqué à une plus grande variété d'éléments que la spectroscopie Mössbauer. Dans les cas les moins complexes (Fe, Ni ou Co), il est possible de déterminer la direction et la valeur moyenne de l'aimantation. Dans d'autres situations (Mn, Cr, terres rares), l'analyse des spectres est beaucoup plus compliquée et doit impérativement être couplée à d'autres méthodes de caractérisation (diffraction des neutrons, spectroscopie Mössbauer).

En travaillant au seuil  $L_3$  de l'ytterbium (transitions  $2p \rightarrow 5d$ ), les spectres rendent compte des propriétés physiques des états  $5d$ , qui sont fortement influencées par l'environnement de l'atome sondé [26–28]. Les propriétés magnétiques de l'ytterbium sont principalement dues aux moments  $4f$ . Les électrons  $4f$  étant plutôt localisés, le recouvrement de leurs fonctions d'onde est limité et un échange direct ne permet pas d'expliquer l'ordre magnétique à longue distance. Les interactions d'échange magnétique se propagent via la bande de conduction dans laquelle les états  $5d$  jouent un rôle déterminant [27]. Cela entraîne la polarisation orbitale et en spin des

états  $5d$  et induit la présence d'un moment magnétique  $5d$ . Ainsi, chaque état  $5d$  de nombre quantique  $m_l$  différent, n'aura ni la même énergie ni le même taux d'occupation. En théorie, les mesures XMCD sont appropriées pour étudier séparément les propriétés magnétiques des couches  $4f$  et  $5d$ , en sélectionnant l'énergie des photons incidents. La situation est plus complexe au seuil  $L_3$  de l'ytterbium puisqu'on voit apparaître deux contributions :

- la première est liée aux transitions dipolaires électriques (notées E1), d'un état de cœur  $2p$  vers la bande de conduction  $5d$  ( $2p^6 4f^n \rightarrow 2p^5 4f^n 5d^1$ ),
- la seconde contribution correspond aux transitions quadrupolaires électriques (notée E2), d'un état de cœur  $2p$  vers les états  $4f$  ( $2p^6 4f^n \rightarrow 2p^5 4f^{n+1}$ ).

La plupart du temps, la contribution E1 joue un rôle prédominant, alors que la contribution E2 résulte en une faible composante dans le pré-seuil des spectres d'absorption. E2 est négligeable sur les spectres XANES enregistrés ici, mais induit une contribution significative lors des mesures XMCD. Cela donne naissance aux spectres XMCD à plusieurs pics que l'on peut observer pour les composés à base d'Yb magnétique comme  $\text{YbFe}_2$  ou  $\text{YbCu}_2\text{Si}_2$  [29,30]. Des travaux expérimentaux et théoriques montrent que les spectres XMCD sont aussi affectés par l'hybridation entre les états  $5d$  des terres rares et les états  $3d$  des métaux de transition [31–33]. Cela rend la forme des spectres XMCD au seuil  $L_3$  de l'ytterbium encore plus complexe. Une étude théorique poussée serait nécessaire pour comprendre les mécanismes qui sont à l'origine de la forme des spectres XMCD. Dans ce travail de thèse, seule l'évolution de l'intensité du signal sera prise en compte. En effet, la simple observation d'un signal XMCD apporte des informations importantes sur le magnétisme du système. Il indique la présence d'un moment magnétique sur l'atome absorbeur et son intensité est proportionnelle à la projection du vecteur aimantation sur l'axe du champ magnétique appliqué (*i.e.* le long du vecteur de propagation des rayons X incidents). En couplant cette technique à d'autres méthodes de caractérisation (diffraction des neutrons, spectroscopie Mössbauer), il est alors possible de suivre l'évolution du magnétisme de l'ytterbium en fonction de différents paramètres (substitutions chimiques, pression, température).

Le signal XMCD (Figure I.12) obtenu sur les composés de la série  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$  est comparable à celui de  $\text{YbFe}_2$  [29]<sup>1</sup>, avec trois composantes significatives qui se chevauchent. Les pics 1 et 2, négatifs et à plus basse énergie, sont centrés respectivement autour de 8937 eV et 8945 eV, alors que le pic 3 positif et à plus haute énergie, est centré autour de 8948 eV. Giorgetti

---

<sup>1</sup> Notons que le signal mesuré ici est identique, au signe près, à celui de Giorgetti *et al* [29], pour une simple raison de convention. Dans notre cas, le signal XMCD correspond à la différence entre deux spectres d'absorption, l'un en appliquant le champ magnétique parallèlement au vecteur de propagation des photons, l'autre en appliquant le champ magnétique antiparallèlement. La soustraction opposée a probablement été réalisée dans la référence.

*et al.* [29] ont attribué le pic 2 à la contribution quadrupolaire. Pour cela, leur étude s'est portée sur la dépendance du signal XMCD en fonction de l'angle entre le champ magnétique appliqué et le vecteur de propagation des photons. Cette dépendance est différente pour E1 et E2 [34,35], ce qui permet d'identifier chacune des contributions. En faisant l'hypothèse que le signal XMCD obtenu dans les composés  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$  est semblable à celui de  $\text{YbFe}_2$ , nous avons attribué le pic 2 négatif, à la contribution quadrupolaire électrique E2 et la structure formée par les pics 1 et 3, de signe opposé, à la contribution dipolaire électrique E1 (Figure I.12.b).

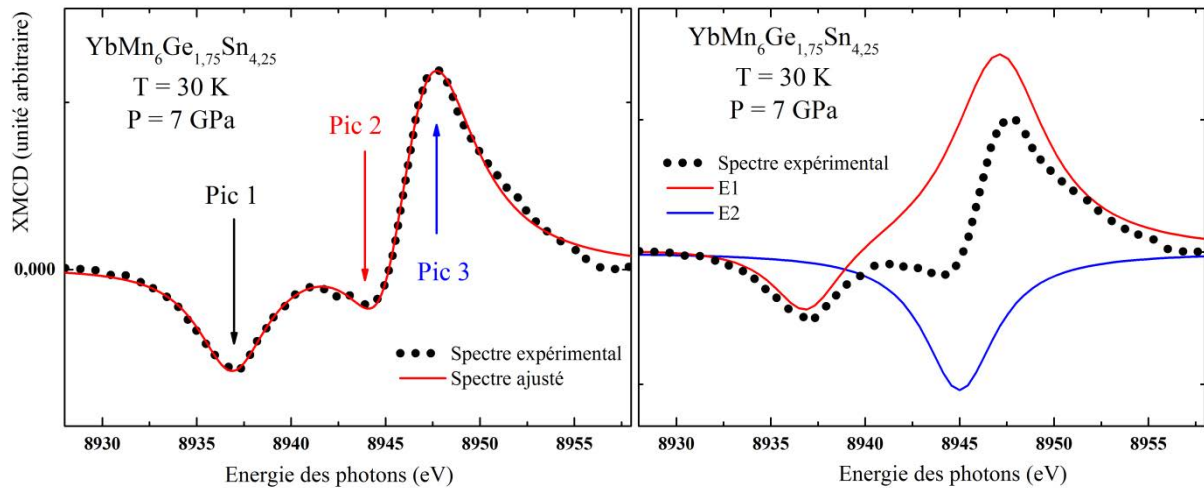


Figure I.12 : (a) Ajustement d'un spectre XMCD au seuil  $L_3$  de l'ytterbium pour le composé  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,7}\text{Sn}_{4,3}$  à 5 K et à pression ambiante. (b) Déconvolution des contributions E1 et E2.

Le spectre expérimental est dans un premier temps normalisé par la valeur du saut du spectre d'absorption X associé. Ensuite, chacune des composantes est représentée par une fonction lorentzienne (négative pour les pics 1 et 2 et positive pour le pic 3) permettant d'ajuster la position, la largeur et l'intensité du pic. L'intensité de la contribution E2 correspond à l'aire sous le pic 2 et celle de la contribution E1 à la somme des aires des pics 1 et 3 (en valeur absolue). Ces grandeurs n'ont pas pour ambition de donner une interprétation directe des spectres, mais d'établir des corrélations afin de mieux comprendre le magnétisme de l'ytterbium de valence intermédiaire dans la série  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ .

### I.3. Références bibliographiques

- [1] H. Li, C.Y. Wu, J.C. Ho, Phys. Rev. B 49 (1994) 1447.
- [2] <http://www.panalytical.com>
- [3] H.M. Rietveld, J. Appl. Crystallogr. 2 (1969) 65.
- [4] R.A. Young, *The Rietveld Method* (International Union of Crystallography : Oxford University Press, 1993).
- [5] J. Rodríguez-Carvajal, Phys. B 192 (1993) 55.
- [6] T. Roisnel, J. Rodríguez-Carvajal, Mater. Sci. Forum 378-381 (2001) 118.
- [7] R. Castaing, A. Guinier, Anal. Chem. 25 (1953) 724.
- [8] R. Castaing, Adv. Electron. Electron Phys. 13 (1960) 317.
- [9] J.L. Pouchou, F. Pichoir, La Rech. Aéropatiale 5 (1984) 349.
- [10] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner Jr., J. Appl. Phys. 86 (1999) 565.
- [11] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner Jr., J. Appl. Phys. 90 (2001) 4614.
- [12] G.L. Squires, *Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering* (Cambridge University Press, Cambridge, 1978).
- [13] <http://www.ill.eu>.
- [14] F. Gozzo, B. Schmitt, T. Bortolamedi, C. Giannini, a. Guagliardi, M. Lange, D. Meister, D. Maden, P. Willmott, B.D. Patterson, J. Alloys Compd. 362 (2004) 206.
- [15] B. Schmitt, C. Brönnimann, E.F. Eikenberry, F. Gozzo, C. Hörmann, R. Horisberger, B. Patterson, Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A 501 (2003) 267.
- [16] R.J. Angel, D.R. Allan, R. Miletich, L.W. Finger, J. Appl. Crystallogr. 30 (1997) 461.
- [17] P. Thompson, D.E. Cox, J.B. Hastings, J. Appl. Crystallogr. 20 (1987) 79.
- [18] F. Birch, Phys. Rev. 71 (1947) 809.
- [19] E.F. Skelton, A.W. Webb, S.B. Qadri, S.A. Wolf, R.C. Laco, J.L. Feldman, W.T. Elam, E.R. Carpenter Jr, C.Y. Huang, Rev. Sci. Instrum. 55 (1984) 849.
- [20] F. Baudalet, Q. Kong, L. Nataf, J.D. Cafun, A. Congeduti, A. Monza, S. Chagnot, J.P. Itié, High Press. Res. An Int. J. 31 (2011) 136.
- [21] K. Syassen, High Press. Res. An Int. J. 28 (2008) 75.
- [22] D. Malterre, *Thèse d'Etat de l'Université Nancy I*, Nancy (1988).
- [23] U. Subbarao, R. Jana, M. Chondroudi, M. Balasubramanian, M.G. Kanatzidis, S.C. Peter, Dalt. Trans. 44 (2015) 5797.
- [24] M. Chondroudi, S.C. Peter, C.D. Malliakas, M. Balasubramanian, Q. Li, M.G. Kanatzidis, Inorg. Chem. 50 (2011) 1184.
- [25] G. Schütz, W. Wagner, W. Wilhelm, P. Kienle, R. Zeller, R. Frahm, G. Materlik, Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 737.
- [26] F. Baudalet, C. Giorgetti, S. Pizzini, C. Brouder, E. Dartyge, A. Fontaine, J.P. Kappler, G. Krill, J. Electron Spectros. Relat. Phenomena 62 (1993) 153.
- [27] C. Giorgetti, *Doctorat de l'Université de Paris-Sud*, Orsay (1994).
- [28] C. Sorg, *Doctorat de l'Université Libre de Berlin*, Berlin (2005).
- [29] C. Giorgetti, E. Dartyge, C. Brouder, F. Baudalet, C. Meyer, S. Pizzini, A. Fontaine, R. Galéra, Phys. Rev. Lett. 75 (1995) 3186.

- [30] S.M. Ramos, E.N. Hering, G. Lapertot, F. Wilhelm, A. Rogalev, F. Baudalet, D. Braithwaite, J. Phys. Conf. Ser. 592 (2015) 012015.
- [31] J.C. Parlebas, K. Asakura, A. Fujiwara, I. Harada, A. Kotani, Phys. Rep. 431 (2006) 1.
- [32] K. Asakura, J. Nakahara, I. Harada, H. Ogasawara, K. Fukui, A. Kotani, J. Phys. Soc. Japan 71 (2002) 2771.
- [33] K. Fukui, H. Ogasawara, A. Kotani, I. Harada, H. Maruyama, N. Kawamura, K. Kobayashi, J. Chaboy, A. Marcelli, Phys. Rev. B 64 (2001) 104405.
- [34] P. Carra, H. König, B.T. Thole, M. Altarelli, Phys. B 192 (1993) 182.
- [35] J.C. Lang, G. Srajer, C. Detlefs, A.I. Goldman, H. König, X. Wang, B.N. Harmon, R.W. McCallum, Phys. Rev. Lett. 74 (1995) 4935.





# Chapitre II

## Etat de l'art sur les alliages $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$

### II.1. Généralités sur le comportement de l'ytterbium dans les solides

#### II.1.1. Introduction

Comme quelques autres lanthanides tels que le cérium ou l'euprium, l'ytterbium possède la particularité de pouvoir présenter plusieurs états de valence (trivalent, divalent ou valence intermédiaire) [1,2]. Dans son état fondamental, l'atome d'ytterbium est divalent ( $4f^{14}$ ). Dans les alliages intermétalliques, les configurations électroniques divalente [ $\text{Yb}^{2+} (4f^{14})$ ] et trivalente [ $\text{Yb}^{3+} (4f^{13})$ ] sont énergétiquement très proches et les états  $f$  peuvent s'hybrider plus ou moins fortement avec les autres états de valence (hybridation  $f$ - $spd$ ) au voisinage du niveau de Fermi [3,4]. Cela conduit à une structure électronique complexe qui donne naissance à des comportements physiques 'exotiques' (fermions lourds, valence intermédiaire, effet Kondo...) toujours très étudiés [2,5-9] et peut permettre de stabiliser l'état trivalent ( $4f^{13}$ ).

Lorsqu'il est divalent ( $4f^{14}$ ), comme à l'état métallique élémentaire, sa couche  $4f$  est totalement remplie et l'ytterbium est non magnétique ( $J = 0$ ). Il possède alors un rayon atomique 'anormalement gros' par rapport aux autres lanthanides et ses propriétés sont voisines de celles d'un alcalino-terreux.

L'ytterbium trivalent ( $4f^{13}$ ) est magnétique ( $J = 7/2$ ) et possède un rayon atomique qui suit la contraction lanthanoïdique. Il a alors un comportement 'normal': il porte un moment magnétique effectif voisin de celui de l'ion libre  $\text{Yb}^{3+}$  ( $m_{eff} = g_J[J(J + 1)]^{1/2} \mu_B = 4,53 \mu_B$ ) [10] et peut s'ordonner magnétiquement à basse température avec, en général, un moment magnétique inférieur à celui de l'ion libre ( $m = g_J \mu_B = 4 \mu_B$ ) en raison d'effets de champ cristallin [2,8].

Lorsqu'il est de valence intermédiaire, l'ytterbium peut présenter des dimensions atomiques et un moment magnétique effectif intermédiaires [1,6]. Dans ces systèmes, la physique est gouvernée par le caractère plus ou moins localisé des électrons  $f$ .

### II.1.2. Fermions lourds

Certains systèmes intermétalliques sont le lieu d'une compétition entre localisation et délocalisation électronique. On parle alors de systèmes à électrons fortement corrélés. C'est le cas des composés 'fermions lourds' dans lesquels des électrons localisés provenant d'orbitales  $4f$  de terres rares s'hybrident avec les électrons itinérants provenant d'atomes métalliques [11,12]. Cette hybridation conduit à une délocalisation partielle des états  $4f$  et on considère alors que les électrons se comportent comme s'ils avaient une masse effective 10 à 1000 fois supérieure à celle de l'électron libre (d'où l'appellation 'fermions lourds'). Ces composés se distinguent des métaux ordinaires par des propriétés physiques caractéristiques à basse température, notamment en ce qui concerne l'évolution thermique de la résistivité (effet Kondo), la susceptibilité magnétique ou encore la chaleur spécifique. Les propriétés physiques à basse température des fermions lourds sont décrites par la théorie des 'liquides de Fermi'.

Lorsque l'on fait varier un paramètre externe tel que la pression, la composition chimique ou le champ magnétique, l'hybridation entre les états  $f$  et les électrons de conduction est modifiée. Dans ces conditions, il est possible de faire apparaître une transition de phase quantique (*i.e.* à  $T = 0$  K) entre un état paramagnétique et un état ordonné magnétiquement. Ce type de transition caractérise la localisation progressive des électrons  $f$ . La physique des fermions lourds est gouvernée par deux phénomènes que sont l'écrantage Kondo et les interactions d'échange RKKY. Ils dépendent tous deux différemment de l'amplitude de l'hybridation des états  $f$ , et matérialisent la compétition entre localisation et délocalisation.

### II.1.3. Compétition entre effet Kondo et interactions RKKY : diagramme de phase de Doniach

Le modèle de Doniach [13] d'un composé à fermions lourds matérialise la compétition entre deux échelles d'énergie ayant des actions opposées sur le magnétisme du sous-réseau  $4f$ :

- L'effet Kondo correspond à un couplage direct entre un spin localisé  $S$  et un spin de l'électron de conduction  $s$ , il peut s'écrire sous la forme  $JSs$ , où  $J$  est l'échange, et possède une énergie caractéristique :

$$k_B T_K \propto \exp\left(-\frac{1}{JN(\varepsilon_f)}\right)$$

$N(\varepsilon_f)$  est la densité d'états de la bande de conduction au niveau de Fermi.

- Les interactions Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) consistent en un échange indirect entre les électrons localisés, médié par les électrons de conduction. L'interaction entre un spin localisé  $S_i$  et le spin d'un électron de conduction  $s$  entraîne une polarisation de ce dernier, qui va interagir à son tour avec le spin  $S_j$  d'un autre ion localisé. L'énergie caractéristique des interactions RKKY est proportionnelle à :

$$k_B T_{RKKY} \propto J^2 N(\epsilon_f)$$

L'effet Kondo tend à faire disparaître le magnétisme, en isolant les moments magnétiques  $4f$  via un écrantage des électrons localisés par les électrons de conduction. Les interactions RKKY vont au contraire favoriser l'échange entre les moments des électrons localisés et donc l'apparition d'un ordre magnétique. La compétition entre ces deux énergies caractéristiques  $T_K$  et  $T_{RKKY}$  est matérialisée par le diagramme de Doniach (Figure II.1). Elles dépendent toutes les deux, mais de façon différente, de l'échange  $J$ , donc de l'hybridation des électrons  $f$  avec les électrons de conduction.

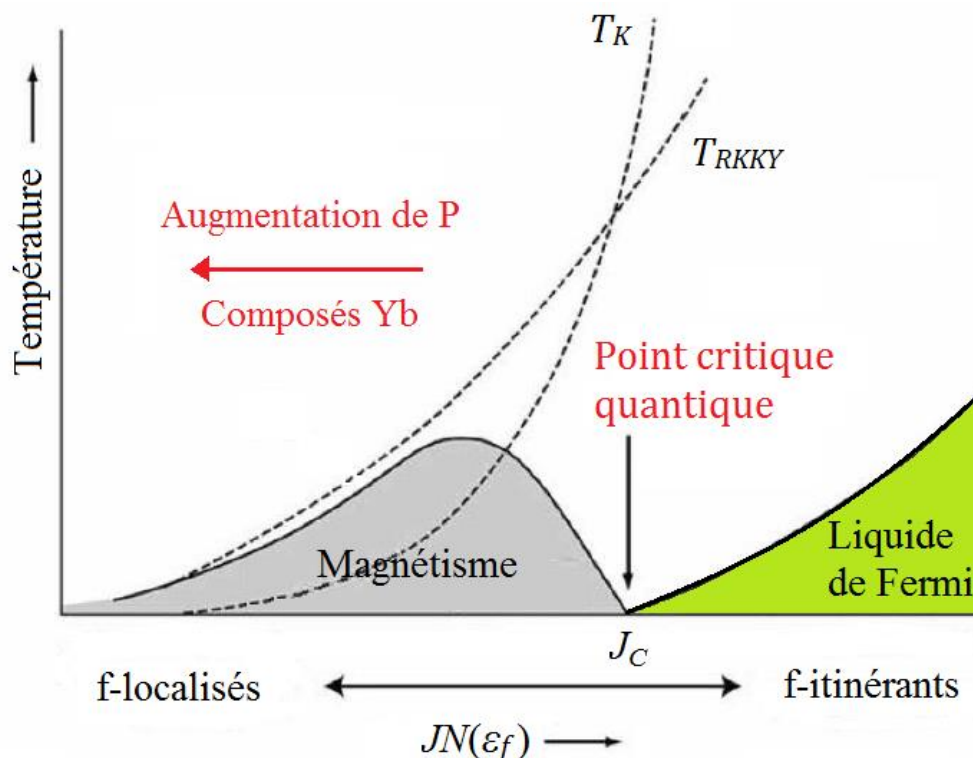


Figure II.1 : Diagramme de phase de Doniach [13] montrant la compétition entre les énergies associées à l'effet Kondo ( $T_K$ ) et aux interactions RKKY ( $T_{RKKY}$ ) en fonction d'un paramètre ajustable tel que la pression ou le dopage d'un matériau.

Pour des faibles valeurs de  $J$ , les électrons  $f$  sont très localisés et peu hybridés,  $T_{RKKY}$  est supérieure à  $T_K$  et le système s'ordonne magnétiquement. Alors que pour de plus grandes valeurs de  $J$ , l'écrantage Kondo conduit à la formation d'un état fondamental non magnétique de type 'liquide de Fermi'.

En modifiant le paramètre  $J$ , il est possible de passer d'un état 'liquide de Fermi' non magnétique à un état magnétique au travers d'un point critique quantique (transition de phase à  $T = 0$  K). En effet, lorsque l'on diminue l'échange  $J$ , l'énergie Kondo chute plus rapidement que l'énergie RKKY, si bien qu'à partir d'une certaine valeur critique  $J_c$ , les interactions RKKY dominent et l'ordre magnétique est stabilisé.

Expérimentalement, un point critique quantique apparaît quand une transition magnétique se produit sous l'effet de la variation d'un paramètre externe autre que la température (la pression externe, chimique ou le champ magnétique par exemple). Dans certains matériaux à fermions lourds, il a été montré que la région intermédiaire, dans laquelle les échelles d'énergie sont comparables ( $T_{RKKY} \sim T_K$ ), peut être le siège de phénomènes physiques étonnants, avec l'apparition de comportement dit 'non liquide de Fermi' et/ou de supraconductivité non conventionnelle [14–18]. Ces observations ont considérablement renforcé l'activité de recherche sur les matériaux intermétalliques à fermions lourds.

#### II.1.4. L'ytterbium de valence intermédiaire

Dans les alliages intermétalliques, les configurations électroniques divalente [ $\text{Yb}^{2+} (4f^{14})$ ] et trivalente [ $\text{Yb}^{3+} (4f^{13})$ ] sont énergétiquement très proches et les états  $f$  peuvent s'hybrider plus ou moins fortement avec les autres états de valence (hybridation  $f\text{-}spd$ ) au voisinage du niveau de Fermi. Cela peut conduire à un état de valence intermédiaire de l'ytterbium (compris entre 2 et 3), homogène pour chaque site du réseau, avec des fluctuations de valence entre les deux contributions presque dégénérées. Il n'est pas rare que ces systèmes présentent les propriétés physiques caractéristiques des fermions lourds à basse température.

La quasi-totalité des études antérieures sur les solides métalliques présentant un ytterbium de valence intermédiaire magnétique concernent des systèmes où l'ytterbium est allié à des métaux simples, des éléments de transition de fin de série ou des éléments  $p$  (Cu, Si, Rh, Al, Pd ...). C'est-à-dire des systèmes où l'ytterbium se trouve dans une matrice non magnétique. Ces systèmes Kondo classiques sont régis par la compétition entre l'effet Kondo et les interactions RKKY comme énoncé précédemment. L'écrantage Kondo conduit la plupart du temps à la formation d'un état fondamental non magnétique de type 'liquide de Fermi'. L'ytterbium de valence intermédiaire ne s'ordonne que très rarement magnétiquement, et si c'est le cas, cela se produit à très basse température ( $< 5$  K), pour une faible hybridation (*i.e.* pour des valences

proches de  $v \sim 3$ ) et avec un moment magnétique sur l'ytterbium nettement réduit par rapport à celui de l'ion libre [19–21] du fait des effets Kondo et de champ cristallin.

Lorsque l'ytterbium est allié à des éléments de transition magnétiques, des interactions supplémentaires et plus intenses entre les états  $4f$  de la terre rare et les états  $3d$  du métal de transition vont apparaître. Cependant, les cas où un ytterbium de valence intermédiaire coexiste avec un sous-réseau de métal de transition magnétiquement ordonné sont très rares [22,23].

Certains paramètres externes, comme la pression et/ou la température, peuvent modifier l'hybridation entre les états  $4f$  de l'ytterbium et les électrons de conduction, ce qui entraîne une évolution de la valence de l'ytterbium [1,2,6] :

- Une augmentation de pression favorise l'état trivalent, de plus faible rayon atomique, et diminue l'hybridation [7,24,25].
- Une augmentation de température tend en général à favoriser l'état trivalent [26–29].

La modification de l'environnement chimique peut également influencer sur la valence de l'ytterbium, soit par modification de la structure électronique, lorsque la substitution met en jeu des atomes ayant des configurations électroniques de valence différentes [30,31], soit par des effets de pression chimique, lorsque la substitution implique des atomes de taille différente [21,32,33]. L'influence de la modification de la structure électronique sur la valence de l'ytterbium est difficilement prévisible, tandis que l'influence de la pression chimique est souvent comparable à celle de la pression externe. Une augmentation de pression chimique aura tendance à favoriser l'état trivalent de plus faible rayon atomique et donc à diminuer l'hybridation  $4f$ - $sd$ .

Des travaux récents ont montré des comportements physiques remarquables de l'ytterbium dans le système pseudo-ternaire  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$  [34–36]. On y observe des effets de pression chimique avec une diminution de la valence de l'ytterbium lorsque la teneur en Sn est augmentée [36]. D'une part, il a été montré que l'ytterbium, de valence intermédiaire ( $2,85 \leq v \leq 2,95$ ), s'ordonne magnétiquement à des températures étonnamment élevées, atteignant jusqu'à  $T_{\text{Yb}} \sim 110$  K. D'autre part, une augmentation de la valence de l'ytterbium au refroidissement est observée pour certaines compositions ( $x_{\text{Sn}} = 3,8 ; 4,2$  et  $4,4$ ) [35,36], ce qui est contraire au comportement habituel [26–29]. Ces résultats sans précédent, ainsi que la situation peu fréquente où un ytterbium de valence intermédiaire coexiste avec un sous-réseau magnétique  $3d$  (ici Mn), ont motivé l'étude de la série  $\text{YbMn}_6\text{G}_{6-x}\text{Sn}_x$  qui est potentiellement riche de nouveaux phénomènes à étudier. La suite de ce chapitre permet d'établir l'état des connaissances concernant le système  $\text{YbMn}_6\text{G}_{6-x}\text{Sn}_x$  au commencement de ce travail de thèse.

## II.2. Cristallochimie et état de valence de l'ytterbium dans les composés $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$

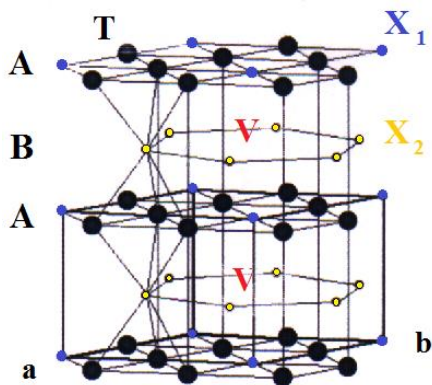
La série  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$  ( $0 \leq x \leq 6$ ) comporte trois solutions solides ( $0 \leq x \leq 1,1$  ;  $3,2 \leq x \leq 4,6$  et  $5,3 \leq x \leq 6$ ) et deux lacunes de miscibilité [34]. Les différents types structuraux rencontrés dans cette série peuvent être décrits comme résultant de l'insertion, plus ou moins ordonnée, de l'élément R dans un binaire hypothétique  $\text{MnX}$ , isotype de  $\text{CoSn}$  B35 [37].

### II.2.1. La structure type $\text{CoSn}$ B35

Cette structure (Figure II.2) consiste en un empilement alternatif de deux sortes de plan le long de l'axe  $c$  (ABAB...) :

- Les plans A denses, formés par un réseau de type Kagomé d'atomes de métal de transition T, dont les hexagones sont centrés par un atome de métalloïde  $X_1$ .
- Les plans B constitués d'hexagones d'atomes de métalloïdes  $X_2$ .

Deux couches A successives délimitent un réseau hexagonal de prismes trigonaux centrés par les atomes  $X_2$ . Les atomes T centrent des octaèdres formés par deux atomes  $X_1$  et quatre atomes  $X_2$ . Les métalloïdes forment aussi de grosses cavités bipyramidales (V) à base hexagonale composées de deux atomes  $X_1$  et six atomes  $X_2$ , centrées sur l'axe sénaire, qui vont permettre l'insertion d'atomes R. Les coordonnées atomiques sont données dans le tableau II.1.



atome	position	x	y	z
T	$3f$	$1/2$	0	0
$X_1$	$1a$	0	0	0
$X_2$	$2d$	$1/3$	$2/3$	$1/2$
$a = 5,279 \text{ \AA} ; c = 4,258 \text{ \AA} ; P6/mmm$				

Tableau II.1 : Coordonnées atomiques du type  $\text{CoSn}$  B35.

Figure II.2 : Structure type  $\text{CoSn}$  B35 ( $P6/mmm$ ).

L'insertion d'un atome R, dans les cavités V, entraîne un décalage des atomes  $X_1$  des plans A, suivant l'axe  $c$ . Les feuilletts T- $X_1$  ont alors un aspect ondulé. Les deux types structuraux présentés dans ce chapitre découlent de cette insertion, s'effectuant de différentes façons, dans la structure type peu compacte  $\text{CoSn}$  B35. La charpente de prismes trigonaux [ $T_6$ ] est très rigide,

ceux-ci se retrouvent en effet dans les structures de différents germaniures et stannures des métaux T (Mn, Fe, Co), en conservant des dimensions sensiblement constantes, comme dans les composés  $Mn_3Sn_2$ ,  $Fe_3Sn_2$ ,  $CoGe$ ,  $Fe_6Ge_5$  et  $Fe_{2-x}Ge$   $\eta$  ou  $\beta$  [38]. Cette rigidité des prismes trigonaux, ainsi que la limitation des contacts des atomes  $X_1$ - $X_1$  le long de l'axe  $c$ , peuvent expliquer la sélection d'un des différents types structuraux dérivant de CoSn B35.

## II.2.2. Types structuraux rencontrés dans les composés $YbMn_6Ge_{6-x}Sn_x$

Le choix du type structural dépend de la taille relative des atomes de terre rare (ici R = Yb) et de métalloïde (ici X = Ge ou Sn) et, dans une moindre mesure, des conditions de synthèse [39,40]. Dans la série  $YbMn_6Ge_{6-x}Sn_x$ , on rencontre deux structures types,  $HfFe_6Ge_6$  et  $SmMn_6Sn_6$ , qui dérivent de CoSn B35.

### II.2.2.a. Le type structural $HfFe_6Ge_6$

La plupart des composés  $YbMn_6Ge_{6-x}Sn_x$  adoptent la structure ordonnée  $HfFe_6Ge_6$ . Dans cette structure, l'atome R occupe la moitié des cavités bipyramidales à base hexagonale (V) (*i.e.* un plan B sur deux), ce qui implique le doublement du paramètre  $c$ . Comme expliqué précédemment, les atomes  $X_1$  sont alors décalés suivant l'axe  $c$  en s'éloignant de R ; cela correspond au site X(2e). Dans les plans où l'atome T côtoie l'atome X (plans B du binaire CoSn), on doit alors distinguer deux sortes d'atomes X (atome  $X_2$  du binaire CoSn) : les sites X(2d) situés dans le même plan B que les atomes R, et les sites X(2c) des plans B non insérés. La structure type  $HfFe_6Ge_6$  peut donc être décrite comme résultant d'un empilement alterné de deux types de tranches suivant l'axe  $c$  (Figure II.3) : la tranche T-X(2e)-X(2c)-X(2e)-T (notée tranche X) et la tranche T-[R,X(2d)]-T (notée tranche R ou tranche Yb par la suite) où les atomes R sont insérés. Cette structure comprend donc un site pour l'atome R (1b), un site pour le métal T (6i) et trois sites pour le métalloïde X (2c, 2d et 2e) (Tableau II.2).

atome	position	x	y	z
T	6i	1/2	0	~ 0,252
$X_1$	2e	0	0	~ 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
$P6/mmm$				

Tableau II.2 Coordonnées atomiques des composés isotypes de  $HfFe_6Ge_6$ .

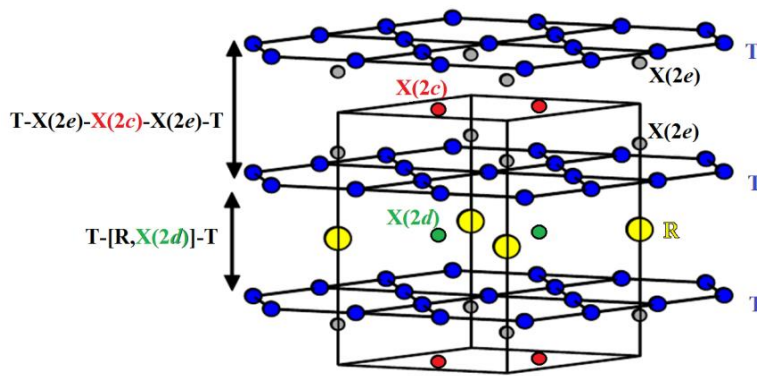


Figure II.3 : Structure type  $\text{HfFe}_6\text{Ge}_6$  ( $P6/mmm$ ).

Il existe plusieurs variantes de ce type structural, pour les atomes R les plus gros, où ceux-ci sont insérés dans toutes les tranches T-X-T. Les conditions de synthèse (température et durée des recuits) sont alors très souvent déterminantes.

### II.2.2.b. Le type structural $\text{SmMn}_6\text{Sn}_6$

Le type structural  $\text{SmMn}_6\text{Sn}_6$ , adopté par le stannure  $\text{YbMn}_6\text{Sn}_6$ , correspond à un état d'ordre intermédiaire entre la structure ordonnée  $\text{HfFe}_6\text{Ge}_6$  et la distribution totalement aléatoire des atomes R dans les sites bipyramidaux du type structural  $\text{YCo}_6\text{Ge}_6$ . Dans ce dernier, chaque tranche T-X-T est occupée à 50% sans mise en ordre à longue distance, alors que dans  $\text{SmMn}_6\text{Sn}_6$ , une fraction ( $\sim 25\%$ ) des atomes R du type  $\text{HfFe}_6\text{Ge}_6$  est décalée de  $c/2$  par rapport à sa position idéale (Figure II.4 et Tableau II.3).

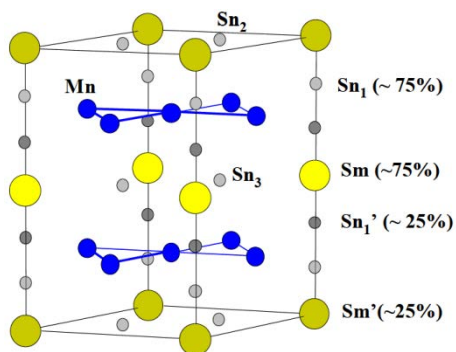


Figure II.4 : Structure type  $\text{SmMn}_6\text{Sn}_6$  ( $P6/mmm$ ).

atome	position	x	y	z	$m_j$
Sm'	1a	0	0	0	$\sim 0,25$
Sm	1b	0	0	1/2	$\sim 0,75$
Sn <sub>2</sub>	2c	1/3	2/3	0	1,0
Sn <sub>3</sub>	2d	1/3	2/3	1/2	1,0
Sn <sub>1</sub>	2e	0	0	0,17	$\sim 0,75$
Sn <sub>1</sub> '	2e	0	0	0,33	$\sim 0,25$
Mn	6i	1/2	0	0,253	1,0
$P6/mmm$					

Tableau II.3 : Coordonnées atomiques et taux d'occupation ( $m_j$ ) de la structure type  $\text{SmMn}_6\text{Sn}_6$ .

Les études par diffraction des rayons X à température ambiante ont montré que la quasi-totalité des composés de la série  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$  sont isotypes de  $\text{HfFe}_6\text{Ge}_6$ , y compris les plus riches en étain, seul le stannure  $\text{YbMn}_6\text{Sn}_6$  cristallise dans la forme dérivée  $\text{SmMn}_6\text{Sn}_6$  [34,41,42]. La substitution de l'étain par le germanium favorise donc la distribution ordonnée de l'ytterbium dans les tranches, comme observé dans les composés de type  $\text{RMn}_6\text{Ge}_2\text{Sn}_4$  à terre rare trivalente [43].



### II.2.3. Cristallochimie des composés $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$

L'étude cristallochimique a montré l'existence de deux lacunes de miscibilité (pour  $1,1 \leq x \leq 3,2$  et  $4,6 \leq x \leq 5,3$ ) et de trois solutions solides dans la série  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ . Les lacunes de miscibilité sont matérialisées par les zones grisées sur les figures II.5 et II.6. Pour chacune d'elles et pour des compositions initiales situées à l'intérieur d'une lacune, le produit final est polyphasé : on obtient deux phases 1-6-6 distinctes, possédant des paramètres de maille très proches de ceux des compositions limites de la lacune (une phase riche en Sn et une autre riche en Ge, respectivement à droite et à gauche de la lacune sur les figures II.5 et II.6).

La première lacune de miscibilité ( $1,1 \leq x \leq 3,2$ ) est typique des composés  $\text{RMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$  à terre rare trivalente étudiés par G. Venturini [44]. Elle n'est pas liée aux propriétés physiques particulières de l'ytterbium et ne sera pas plus détaillée. La seconde lacune de miscibilité ( $4,6 \leq x \leq 5,3$ ) est spécifique aux systèmes à base d'ytterbium et se trouve à la limite des compositions montrant les comportements physiques 'exotiques' décrits à la fin de la section II.1. Les premiers travaux réalisés sur ce système [34] ont montré que les compositions limites de cette seconde lacune sont dépendantes de la température de recuit, mais cette caractéristique du diagramme de phase n'a jusqu'à présent pas été étudiée en détail.

La figure II.5 présente la variation du volume de la maille avec la composition. La ligne continue, qui relie le volume de  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_6$  à celui de  $\text{LuMn}_6\text{Sn}_6$ , correspond au comportement 'idéal' attendu si l'ytterbium restait trivalent pour toutes les compositions (Loi de Vegard). La ligne pointillée, qui relie le volume de  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_6$  à celui de  $\text{YbMn}_6\text{Sn}_6$ , correspond à une variation linéaire des paramètres de maille. Cette figure montre clairement que le volume n'évolue pas linéairement avec la composition : pour les composés riches en germanium ( $x \leq 1,1$ ), les volumes de maille sont visiblement plus faibles que ceux prédits par les interpolations, tandis que ceux des composés riches en étain ( $x \geq 5,3$ ) se situent au-dessus de la ligne attendue pour un ytterbium trivalent. L'évolution du volume de maille avec  $x$ , associée au fait qu'il n'est *a priori* pas possible de stabiliser des alliages  $\text{R}_{1-x}\text{R}'_x\text{Mn}_6\text{Sn}_6$  impliquant des atomes R et R' de valence différente [41], pourrait laisser penser que la seconde lacune de miscibilité (avec  $x \sim 5$ ) serait due à un changement brutal de la valence de l'ytterbium. Il serait trivalent pour  $x \leq 4,6$  puis divalent (plus grand rayon atomique) pour  $x \geq 5,3$ . Cependant, les résultats présentés dans la section suivante montrent que ce changement se fait de façon beaucoup plus progressive, avec la stabilisation de valences intermédiaires.

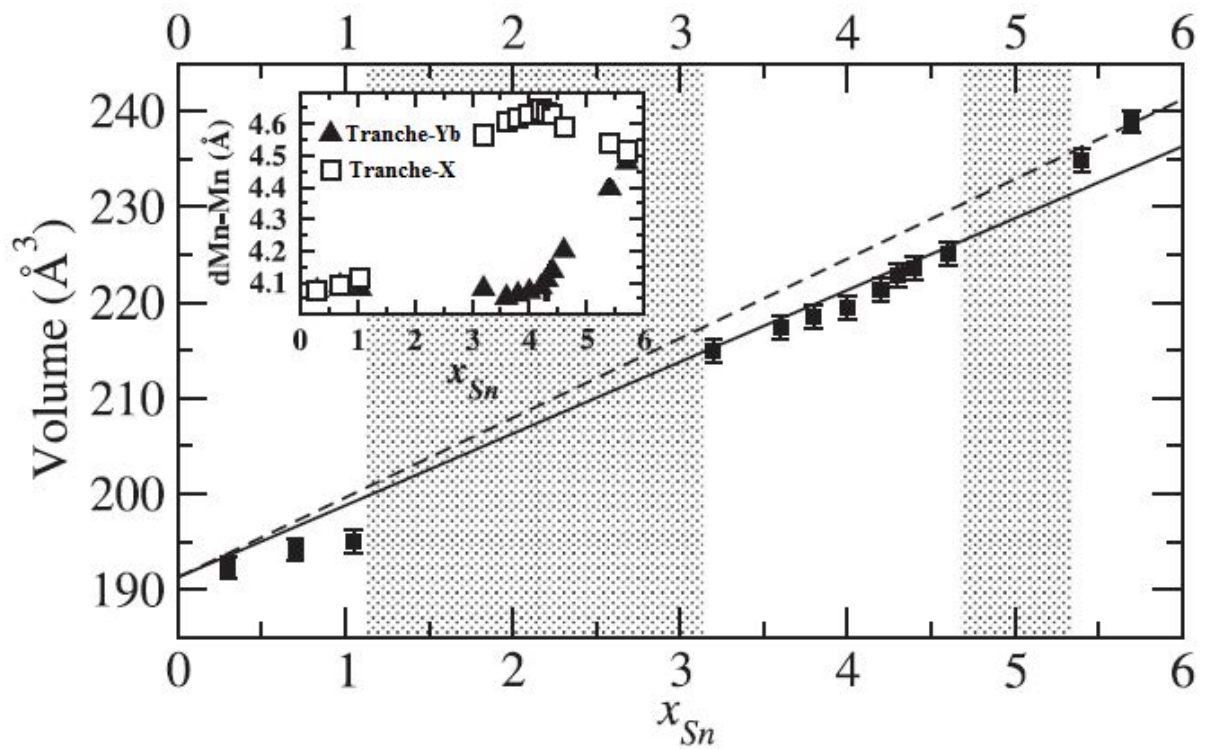


Figure II.5 : Evolution du volume de la maille des composés  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$  en fonction de la teneur en étain. Les zones grisées repèrent les lacunes de miscibilité. L'insert montre l'évolution de la distance Mn-Mn interplanaire au travers des tranches Yb et X [34].

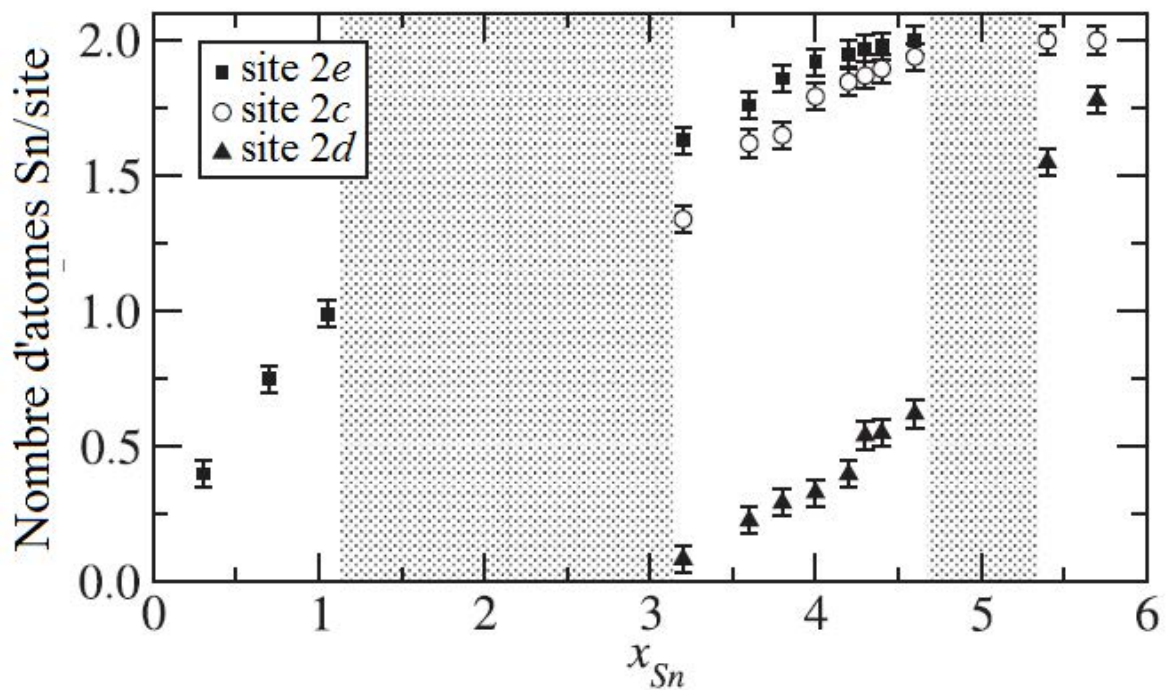


Figure II.6 : Evolution de l'occupation des trois sites de métalloïde par les atomes d'étain, dans composés  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ , en fonction de la teneur en étain [34].

La figure II.6 représente l'évolution de l'occupation des différents sites disponibles par l'étain en fonction de  $x$ . Pour les composés riches en germanium ( $x \leq 1,1$ ), les atomes d'étain, possédant un rayon plus grand que ceux de germanium, vont remplir le site  $2e$ , le plus spacieux des trois sites de metalloïde. Ce dernier semble assez grand pour accueillir les atomes d'étain sans que la maille ne se dilate de manière trop prononcée, ce qui peut expliquer la faible augmentation du volume de maille et de la distance Mn-Mn interplanaire dans cette gamme de compositions (Figure II.5 et insert). Pour la solution solide intermédiaire ( $3,2 \leq x \leq 4,6$ ), l'évolution du volume de maille suit celle prévue pour un ytterbium trivalent. Les sites  $2e$  et  $2c$  sont quasiment remplis d'étain alors que le site  $2d$ , le plus petit des trois, situé au voisinage de l'ytterbium, commence seulement à être substitué. Les distances Mn-Mn interplanaires sont donc significativement plus grandes dans la tranche X que dans la tranche Yb. Lorsque le site  $2d$  est peu rempli, les distances Mn-Mn dans la tranche Yb restent quasiment égales à celles dans  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_6$ . L'occupation préférentielle des sites  $2d$  par le germanium est similaire à ce qui se produit dans d'autres composés  $\text{RMn}_6\text{Ge}_2\text{Sn}_4$  à terre rare trivalente [43,45,46]. Pour les phases riches en étain ( $x \geq 5,3$ ), le site  $2d$  est lui aussi rempli et les distances interplanaires, dans la tranche Yb, augmentent fortement. La pression chimique exercée sur l'ytterbium chute donc considérablement, et les volumes de maille sont décalés vers la ligne pointillée, suggérant un changement de valence de l'ytterbium.

#### **II.2.4. Evolution de la valence de l'ytterbium en fonction de la concentration en étain dans la série $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$**

Juste avant le début de ce travail de thèse, la dépendance de la valence en fonction de la composition dans la série  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$  a été étudiée pour cinq compositions caractéristiques ( $x = 0,0 ; 3,8 ; 4,2 ; 4,4$  et  $5,5$ ) [36]. Les données sont issues d'expériences RIXS (Resonant Inelastic X-ray Scattering) et de XAS PFY (Partial Fluorescence Yield X-ray Absorption Spectroscopy). La figure II.7 met en évidence l'important changement de valence de l'ytterbium qui apparaît lorsque la concentration en Sn varie. Quelle que soit la technique de mesure utilisée (Figures II.7.a et II.7.b), un transfert de la composante  $\text{Yb}^{3+}$  vers la composante  $\text{Yb}^{2+}$  est observé en augmentant  $x$  de 0,0 à 5,5. Les variations de la valence de l'ytterbium et du volume de maille en fonction de  $x$  sont présentées sur la figure II.8. L'ytterbium est trivalent dans  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_6$  ( $x = 0,0$ ), puis l'écart à la trivalence augmente avec  $x$ . Il reste cependant de valence intermédiaire pour chacune des compositions étudiées. L'alliage le plus riche en étain ( $x = 5,5$ ) est toujours assez loin de la divalence ( $v \sim 2,72$ ).

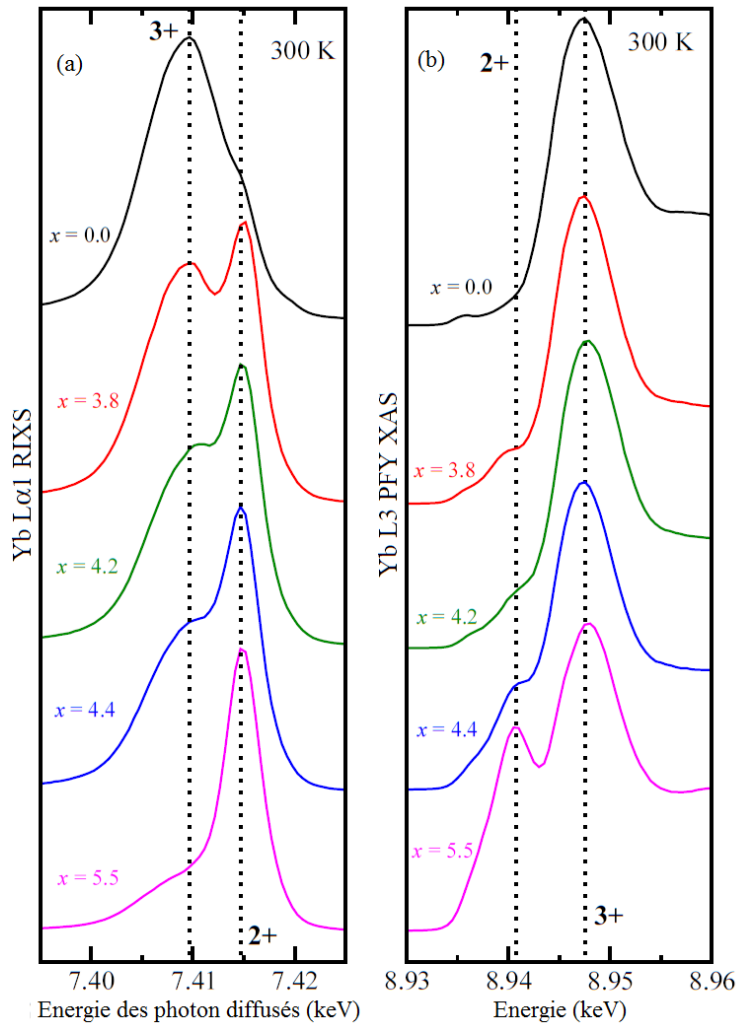


Figure II.7 :  
Spectres RIXS (a) et PFY XAS (b)  
des composés  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$   
pour  $x = 0,0 ; 3,8 ; 4,2 ; 4,4$  et  $5,5$  [36].

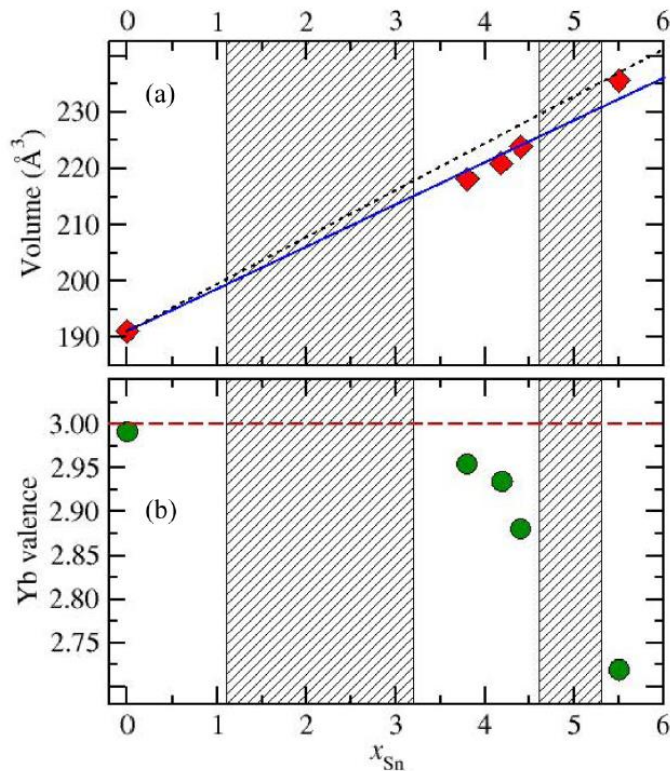


Figure II.8 :  
a) Variation du volume de maille à  
température ambiante en fonction de la  
teneur en étain dans  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ . La  
ligne droite représente le comportement  
attendu pour un ytterbium toujours  
trivalent, elle joint les volumes de  
 $\text{YbMn}_6\text{Ge}_6$  et  $\text{LuMn}_6\text{Sn}_6$ . La ligne pointillée  
qui relie les volumes de  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_6$  et  
 $\text{YbMn}_6\text{Sn}_6$  correspond à une évolution  
linéaire des paramètres de maille.  
b) Variation de la valence de l'ytterbium à  
température ambiante en fonction de la  
teneur en étain dans  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$  [36].

L'augmentation du volume de maille en fonction de la teneur en étain, simultanément à la diminution de la valence de l'ytterbium, suggère que la pression chimique joue un rôle prédominant. En effet, l'augmentation des distances interatomiques, et donc la diminution de la pression chimique sur l'atome d'ytterbium, favorise la configuration  $\text{Yb}^{2+} (4f^{14})$  de plus grand rayon atomique. Cela explique que les volumes de maille des composés riches en étain s'écartent du comportement attendu pour un ytterbium toujours trivalent (Figures II.5 et II.8). Néanmoins, il est envisageable que les modifications électroniques provenant des différences entre les fonctions d'onde Sn  $5s5p$  et Ge  $4s4p$  aient aussi un rôle à jouer.

La valence de l'ytterbium n'évolue pas linéairement avec le volume. Elle varie d'abord faiblement pour  $0,0 \leq x \leq 3,8$  puis décroît plus franchement pour les fortes concentrations en étain. Dans cette série, la valence de l'ytterbium semble donc plus sensible à la concentration d'étain et aux distances interatomiques pour  $x > 4,0$ . Ceci est probablement lié au fait que dans cette gamme de concentrations, les distances interatomiques dans la tranche Yb commencent à significativement augmenter (voir l'insert Figure II.5, section II.2.3.). Notons aussi que seuls les volumes des composés pour  $x \geq 5,3$  ne suivent pas le comportement attendu pour un ytterbium toujours trivalent (Figures II.5 et II.8), alors que l'écart à la trivalence apparaît pour de plus faibles valeurs de  $x$ . Cela démontre qu'il est difficile et parfois trompeur d'essayer d'estimer la valence de l'ytterbium dans un solide à partir des paramètres de maille, comme le confirme le tableau I de la référence [47] par exemple. A moins d'une évolution brutale de la valence entre  $x = 5,5$  et  $x = 6,0$ , on peut émettre l'hypothèse que l'ytterbium ne soit pas complètement divalent dans le ternaire  $\text{YbMn}_6\text{Sn}_6$ .

## II.3. Propriétés magnétiques des phases $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$

### II.3.1. Structures et transitions magnétiques dans les composés de la série $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$

Le diagramme de phase magnétique ( $x, T$ ) du système  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$  est extrêmement riche (Figures II.9 et II.10). La substitution du germanium par l'étain ainsi que la variation de valence de l'ytterbium associée agissent directement sur le magnétisme du manganèse et de l'ytterbium, au niveau des températures d'ordre, du signe des interactions Mn-Mn interplanaires et de l'anisotropie magnétique. Ainsi six structures magnétiques différentes sont stabilisées (Figure II.11). Quatre types de comportement (Figure II.10) peuvent être distingués dans cette série, en fonction de la teneur en étain.

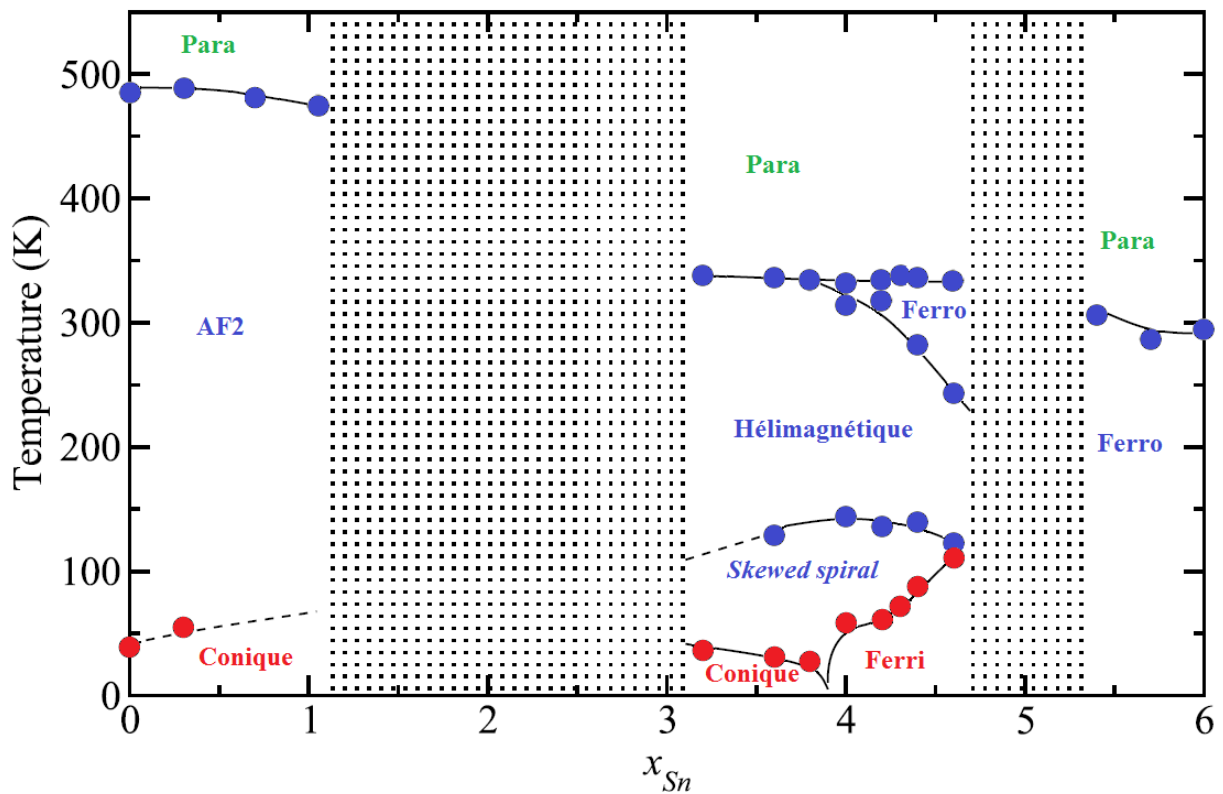


Figure II.9 : Diagramme de phase magnétique ( $x, T$ ) de la série  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ , en bleu les températures des transitions magnétiques du sous-réseau de Mn, en rouge celles du sous-réseau d'Yb [34].

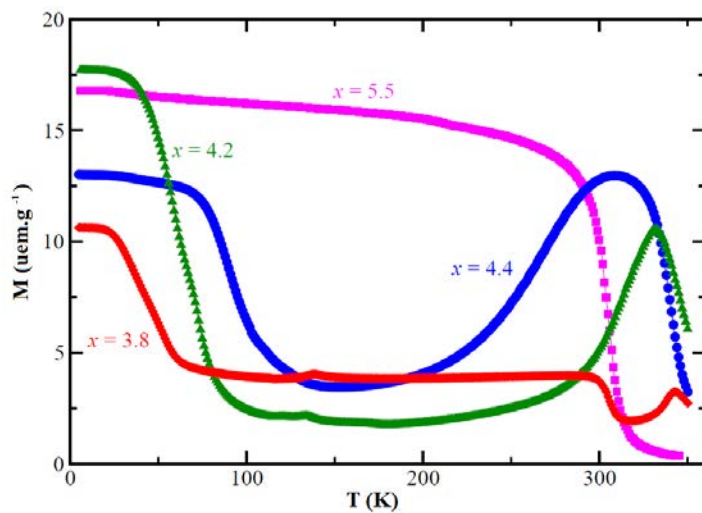


Figure II.10 : Courbes thermomagnétiques pour différents comportements de la série  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$  ( $x = 3,8 ; 4,2 ; 4,4$  et  $5,5$ ) [34]. La composante ferromagnétique apparaissant en dessous de  $\sim 300\text{K}$  sur la courbe  $x = 3,8$  correspond à la mise en ordre magnétique de l'impureté  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$ . La courbe correspondant aux composés riches en Ge ( $0 \leq x \leq 1,1$ ) n'est pas présentée ici pour deux raisons : le sous-réseau de Mn s'ordonne au-dessus de  $350\text{K}$  (température maximale atteignable pour cette expérience) et le comportement à basse température est éclipsé par le ferromagnétisme de l'impureté  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$ .



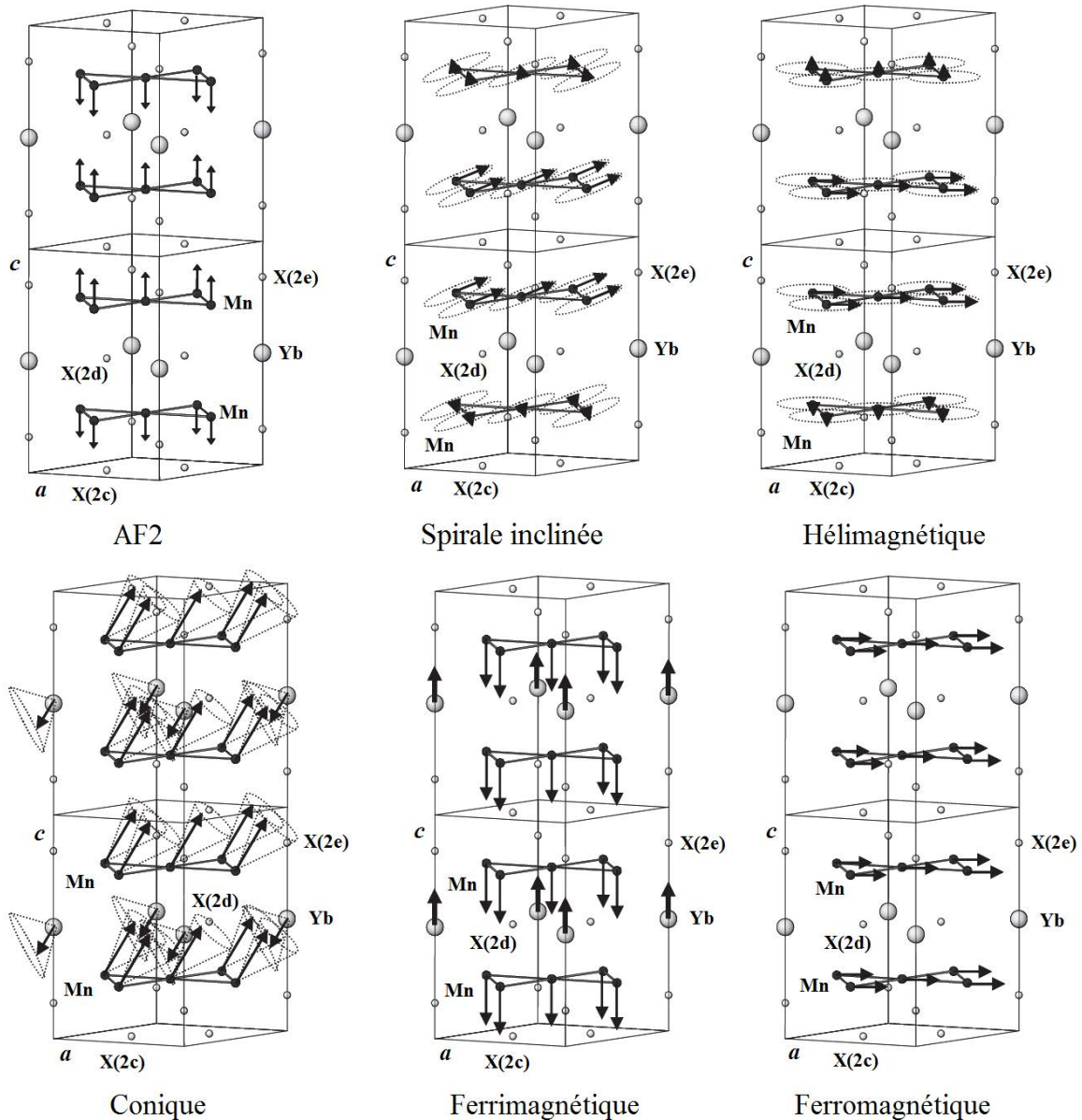


Figure II.11 : Représentation schématique des structures magnétiques dans la série  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$  [34].

- Comportement magnétique des alliages pour  $0 \leq x \leq 1,1$

Les comportements magnétiques rencontrés pour les composés les plus riches en germanium sont analogues à celui de  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_6$ , bien que le domaine basse température de ce dernier n'ait pas encore été étudié en raison de la présence en quantité non négligeable de l'impureté ferromagnétique  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$ . Ces alliages présentent deux transitions magnétiques [34]. Ils s'ordonnent d'abord antiferromagnétiquement, à haute température, en adoptant la structure AF2 (Figure II.11), de la même façon que les composés  $\text{RMn}_6\text{Ge}_6$  à base de R tri- ou tétravalent [39,48–53]. Dans cette dernière, des plans (001) ferromagnétiques de Mn sont empilés suivant

l'axe  $c$ , selon la séquence + - - +, avec des moments magnétiques ( $m_{Mn} \sim 1,69 \mu_B$  à 300 K) alignés parallèlement à l'axe  $c$ . Les températures de Néel ( $T_N$ ) correspondantes sont comprises entre 490 K et 475 K et diminuent en augmentant la teneur en étain, certainement en raison de l'augmentation des distances Mn-Mn.

Une seconde transition magnétique apparaît à plus basse température ( $T_t \sim 55$  K), indiquant la mise en ordre magnétique du sous-réseau d'ytterbium. Les composés adoptent alors un arrangement conique (Figure II.11), avec un empilement de plans (001) ferromagnétiques de manganèse et ytterbium, dont les moments sont globalement couplés de manière antiparallèle. Ces moments magnétiques décrivent un cône possédant un demi-angle d'ouverture  $\alpha$  et dont l'axe s'écarte de la direction  $c$  d'un angle  $\theta$ . Pour exemple, le composé  $YbMn_6Ge_{5,7}Sn_{0,3}$  à 2 K conduit à un demi-angle d'ouverture de  $\alpha \sim 60^\circ$  pour Mn et  $\alpha \sim 120^\circ$  pour Yb, avec un axe de cône qui s'écarte de  $\theta \sim 65^\circ$  de la direction [001]. Dans la tranche Yb, l'angle entre les composantes transverses des moments du manganèse de deux plans adjacents est de  $\sim 60^\circ$  et ces moments font un angle de  $\sim 150^\circ$  avec ceux de l'ytterbium. L'orientation de ces composantes transverses change de  $\sim 90^\circ$  au travers de la tranche X. Les moments magnétiques valent  $m_{Mn} \sim 2,07 \mu_B$  et  $m_{Yb} \sim 2,89 \mu_B$  à 2 K, pour l'ytterbium cette valeur est sensiblement inférieure à celle de l'ion libre  $Yb^{3+}$  ( $g_J J \mu_B = 4 \mu_B$ ).

- Comportement magnétique des alliages pour  $3,2 \leq x \leq 3,8$

Dans cette partie de la solution solide intermédiaire, les composés présentent trois transitions magnétiques ( $T_N \sim 340$  K,  $T_t \sim 130$  K et  $T_{Yb} \sim 40$  K) (Figure II.10) [34]. Les valeurs exposées dans cette partie sont issues des affinements neutroniques du composé  $YbMn_6Ge_{2,2}Sn_{3,8}$ .

Le sous-réseau de Mn s'ordonne dans un premier temps de façon antiferromagnétique, en adoptant une configuration héli magnétique planaire (Figure II.11) similaire à celle des composés  $RMn_6Sn_6$  à élément R trivalent et non magnétique (R = Sc, Y, Lu) [54,55], avec des températures de Néel ( $T_N \sim 340$  K) significativement inférieures à celles observées pour  $x \leq 1,1$ . Dans cet arrangement, le demi-angle d'ouverture du cône est égal à  $\alpha_{Mn} = 90^\circ$  et l'axe du cône pointe selon la direction  $c$  ( $\theta = 0^\circ$ ), les moments restent donc dans le plan de base en formant des spirales. Dans la tranche Yb, l'angle entre les composantes transverses des moments du manganèse de deux plans adjacents est de  $\sim 90^\circ$  alors qu'il est de  $\sim 20^\circ$  au travers de la tranche X. Cet arrangement héli magnétique peut être facilement déstabilisé comme le montrent les mesures d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué (Figure II.12) avec l'apparition d'une transition métamagnétique pour un champ critique d'environ 1,5 T.



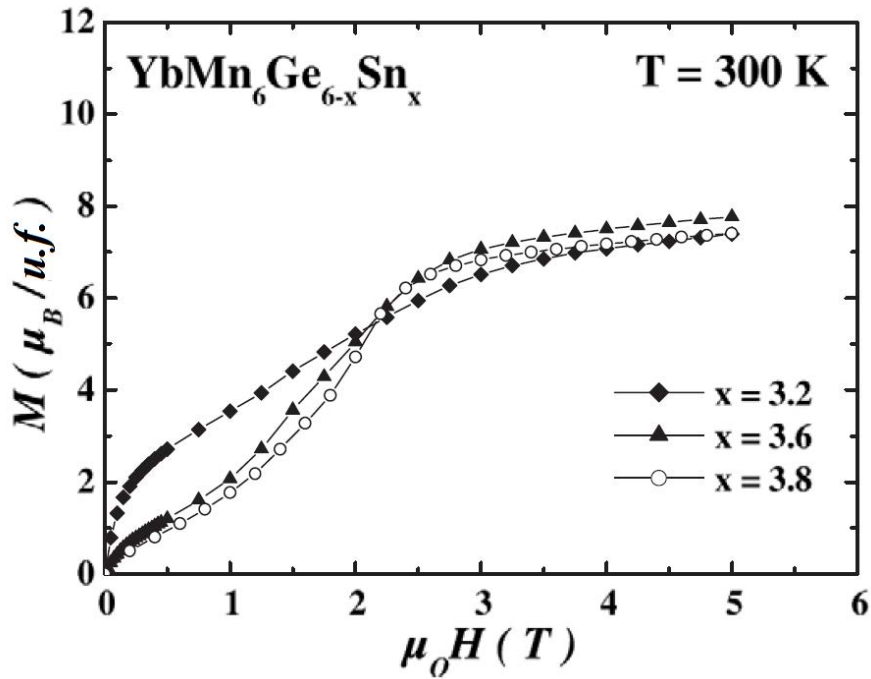


Figure II.12 : Courbes d'aimantation isotherme à 300 K dans la série  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$  ( $3,2 \leq x \leq 3,8$ ) [34].

En dessous de  $T_t \sim 130$  K, une réorientation du plan des spirales formées par les moments magnétiques du manganèse est observée, sans mise en ordre magnétique de l'ytterbium. Ces spirales sortent nettement du plan de base et l'angle  $\theta$ , entre l'axe du cône et la direction [001], vaut  $\sim 89(10)^\circ$ . La structure magnétique adopte alors une configuration dite spirale inclinée ('skewed spiral') (Figure II.11) ou spirale cycloïde si  $\theta$  est strictement égale à  $90^\circ$ .

Une dernière transition magnétique a lieu à  $T_{Yb} \sim 40$  K, liée à la mise en ordre magnétique de l'ytterbium. On retrouve alors un arrangement conique similaire à celui des composés riches en germanium (Figure II.11), avec cette fois-ci un axe de cône colinéaire à l'axe  $c$  ( $\theta = 0^\circ$ ) et un cône décrit par le moment magnétique de l'ytterbium quasiment dans le plan de base ( $\alpha_{Yb} \sim 94(10)^\circ$ ). A 2 K, le moment magnétique du manganèse vaut  $m_{Mn} = 2,23 \mu_B$  et celui porté par l'ytterbium est égal à  $m_{Yb} = 1,75 \mu_B$ , valeur nettement inférieure à celle de l'ion libre ( $g_J \mu_B = 4 \mu_B$ ) ainsi qu'à celle des composés riches en germanium ( $m_{Yb} \sim 2,89 \mu_B$ ).

- Comportement magnétique des alliages pour  $4,0 \leq x \leq 4,6$

Dans cette gamme de concentrations, quatre transitions magnétiques sont observées (Figures II.10 et II.13). La plupart des valeurs exposées dans cette partie sont issues des affinements neutroniques du composé  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,8}\text{Sn}_{4,2}$  [34].

Le sous-réseau de manganèse va d'abord adopter un arrangement ferromagnétique simple ( $T_c \sim 335$  K) avec des moments situés dans le plan de base (Figure II.11), semblable aux

composés  $\text{RMn}_6\text{Sn}_6$  à élément R divalent (R = Mg, Ca, Yb) [41,56]. Une deuxième transition vers un état héli magnétique se produit à plus basse température ( $T_{AF}$ ). Il est à noter que le domaine ferromagnétique est d'autant plus grand que la teneur en étain est élevée (Figure II.13), comme le montrent les valeurs de  $T_{AF}$  des différentes concentrations en étain (sur la figure II.13 :  $T_{AF} \sim 315$  K pour  $x = 4,0$  et  $T_{AF} \sim 243$  K pour  $x = 4,6$ ).

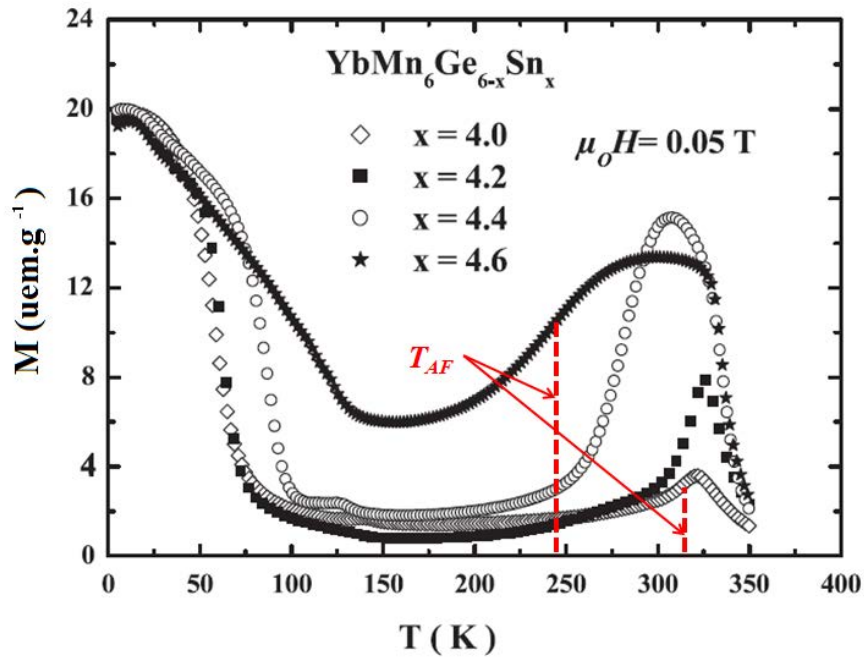


Figure II.13 : Courbes thermomagnétiques des composés  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$  ( $4,0 \leq x \leq 4,6$ ) [34].

En dessous de  $T_{AF} \sim 305$  K (pour  $x = 4,2$ ), la structure magnétique devient héli magnétique planaire, identique à celle décrite précédemment. De la même façon que dans les composés avec  $3,2 \leq x \leq 3,8$ , une réorientation du plan des spirales vers l'axe  $c$  a lieu à plus basse température ( $\sim 115$  K). Les moments magnétiques du Mn forment alors un arrangement spirale inclinée ou cycloïde avec  $\theta \sim 86(17)^\circ$ .

Une dernière transition magnétique est observée à  $T_{Yb} \sim 55$  K, elle est marquée par un saut dans la variation thermique de l'aimantation (Figure II.13). Celle-ci est liée à la mise en ordre magnétique de l'ytterbium qui se produit à des températures exceptionnellement hautes, atteignant 110 K pour  $x = 4,6$ . Ces températures d'ordre particulièrement élevées du sous-réseau d'ytterbium sont certainement liées à un couplage d'échange avec le sous-réseau magnétique de manganèse. En dessous de  $T_{Yb}$ , la structure magnétique devient commensurable avec un alignement des moments magnétiques suivant l'axe  $c$ . Elle n'est donc plus conique et correspond à un arrangement ferrimagnétique (Figure II.11) constitué de couches (001) ferromagnétiques de Mn et Yb qui sont couplées antiparallèlement. A 2 K, pour  $x = 4,2$ , le

moment magnétique du manganèse vaut  $m_{Mn} = 2,36 \mu_B$  et celui porté par l'ytterbium est égal à  $m_{Yb} = 1,67 \mu_B$ , ce dernier continue donc de diminuer avec l'augmentation de la teneur en étain et vaut  $1,13 \mu_B$  pour  $x = 4,6$ . Cependant, malgré la nette diminution de la valeur du moment magnétique porté par l'ytterbium et l'augmentation des distances interatomiques, sa température de mise en ordre magnétique augmente avec la concentration d'étain en passant de  $T_{Yb} \sim 55 \text{ K}$  à  $T_{Yb} \sim 110 \text{ K}$  pour  $x = 4,0$  et  $x = 4,6$  respectivement (Figure II.14), et est en désaccord avec les prévisions de la loi de de Gennes [57] ( $T_{Yb}$  étant similaire ou supérieure à  $T_{Tm} \sim 70 \text{ K}$  dans  $TmMn_6Ge_2Sn_4$  [45]).

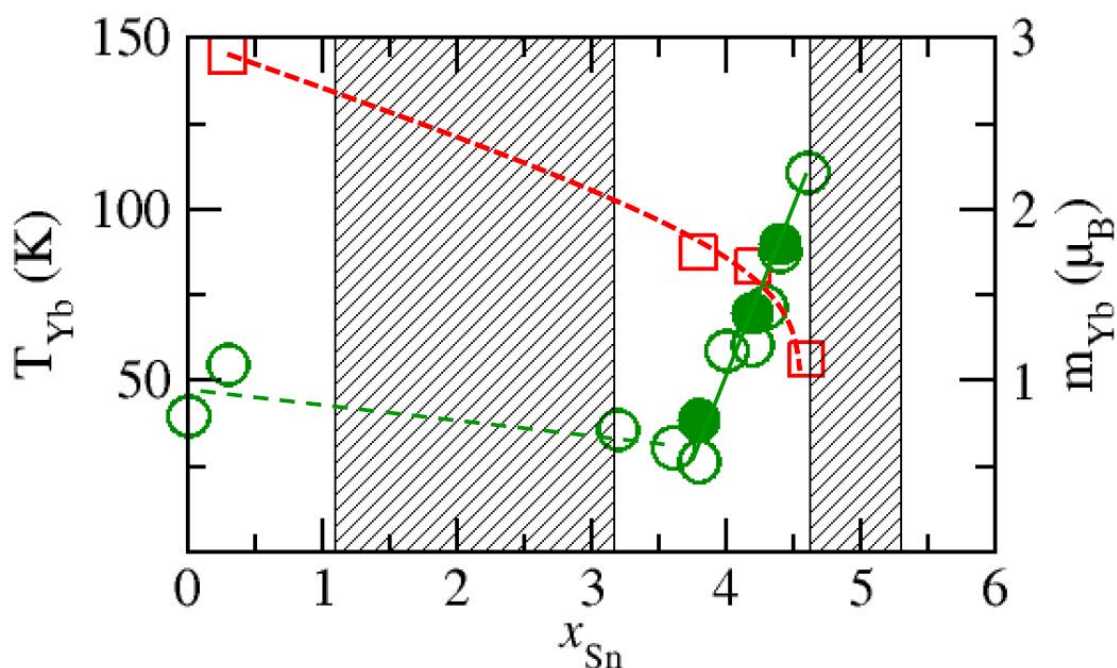


Figure II.14 : Température de mise en ordre de l'ytterbium (cercles verts, échelle de gauche) et valeur du moment magnétique porté par l'ytterbium (carrés rouges, échelle de droite) en fonction de la concentration en étain dans la série  $YbMn_6Ge_{6-x}Sn_x$  [34,36].

Un moment magnétique réduit par rapport à celui l'ion libre associé à une déviation de la loi de de Gennes peuvent être dus à des effets de champ cristallin [58]. Dans les composés  $YbMn_6Ge_{6-x}Sn_x$  l'influence du champ cristallin sur l'amplitude du moment magnétique porté par l'ytterbium doit être négligeable en raison du fort champ d'échange créé par le sous-réseau de manganèse. De plus, d'autres composés semblables, de type  $RMn_6Ge_2Sn_4$  ( $R = Tb, Ho$  or  $Tm$ ), ne semblent pas affectés par ces effets, les valeurs des moments magnétiques pour les atomes  $R$  étant proches de celles des ions libres [45,46]. Enfin, notons que la loi de de Gennes repose sur l'hypothèse d'une structure de bande similaire tout au long de la série [57,59], très

probablement incompatible avec le changement de valence de l'ytterbium qui a lieu dans la série  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ .

Cette augmentation de  $T_{\text{Yb}}$  concomitante à la diminution de  $m_{\text{Yb}}$  est un phénomène physique rare, découlant de la compétition entre l'écrantage Kondo et l'hybridation entre les électrons 4f et les électrons de conduction, et qui peut être prédit par le modèle de Doniach [13] dans la région 'faible hybridation' (section II.1.). Ces phénomènes physiques peu ordinaires rendent l'étude de la série  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ , et plus particulièrement celle des alliages avec  $4,0 \leq x \leq 4,6$ , extrêmement intéressante.

- Comportement magnétique des alliages pour  $5,3 \leq x \leq 6,0$

Ces composés se comportent comme  $\text{YbMn}_6\text{Sn}_6$  [41], *i.e.* comme un simple ferromagnétique où le sous-réseau de manganèse s'ordonne avec des moments dans le plan de base (Figure II.11) à  $T_c \sim 306$  K pour  $x = 5,5$  (Figure II.10). Cette température de Curie est encore réduite par rapport à celle des composés plus riches en Ge. Cela est probablement dû à l'augmentation des paramètres de maille liée à la substitution du germanium par l'étain. Notons qu'ici, l'ytterbium n'est plus magnétique.

L'étude de la partie basse température du diagramme de phase magnétique des composés  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$  (Figure II.9) permet de faire le lien entre l'évolution de la valence de l'ytterbium et son magnétisme. Comme décrit précédemment, celui-ci perd son caractère magnétique pour une valence comprise entre  $2,7 < v < 2,9$ . Notons que la seconde lacune de miscibilité, pour des compositions comprises dans la gamme  $4,6 \leq x \leq 5,3$ , sépare les alliages pour lesquels l'ytterbium est magnétique ( $x \leq 4,6$ ) de ceux pour lesquels il ne l'est plus ( $x \geq 5,3$ ).

La partie haute température du diagramme de phase montre que le comportement magnétique du manganèse est lui aussi dépendant de la concentration en étain. Ces travaux ont confirmé que l'abaissement de la valence de l'ytterbium stabilise le ferromagnétisme du sous-réseau de manganèse, lequel se manifeste dès que  $x \geq 4,0$ . La largeur du domaine ferromagnétique (Figure II.13) augmente à mesure que l'ytterbium s'écarte de la trivalence (*i.e.* en augmentant  $x$ ). Pour  $x = 5,5$ , la valence de l'ytterbium est suffisamment faible pour que le sous-réseau de manganèse reste ferromagnétique dans l'ensemble du domaine ordonné. Cela explique aussi la plus faible valeur du champ critique de la transition métamagnétique des composés  $3,2 \leq x \leq 3,8$  (Figure II.12) par rapport à celles des ternaires  $\text{RMn}_6\text{X}_6$  ( $X = \text{Ge}$  ou  $\text{Sn}$ ) [60–62]. En effet, les interactions antiferromagnétiques entre les couches Mn-Mn s'affaiblissent à mesure que la valence de l'ytterbium diminue. Ces observations sont en accord avec les études précédentes montrant que pour favoriser le ferromagnétisme du sous-réseau de manganèse des

composés  $\text{RMn}_6\text{X}_6$  ( $X = \text{Sn}$  ou  $\text{Ge}$ ), il est nécessaire de diminuer soit la valence de R, soit la concentration en électrons de valence (CEV) moyenne, par le biais de substitutions sur le métalloïde X [41,60,63–67].

### II.3.2. Spectroscopie Mössbauer de $^{170}\text{Yb}$

Les expériences de spectroscopie Mössbauer  $^{170}\text{Yb}$  réalisées sur les composés de la série  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$  (Figure II.15) apportent plusieurs informations complémentaires. Elles confirment notamment l'existence de l'ordre magnétique du sous-réseau d'ytterbium pour  $x \leq 4,6$  [34]. Notons que la transition utilisée en spectrométrie Mössbauer  $^{170}\text{Yb}$  ( $2^+ \rightarrow 0^+$ ) entraîne des déplacements isomériques proches de zéro, en raison de la très faible variation de rayon nucléaire, et n'apporte donc aucune information quant à l'état de valence, contrairement à ce qui peut se faire avec d'autres noyaux Mössbauer ( $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{151}\text{Eu}$ ...).

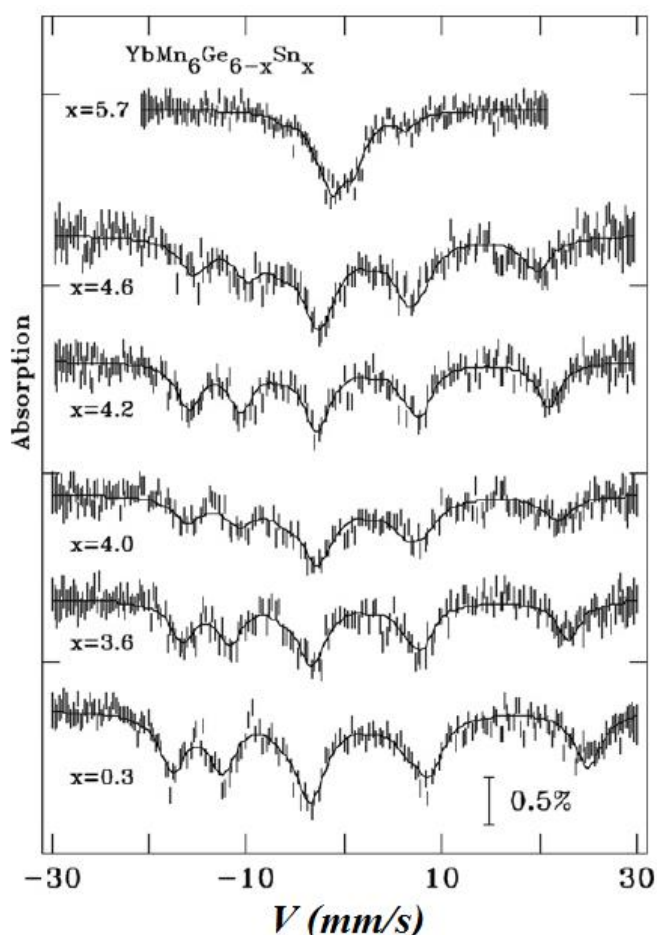


Figure II.15 : Spectres Mössbauer  $^{170}\text{Yb}$  à 5 K pour les composés  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$  [34].

Dans le domaine où l'ytterbium est magnétique ( $0 \leq x \leq 4,6$ ), l'amplitude des champs hyperfins  $^{170}\text{Yb}$  mesurés à 5 K diminue lorsque la teneur en étain augmente (Figure II.16), de la même façon que l'amplitude de  $m_{\text{Yb}}$ . Il passe de  $B_{\text{hf}} \sim 281$  T pour  $x = 0,3$  à  $B_{\text{hf}} \sim 233$  T pour  $x = 4,6$ . Il est possible d'utiliser un facteur de conversion empirique, égal à  $100 \text{ T}/\mu_B$ , pour estimer le moment magnétique [68]. La figure II.17 montre que l'amplitude du moment magnétique ainsi calculée est en accord avec celle issue de la diffraction des neutrons pour  $x = 0,3$ . En revanche, un écart croissant avec la concentration en étain apparaît entre les valeurs des moments issues de ces deux techniques. La configuration électronique particulière de l'ytterbium de valence intermédiaire pourrait entraîner une modification du facteur de conversion de  $100 \text{ T}/\mu_B$  utilisé pour l'ytterbium trivalent.

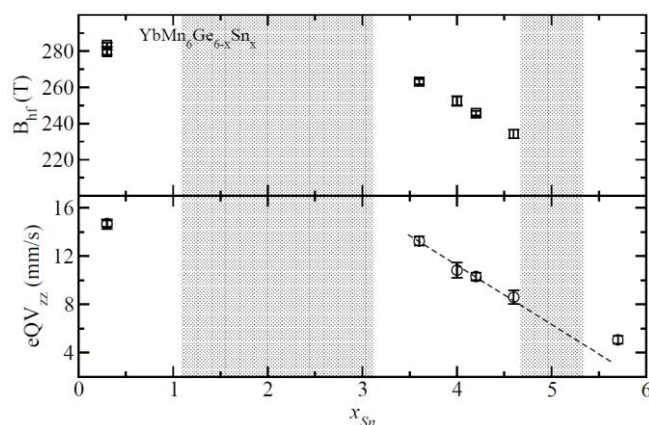


Figure II.16 : Evolution des paramètres hyperfins à 5 K en fonction de la composition dans la série  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$  [34].

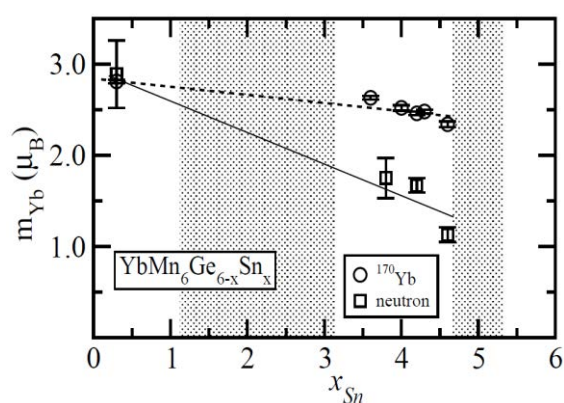


Figure II.17 : Comparaison entre le moment magnétique de l'ytterbium mesuré par diffractions des neutrons et celui déduit à partir des champs hyperfins  $^{170}\text{Yb}$  en utilisant le facteur de conversion de  $100 \text{ T}/\mu_B$  [34].

L'interaction électronique quadripolaire ( $eQV_{zz}$ ) décroît elle aussi lorsque la teneur en étain augmente (Figure II.16). Deux contributions peuvent influencer sur la composante principale du tenseur de gradient de champ électrique ( $V_{zz}$ ) :

- Une contribution dite de réseau due aux charges extérieures. La structure ne changeant pas dans la série  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ , cette dernière ne doit pas induire de modifications significatives.
- Une contribution liée à l'anisotropie de la couche  $4f$ . Cette dernière est nulle dans le cas d'un ytterbium divalent, possédant une couche  $4f$  pleine et donc sphérique. Elle devient non nulle dans le cas d'un ytterbium trivalent, ou de valence intermédiaire.

La diminution continue de  $eQV_{zz}$  avec l'augmentation de la teneur en étain s'accorde donc avec une évolution progressive de la valence de l'ytterbium, d'un état trivalent pour les



composés riches en germanium, vers des valences intermédiaires en augmentant la concentration d'étain. On remarque que la diminution est plus marquée pour  $x \geq 4,0$ , ce qui est cohérent avec le fait qu'à partir de cette concentration en Sn la valence de l'ytterbium diminue plus rapidement quand  $x$  augmente.

## II.4. Effets de la température sur la valence de l'ytterbium dans la série $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$

Les mesures RIXS (Figure II.18) indiquent que dans les composés  $x = 0,0$  et  $x = 5,5$  la valence de l'ytterbium est insensible à la température, tandis que la composante  $\text{Yb}^{3+}$  augmente significativement au refroidissement pour  $x = 4,4$ . La figure II.19 présente l'évolution de la valence de l'ytterbium en fonction de la température pour l'ensemble des compositions étudiées. Comme lorsque  $x = 4,4$ , la valence de l'ytterbium des alliages  $x = 3,8$  et  $x = 4,2$  augmentent faiblement au refroidissement. Elle varie par exemple de  $\nu \sim 2,86$  à  $\nu \sim 2,92$  entre 450 K et 8 K pour  $x = 4,4$ . En dehors de  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_6$  dans lequel l'ytterbium est trivalent, tous les autres composés recèlent un ytterbium de valence intermédiaire. Cela prouve que dans la solution solide intermédiaire ( $3,8 \leq x \leq 4,6$ ), la mise en ordre magnétique de l'ytterbium à des températures anormalement hautes implique un ytterbium de valence intermédiaire. Ce phénomène sans précédent trouve probablement son origine dans les interactions avec les moments magnétiques du sous-réseau de manganèse.

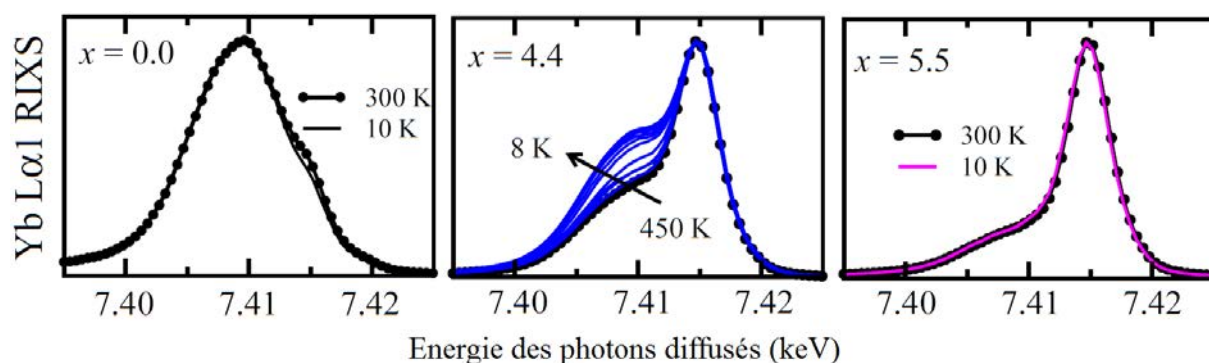


Figure II.18 : Spectres RIXS à 300 K et 10 K pour  $x = 0,0$  et  $5,5$ , entre 450 K et 8 K pour  $x = 4,4$  [36].

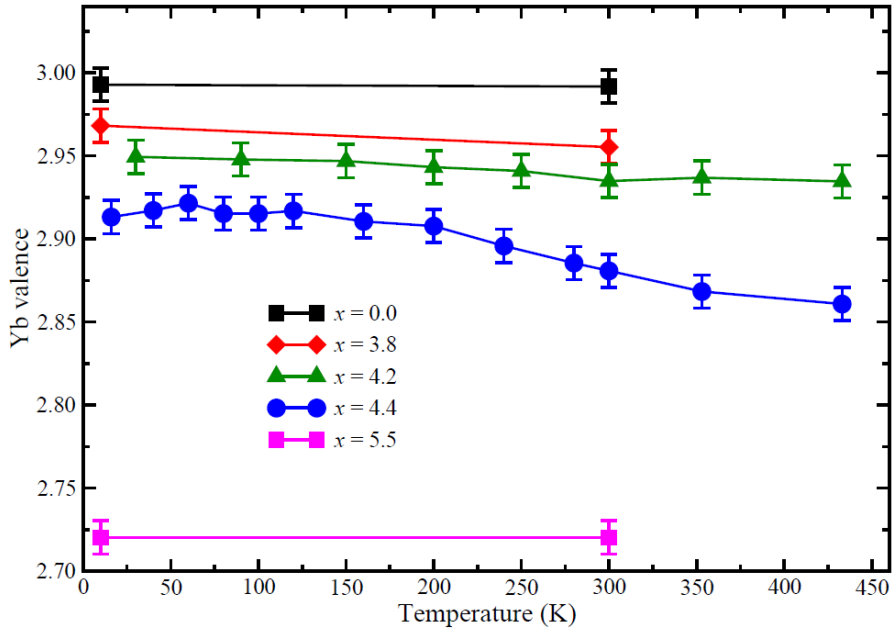


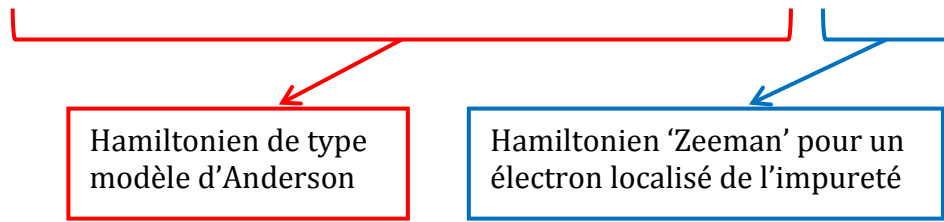
Figure II.19 : Evolution de la valence de l'ytterbium en fonction de la température dans  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$  ( $x = 0,0 ; 3,8 ; 4,2 ; 4,4$  et  $5,5$ ) [36].

Un changement de température peut potentiellement faire varier la valence de l'ytterbium. L'augmentation de température favorise en général l'état trivalent [29]. Ce phénomène se comprend à partir du modèle d'Anderson à une impureté dans lequel l'état fondamental à caractère hybridé, donc de valence inférieure à 3, est séparé des états excités purement trivalents. Ces derniers peuvent être peuplés thermiquement, ce qui conduit à l'augmentation de la valence de l'ytterbium.

Le comportement des composés de la solution solide intermédiaire ( $3,8 \leq x \leq 4,4$ ) est donc en désaccord avec ce modèle, puisqu'une augmentation de la valence est observée au refroidissement. Un modèle théorique a été proposé dans les références [35,36]. Il permet de reproduire cette dépendance thermique anormale de la valence de l'ytterbium. Il est basé sur le modèle d'Anderson à une impureté auquel est ajouté un terme 'Zeeman' décrivant les interactions magnétiques avec le sous-réseau magnétique de manganèse. Le système est donc représenté par une impureté magnétique avec un état  $S = 1/2$  à une énergie  $\varepsilon_i < 0$  pour les atomes d'ytterbium, et par une bande infiniment étroite à une énergie  $\varepsilon_0 = 0$  correspondant au gaz d'électrons itinérants. L'hybridation entre ces deux états ( $V$ ) et les interactions Coulombiennes dans l'impureté ( $U$ ) sont prises en compte, de même que les interactions magnétiques qui sont modélisées par un terme 'Zeeman' impliquant un électron localisé de l'impureté [69]. Ainsi le Hamiltonien s'écrit :



$$H = \sum_{\sigma} \varepsilon_i n_{i,\sigma} + \varepsilon_0 \sum_{\sigma} n_{0,\sigma} + V \sum_{\sigma} (a_{i,\sigma}^{\dagger} a_{0,\sigma} + a_{0,\sigma}^{\dagger} a_{i,\sigma}) + U n_{i,\sigma} n_{i,-\sigma} + g_i \mu_B \sigma_{i,z} B$$



Dans la limite  $U$  infini (très fortes interactions Coulombiennes), la double occupation de l'orbitale de l'impureté (correspondant à deux trous dans la couche  $4f$  de Yb et une configuration  $4f^{12}$ ) est interdite. Les états de base sont  $|0\rangle$  pour une orbitale de l'impureté inoccupée (correspondant à une couche  $4f$  pleine et donc une configuration  $4f^{14}$  pour Yb) et  $|\eta, \eta'\rangle$  avec  $\eta, \eta' = \uparrow$  ou  $\downarrow$  pour, respectivement, le spin de l'impureté et celui des électrons itinérants (correspondant à une configuration  $4f^{13}$  pour Yb).

Dans la limite des champs nuls ( $\mu_B B / \delta \rightarrow 0$ ), le diagramme d'énergie comporte un état fondamental singulet de type Kondo non magnétique ( $c_0 |0\rangle + c_1 (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) / \sqrt{2}$ ) à une énergie  $\varepsilon_i - \delta$ , un état triplet excité correspondant aux états de spin  $S = 1$  à une énergie  $\varepsilon_i$ , ainsi qu'un état singulet à haute énergie correspondant principalement à l'orbitale inoccupée de l'impureté (Figure II.20.a).  $|c_0|$  et  $\delta$  augmentent avec l'hybridation  $V$ . L'application d'un champ magnétique induit la disparition du caractère non magnétique de l'état fondamental étant donné le mélange avec les états excités. Pour des champs magnétiques très intenses, l'état fondamental est alors un doublet ( $|\uparrow\uparrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle$ ) correspondant à l'impureté polarisée magnétiquement.

La figure II.20.b montre l'évolution de la valence ( $\nu = 2 + |c_1|^2$ ) et du moment magnétique de l'impureté en fonction du rapport  $\mu_B B / \delta$  entre l'énergie 'Zeeman' et l'énergie de stabilisation, due à l'hybridation, de l'état Kondo non magnétique ( $\delta$ ). L'état non magnétique initial disparaît à mesure que la valeur du champ magnétique augmente, le système aboutit alors sur un état magnétique polarisé, en accord avec des calculs plus élaborés [70,71]. Grâce à ce modèle, il est possible de reproduire la dépendance anormale de la valence avec la température observée dans les composés  $x = 4,2$  et  $4,4$  (Figure II.20.c), en utilisant un terme 'Zeeman' dépendant de la température ( $B(T)$ ) résultant du champ magnétique effectif créé par le sous-réseau magnétique de manganèse (insert de la figure II.20.c). Le composé  $\text{YbAgCu}_4$  présente un comportement similaire avec une augmentation de la valence de l'ytterbium en augmentant le champ magnétique externe [72].

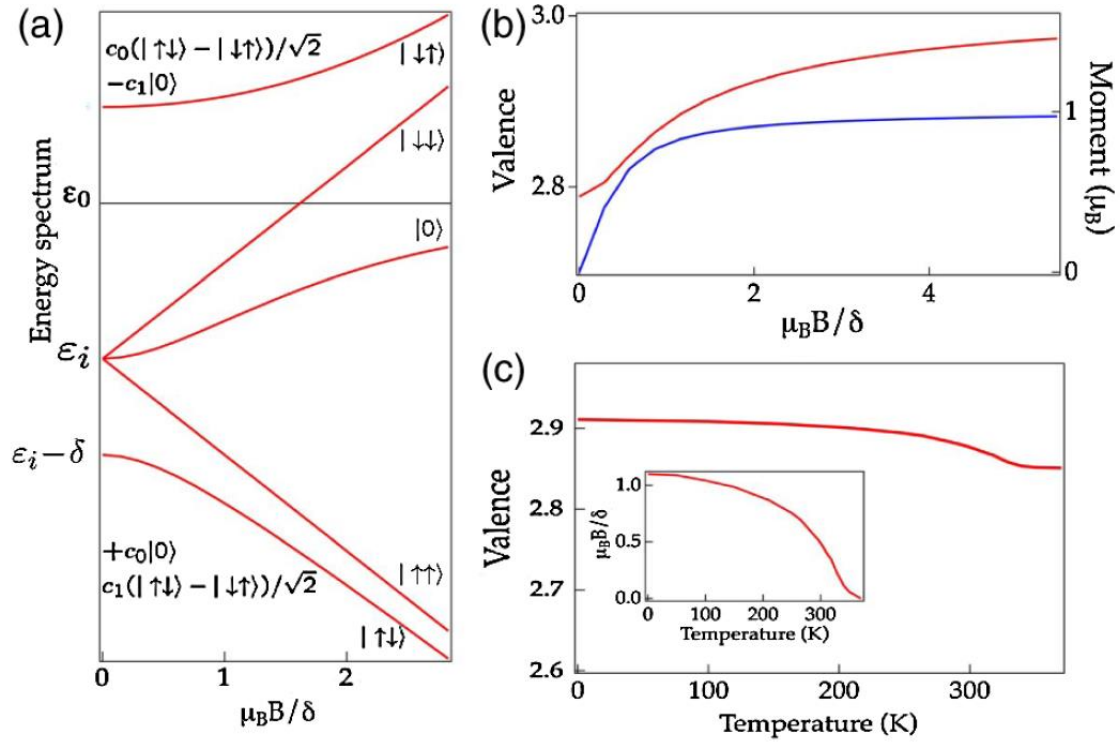


Figure II.20 : (a) Diagramme d'énergie en fonction de l'énergie magnétique ( $\mu_B B / \delta$ ) normalisée par une énergie caractéristique ( $\delta$ ) correspondant à l'énergie de stabilisation de l'état fondamental Kondo. Les états représentés dans la partie droite de la figure correspondent à la limite B infini. (b) Evolution de la valence (en rouge) et du moment magnétique (en bleu) en fonction de l'énergie magnétique normalisée. (c) Evolution de la valence et de l'énergie magnétique normalisée (en insert) en fonction de la température [35].

La figure II.21 présente les résultats obtenus grâce à ce modèle pour différentes valeurs du paramètre  $r = \mu_B B(0) / \delta$  comparant l'énergie Zeeman et l'énergie Kondo due à l'hybridation. Quand  $x = 0,0$ , la valence de l'ytterbium est proche de 3, l'hybridation des états  $f$  avec les électrons de conduction est donc moins forte, correspondant à une très faible énergie Kondo et donc un grand paramètre  $r$ . Dans cette limite ( $r = 15$ ) la valence reste proche de 3 dans tout le domaine de température. L'énergie Kondo augmente à mesure que la valence diminue entraînant une diminution du paramètre  $r$ . La dépendance anormale de la valence au refroidissement, pour  $x = 4,4$ , est reproduite pour des énergies caractéristiques (Kondo et Zeeman) du même ordre de grandeur ( $r = 1,25$ ). Pour  $x = 5,5$ , l'énergie d'hybridation est supérieure à l'énergie Zeeman et à l'énergie thermique ( $k_B T$ ), la valence est donc quasi-indépendante de l'aimantation du manganèse et de la température. La comparaison des figures II.19 et II.21 montre que le modèle reproduit qualitativement la dépendance de la valence de l'ytterbium à la température dans la série  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ .

En conclusion, la variation thermique inhabituelle de la valence de l'ytterbium peut s'expliquer, tout comme les températures d'ordre  $T_{Yb}$  étonnamment élevées, par le fort champ d'échange généré par le sous réseau de Mn.

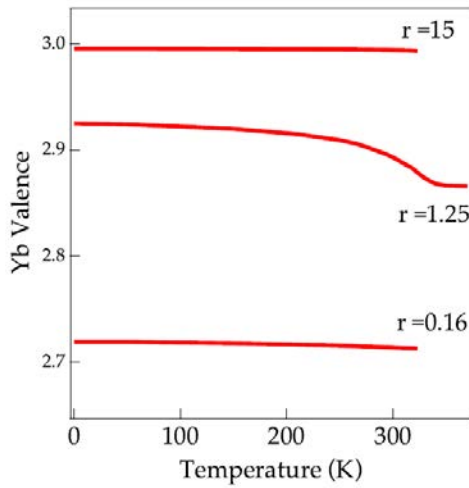


Figure II.21 : Calculs de la dépendance de la valence de l'ytterbium en fonction de la température pour différentes valeurs du paramètre  $r = \mu_B B(0)/\delta$ . La configuration  $r \gg 1$  correspond au composé  $x=0,0$  ( $\nu \sim 3$ ), les évolutions de la valence de Yb pour les composés  $x = 4,4$  et  $5,5$  sont obtenues pour  $r = 1,25$  et  $r = 0,16$  respectivement [36].

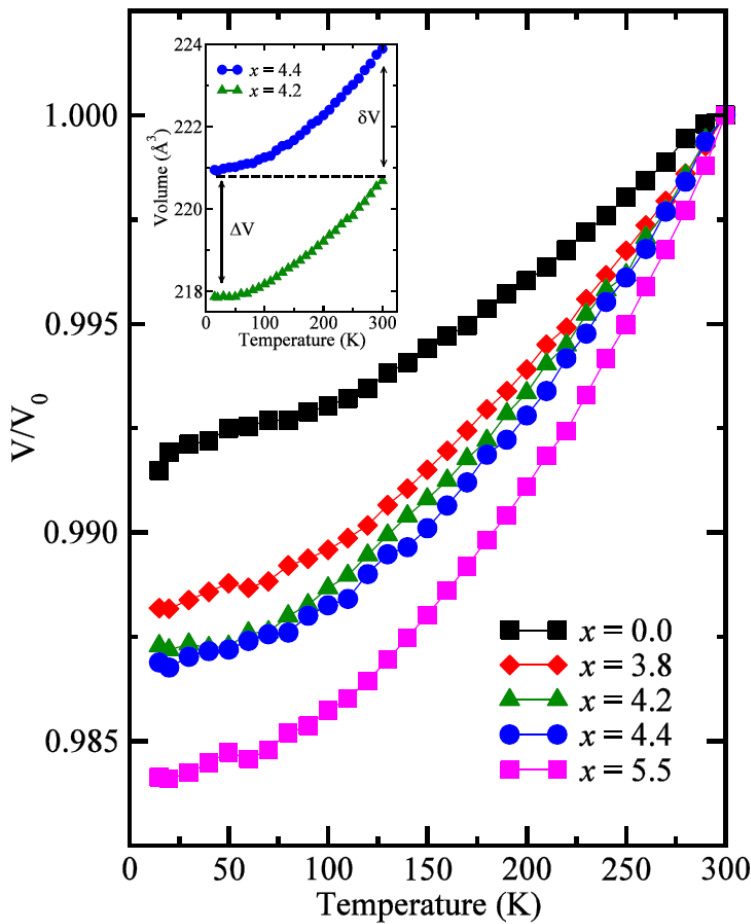


Figure II.22 : Evolution du volume de maille normalisé  $V/V_0$  ( $V_0$  étant le volume à 300 K) en fonction de la température entre 300 K et 10 K. L'insert montre la variation thermique du volume de maille pour  $x = 4,2$  et  $x = 4,4$  [36].

Un autre mécanisme a été proposé en référence [36] pour expliquer cette dépendance thermique inhabituelle de la valence de l'ytterbium dans les alliages de la solution solide intermédiaire. Il repose sur la contraction thermique des paramètres de maille. La réduction du volume de maille de  $x = 4,4$  et  $x = 4,2$  ( $\Delta V/V \sim -1,4\%$  à 300 K) est comparable à celle due à la contraction thermique ( $\Delta V/V_0 \sim -1,3\%$  pour  $x = 4,2$  et  $x = 4,4$ ,  $V_0$  est le volume à 300 K). Dans les deux cas, elle s'accompagne d'une augmentation de valence d'amplitude comparable :  $\Delta \nu \sim$

+0,05 entre  $x = 4,4$  et  $x = 4,2$  alors que  $\Delta v \sim +0,02$  et  $+0,03$  en refroidissant pour, respectivement  $x = 4,2$  et  $4,4$ . Compte tenu de la similitude entre contraction thermique et 'contraction chimique' dans cette gamme de composition, le second mécanisme propose que la contraction thermique puisse intervenir dans l'augmentation inhabituelle de la valence de l'ytterbium au refroidissement.

Les deux mécanismes proposés (effet Zeeman et contraction thermique) ne sont pas exclusifs l'un de l'autre.

## II.5. Bilan

La diminution de la valence lorsque la teneur en étain augmente dans la série  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$  s'explique très certainement par l'expansion de la maille et donc la diminution de la pression chimique ressentie par Yb. Cette dépendance à la concentration est plus sensible pour  $x \gtrsim 4$ , probablement en raison du remplacement de Ge par Sn sur le site cristallographique  $2d$  situé dans la même tranche que les atomes d'ytterbium.

Dans ce système, Yb est toujours de valence intermédiaire, mis à part pour le germanure  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_6$  dans lequel il est trivalent. L'ordre magnétique du sous-réseau d'ytterbium, qui se produit à des températures anormalement élevées pour les alliages en milieu de série ( $T_{\text{Yb}} \sim 40$  K, 70 K et 90 K pour  $x = 3,8$  ; 4,2 et 4,4 respectivement), est donc associé à un état de valence intermédiaire. Ces températures de mise en ordre sont supérieures, d'un à deux ordre(s) de grandeur, à celles des systèmes classiques où l'ytterbium de valence intermédiaire est allié à des éléments non magnétiques [19–21]. L'originalité du système  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ , comparé à d'autres matériaux impliquant un ytterbium de valence intermédiaire, repose sur les interactions avec le sous-réseau magnétique de manganèse. Elles sont très probablement à l'origine de la stabilisation du magnétisme de l'ytterbium de valence intermédiaire à des températures élevées et pour des valences relativement basses ( $v \sim 2,9$ ).

L'évolution de la valence de l'ytterbium avec la température est tout aussi étonnante. Alors qu'elle apparaît indépendante de la température pour les solutions solides externes ( $x = 0,0$  et  $x = 5,5$ ), un comportement inhabituel se manifeste dans la solution solide intermédiaire. On observe en effet une augmentation de la valence de l'ytterbium au refroidissement. L'apparition d'un moment magnétique sur l'ytterbium de valence intermédiaire, ainsi que la dépendance anormale de la valence au refroidissement, peuvent être expliquées par un modèle simple. Il est basé sur le modèle d'Anderson à une impureté auquel est ajouté un terme Zeeman qui simule les interactions d'échanges Mn-Yb. Néanmoins, il ne faut pas négliger le rôle de la contraction thermique des paramètres de maille, qui peut aussi intervenir dans l'augmentation de valence

de l'ytterbium au refroidissement. La valence semble en effet très sensible aux variations des distances interatomiques dans la solution solide intermédiaire.

En substituant le germanium par l'étain, l'accroissement des paramètres de maille s'accompagne d'une augmentation de l'hybridation des électrons  $4f$  (*i.e.* d'une diminution de la valence de l'ytterbium). Cela conduit à la diminution du moment magnétique porté par l'ytterbium ainsi qu'à l'augmentation de sa température de mise en ordre (Figure II.14). Les modifications sont nettement plus marquées dans la solution solide intermédiaire avec  $x > 4$ . On remarque que de faibles changements de valence de l'ytterbium induisent des variations radicales de  $T_{Yb}$  ainsi que de  $m_{Yb}$ . Pour comprendre cela, il est possible de raisonner en termes d'hybridation des électrons localisés  $4f$  avec les électrons de conduction. L'écrantage Kondo augmente avec l'hybridation (donc avec la teneur en étain) et permet d'expliquer la réduction du moment magnétique porté par l'ytterbium. L'augmentation concomitante de  $T_{Yb}$  est plus difficilement compréhensible. Néanmoins, ce cas de figure est prédit par la région 'faible hybridation' du modèle de Doniach [13] (*cf.* section II.1.) pour laquelle la température d'ordre magnétique augmente avec l'hybridation des états  $f$  de l'ytterbium. De plus, des propriétés similaires ont été observées en changeant la pression externe ou chimique sur  $CeRh_3B_2$  [74,75], matériau qui présente une hybridation des états  $4f$  avec les électrons de conduction, ainsi qu'une température de mise en ordre anormalement haute du sous-réseau  $4f$ .

Notons que dans  $YbMn_6Ge_{6-x}Sn_x$ , le magnétisme de l'ytterbium présente un caractère dual : à la fois localisé et itinérant. Localisé, par l'ouverture du cycle d'hystérésis à basse température (Figure II.23) suggérant l'existence d'une contribution orbitale significative au moment magnétique de l'ytterbium de valence intermédiaire. Partiellement délocalisé, comme le montrent les calculs de structure électronique sur les composés à ytterbium de valence intermédiaire [3,4] et comme le suggère le caractère fortement hybridé des états  $4f$  de l'ytterbium magnétique dans la série  $YbMn_6Ge_{6-x}Sn_x$  ( $\nu \sim 2,9$ ), probablement en lien avec ses surprenantes propriétés magnétiques.

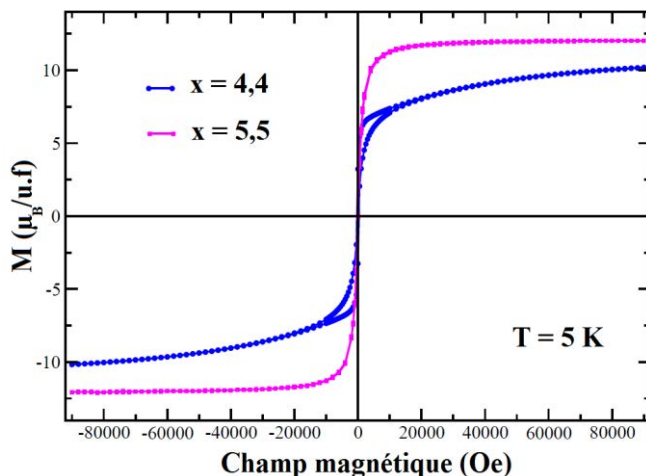


Figure II.23 : Mesures d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué à 5 K. Pour  $x = 5,5$ , le cycle fermé correspond à celui d'un ferromagnétique doux. Pour  $x = 4,4$ , le cycle s'ouvre légèrement ( $H_c \sim 300$  Oe), ce qui montre que l'ytterbium de valence intermédiaire porte un moment magnétique orbital non négligeable [36].

Ces travaux récents ont poussé l'équipe 'Composés Intermetalliques et Matériaux Hybrides' de l'IJL à approfondir les recherches sur le système  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$  et ont motivé ce travail de thèse. Plusieurs idées sont apparues au commencement de ce travail puis au cours des trois dernières années. Les résultats obtenus sont présentés dans les chapitres III, IV et V de ce manuscrit.

Dans un premier temps (Chapitre III), nous réexaminons la partie riche en étain du diagramme pseudo-binaire  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_6 - \text{YbMn}_6\text{Sn}_6$ . Dans le chapitre IV, nous étudions l'influence de la pression externe sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des alliages  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ . Dans le chapitre V, nous analysons l'effet d'autres substitutions chimiques.

## II.6. Références bibliographiques

- [1] A. Iandelli, A. Polenzana, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 2 Alloys and Intermetallics*, Ch. 13 P. 1 (North-Holland Publishing, Amsterdam, 1979).
- [2] J.M. Lawrence, P.S. Riseborough, R.D. Parks, *Reports Prog. Phys.* 44 (1981) 1.
- [3] W.M. Temmerman, Z. Szotek, A. Svane, P. Strange, H. Winter, A. Delin, B. Johansson, O. Eriksson, L. Fast, J.M. Wills, *Phys. Rev. Lett.* 83 (1999) 3900.
- [4] A. Svane, W.M. Temmerman, Z. Szotek, L. Petit, P. Strange, H. Winter, *Phys. Rev. B* 62 (2000) 13394.
- [5] G.R. Stewart, *Rev. Mod. Phys.* 56 (1984) 755.
- [6] D.T. Adroja, S.K. Malik, *J. Magn. Magn. Mater.* 100 (1991) 126.
- [7] J. Plessel, M. Abd-Elmeguid, J. Sanchez, G. Knebel, C. Geibel, O. Trovarelli, F. Steglich, *Phys. Rev. B* 67 (2003) 180403.
- [8] K.V. Shah, P. Bonville, P. Manfrinetti, F. Wrubl, S.K. Dhar, *J. Phys. Condens. Matter* 21 (2009) 176001.
- [9] P. Coleman, *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials* (John Wiley and Sons, Ltd., New York, 2007).
- [10] A. Herpin, *Théorie Du Magnétisme* (Presses Universitaires de France, Paris, 1968).
- [11] J. Jensen, A.R. Mackintosh, *Rare Earth Magnetism : Structures and Excitations* (Clarendon, Oxford, 1991).
- [12] Z. Fisk, J.L. Sarrao, J.L. Smith, J.D. Thompson, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 92 (1995) 6663.
- [13] S. Doniach, *Phys. B* 91 (1977) 231.
- [14] G.R. Stewart, *Rev. Mod. Phys.* 73 (2001) 797.
- [15] J. Flouquet, G. Knebel, D. Braithwaite, D. Aoki, J.-P. Brison, F. Hardy, A. Huxley, S. Raymond, B. Salce, I. Sheikin, *Comptes Rendus Phys.* 7 (2006) 22.
- [16] C. Pfleiderer, arXiv : 0905.2625v1 [cond-Mat.supr-Con] (2009).
- [17] F. Steglich, J. Arndt, S. Friedemann, C. Krellner, Y. Tokiwa, T. Westerkamp, M. Brando, P. Gegenwart, C. Geibel, S. Wirth, O. Stockert, *J. Phys. Condens. Matter* 22 (2010) 164202.
- [18] F. Steglich, J. Arndt, O. Stockert, S. Friedemann, M. Brando, C. Klingner, C. Krellner, C. Geibel, S. Wirth, S. Kirchner, Q. Si, *J. Phys. Condens. Matter* 24 (2012) 294201.
- [19] F. Oster, B. Politt, E. Braun, H. Schmidt, J. Langen, N. Lossau, *J. Magn. Magn. Mater.* 63 & 64 (1987) 629.
- [20] G. V. Eynatten, C.F. Wang, N.S. Dixon, L.S. Fritz, S.S. Hanna, *Zeitschrift Für Phys. B Condens. Matter* 51 (1983) 37.
- [21] C. Klingner, C. Krellner, M. Brando, D. V. Vyalikh, K. Kummer, S. Danzenbacher, S.L. Molodtsov, C. Laubschat, T. Kinoshita, Y. Kato, T. Muro, C. Geibel, F. Steglich, *Phys. Rev. B* 83 (2011) 144405.
- [22] M. Hofmann, S.J. Campbell, P. Link, S. Fiddy, I. Goncharenko, *Phys. B* 385-386 (2006) 330.
- [23] H. Yamaoka, I. Jarrige, N. Tsujii, J.F. Lin, T. Ikeno, Y. Isikawa, K. Nishimura, R. Higashinaka, H. Sato, N. Hiraoka, H. Ishii, K.D. Tsuei, *Phys. Rev. Lett.* 107 (2011) 177203.
- [24] G.N. Chesnut, Y.K. Vohra, *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999) 1712.
- [25] H. Winkelmann, M.M. Abd-Elmeguid, H. Micklitz, J.P. Sanchez, P. Vulliet, K. Alami-Yadri, D. Jaccard, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 3324.

- [26] R. Pott, W. Boksich, G. Leson, B. Politt, H. Schmidt, A. Freimuth, K. Keulerz, J. Langen, G. Neumann, F. Oster, J. Rohler, U. Walter, P. Weidner, D. Wohlleben, *Phys. Rev. Lett.* 54 (1985) 481.
- [27] V. Fritsch, J.D. Thompson, S. Bobev, J.L. Sarrao, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 214448.
- [28] I. Felner, I. Nowik, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 617.
- [29] N.E. Bickers, D.L. Cox, J.W. Wilkins, *Phys. Rev. B* 36 (1987) 2036.
- [30] E. Bauer, L. Tuan, R. Hauser, E. Gratz, T. Holubar, G. Hilscher, H. Michor, W. Perthold, C. Godart, E. Alleno, K. Hiebl, *Phys. Rev. B* 52 (1995) 4327.
- [31] E. Bauer, R. Hauser, L. Keller, P. Fischer, O. Trovarelli, J.G. Sereni, J.J. Rieger, G.R. Stewart, *Phys. Rev. B* 56 (1997) 711.
- [32] I. Felner, I. Nowik, D. Vaknin, U. Potzel, J. Moser, G.M. Kalvius, G. Wortmann, G. Schmiester, G. Hilscher, E. Gratz, C. Schmitzer, N. Pillmayr, K.G. Prasad, H. de Waard, H. Pinto, *Phys. Rev. B* 35 (1987) 6956.
- [33] D.H. Ryan, J.M. Cadogan, A.V.J. Edge, *J. Phys. Condens. Matter* 16 (2004) 6129.
- [34] T. Mazet, H. Ihou-Mouko, D.H. Ryan, C.J. Voyer, J.M. Cadogan, B. Malaman, *J. Phys. Condens. Matter* 22 (2010) 116005.
- [35] T. Mazet, D. Malterre, M. François, C. Dallera, M. Grioni, G. Monaco, *Phys. Rev. Lett.* 111 (2013) 096402.
- [36] T. Mazet, D. Malterre, M. François, L. Eichenberger, M. Grioni, C. Dallera, G. Monaco, *Phys. Rev. B* 92 (2015) 075105.
- [37] P. Villars, L.D. Calvert, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases* (American Society for Metals, Metal Park, 1985).
- [38] B. Malaman, *Doctorat de l'Université Nancy I* (1978).
- [39] T. Mazet, *Doctorat de l'Université Nancy I*, Nancy (2000).
- [40] H. Ihou-Mouko, *Doctorat de l'Université Nancy I*, Nancy (2006).
- [41] T. Mazet, R. Welter, B. Malaman, *J. Magn. Magn. Mater.* 204 (1999) 11.
- [42] S.Q. Xia, S. Bobev, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online* 62 (2006) i7.
- [43] G. Venturini, *J. Alloys Compd.* 398 (2005) 42.
- [44] G. Venturini, *communication privée*.
- [45] L.K. Perry, D.H. Ryan, G. Venturini, B. Malaman, *J. Alloys Compd.* 469 (2009) 34.
- [46] G. Venturini, B. Malaman, L.K. Perry, D.H. Ryan, *J. Alloys Compd.* 484 (2009) 59.
- [47] C. Dallera, E. Annese, J.P. Rueff, A. Palenzona, G. Vankó, L. Braicovich, A. Shukla, M. Grioni, *Phys. Rev. B* 68 (2003) 245114.
- [48] P. Schobinger-Papamantellos, G. André, J. Rodríguez-Carvajal, J.H.V.J. Brabers, K.H.J. Buschow, *J. Alloys Compd.* 226 (1995) 152.
- [49] B. Chafik El Idrissi, *Doctorat de l'Université Nancy I*, Nancy (1994).
- [50] P. Schobinger-Papamantellos, J. Rodríguez-Carvajal, G. André, K.H.J. Buschow, *J. Magn. Magn. Mater.* 150 (1995) 311.
- [51] 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.
- [52] P. Schobinger-Papamantellos, J.H.V.J. Brabers, K.H.J. Buschow, *J. Magn. Magn. Mater.* 139 (1995) 119.



- [53] P. Schobinger-Papamantellos, G. André, J. Rodríguez-Carvajal, K.H.J. Buschow, J. Alloys Compd. 219 (1995) 176.
- [54] G. Venturini, R. Welter, B. Malaman, J. Alloys Compd. 200 (1993) 51.
- [55] G. Venturini, D. Fruchart, B. Malaman, J. Alloys Compd. 236 (1996) 102.
- [56] T. Mazet, G. Venturini, R. Welter, B. Malaman, J. Alloys Compd. 264 (1998) 71.
- [57] P.G. De Gennes, J. Phys. le Radium 23 (1962) 510.
- [58] D.R. Noakes, G.K. Shenoy, Phys. Lett. A 91 (1982) 35.
- [59] E. Belorizky, M. a. Fremy, J.P. Gavigan, D. Givord, H.S. Li, J. Appl. Phys. 61 (1987) 3971.
- [60] L. Zhang, J.C.P. Klaasse, E. Brück, K.H.J. Buschow, F.R. De Boer, S. Yoshii, K. Kindo, C. Lefèvre, G. Venturini, Phys. Rev. B 70 (2004) 224425.
- [61] A. Matsuo, K. Suga, K. Kindo, L. Zhang, E. Brück, K.H.J. Buschow, F.R. De Boer, C. Lefèvre, G. Venturini, J. Alloys Compd. 408-412 (2006) 110.
- [62] M. Koyama, Y. Narumi, S. Yoshii, K. Kindo, L. Zhang, E. Brück, K.H.J. Buschow, F.R. De Boer, C. Lefèvre, G. Venturini, J. Alloys Compd. 408-412 (2006) 161.
- [63] S. Zhang, P. Zhao, Z. Cheng, R. Li, J. Sun, H. Zhang, B. Shen, Phys. Rev. B 64 (2001) 212404.
- [64] F. Canepa, R. Duraj, C. Lefèvre, B. Malaman, A. Mar, T. Mazet, M. Napoletano, a. Szytula, J. Tobola, G. Venturini, a. Vernière, J. Alloys Compd. 383 (2004) 10.
- [65] T. Mazet, O. Isnard, B. Malaman, J. Phys. Condens. Matter 17 (2005) 1547.
- [66] T. Mazet, H. Ihou-Mouko, B. Malaman, J. Appl. Phys. 103 (2008) 043903.
- [67] T. Mazet, J. Tobola, G. Venturini, B. Malaman, Phys. Rev. B 65 (2002) 104406.
- [68] A. Abragam, B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, P. 276 (Clarendon, Oxford, 1976).
- [69] T.A. Costi, Phys. Rev. Lett. 85 (2000) 1504.
- [70] J.J. Parks, A.R. Champagne, T.A. Costi, W.W. Shum, A.N. Pasupathy, E. Neuscamman, S. Flores-Torres, P.S. Cornaglia, A.A. Aligia, C.A. Balseiro, G.K.-L. Chan, H.F. Abruña, D.C. Ralph, Science 328 (2010) 1370.
- [71] R. Žitko, R. Peters, T. Pruschke, New J. Phys. 11 (2009) 053003.
- [72] K. Yoshimura, T. Nitta, M. Mekata, T. Shimizu, T. Sakakibara, T. Goto, G. Kido, Phys. Rev. Lett. 60 (1988) 851.
- [73] T. Mazet, J. Tobola, B. Malaman, Eur. Phys. J. B 34 (2003) 131.
- [74] A. Cornelius, J.S. Schilling, Phys. Rev. B 49 (1994) 3955.
- [75] S.K. Malik, G.K. Shenoy, S.K. Dhar, P.L. Paulose, R. Vijayaraghavan, Phys. Rev. B 34 (1986) 8196.



# Chapitre III

## Les alliages $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ riches en étain ( $x \geq 3,8$ )

### III.1. Etude de la lacune de miscibilité ( $4,6 \leq x \leq 5,3$ )

Les travaux antérieurs ont mis en évidence les propriétés physiques fascinantes des alliages  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ , en particulier pour les composés de la solution solide intermédiaire ( $3,8 \leq x \leq 4,6$ ). Ces alliages sont caractérisés par une mise en ordre magnétique du sous-réseau d'ytterbium à température élevée et par une variation anormale de la valence au refroidissement. La solution solide intermédiaire est séparée de la solution solide terminale, au sein de laquelle l'ytterbium n'est pas magnétique, par une lacune de miscibilité ( $4,6 \leq x \leq 5,3$ ) [1–3]. Cette lacune semble propre au système  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ , puisqu'elle n'a pas été signalée dans les composés  $\text{RMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$  à R trivalent. La littérature [1] signale que les limites de cette lacune de miscibilité dépendent de la température de recuit, mais cela n'a pas été examiné plus en détails. La première partie de ce chapitre est consacrée à l'étude des limites de la lacune, avec l'espoir de pouvoir stabiliser de nouvelles compositions dans le système  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ .

#### III.1.1. Synthèse et cristallographie

Afin de préciser l'évolution des limites de la lacune ( $4,6 \leq x \leq 5,3$ ) avec la température de recuit, nous avons choisi de travailler sur deux séries d'alliages de compositions initiales  $x = 4,9$  et  $x = 5,1$ . Les échantillons de chacune des deux séries ont été recuits à différentes températures : 500 °C, 550 °C, 600 °C, 650 °C, 700 °C, 725 °C et 800 °C. Ils ont été synthétisés en suivant le protocole A (*cf.* Chapitre I) nettement moins onéreux que le protocole B. Ces conditions non idéales conduisent à la présence d'une quantité non négligeable d'impuretés (~ 25 % en masse d'un mélange de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ,  $\beta\text{-Sn}$ ,  $\text{MnSn}_2$ , et  $\text{Mn}_{2-x}\text{Sn}$ ). La composition des différentes phases a été déterminée par diffraction des rayons X sur poudre, à partir des paramètres de maille obtenus par affinement Rietveld, et par analyse à la microsonde électronique de Castaing.

L'allure en sortie de four des échantillons recuits à 800°C montrent que ceux-ci ont fondu. Une analyse thermique différentielle a confirmé que la température de fusion de ces alliages est

proche de 800°C. Pour les températures de recuit inférieures ou égales à 650 °C, les données de diffraction des rayons X montrent clairement que les échantillons sont polyphasés (Figure III.1). Chacun d'eux est composé, en plus des impuretés, de deux phases 1-6-6 distinctes appartenant au système  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ . Par rapport à la composition initiale, une des phases est plus riche en germanium, l'autre est plus riche en étain. En raison de ses plus grands paramètres de maille, les pics de diffraction de la phase riche en Sn se situent à plus bas angles sur les diffractogrammes X. Les échantillons recuits à 700 °C et 725 °C ne contiennent qu'une seule phase 1-6-6.

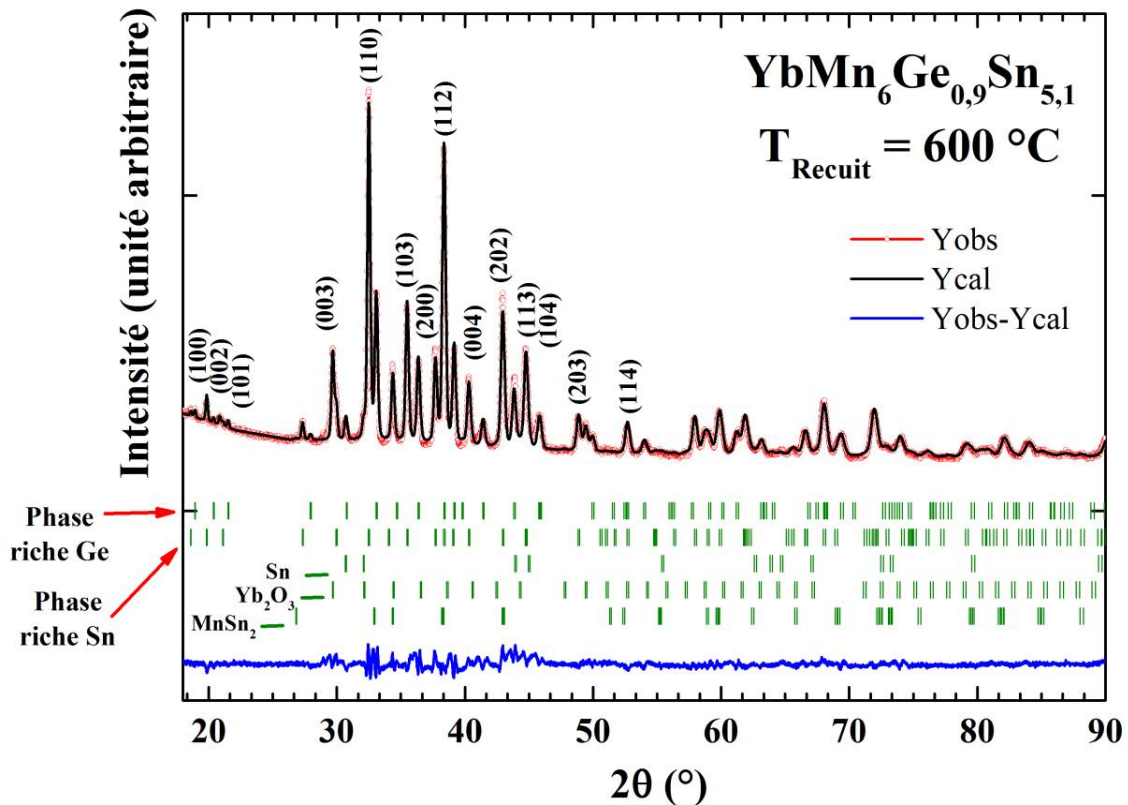


Figure III.1 : Diffractogramme de rayons X du composé  $x = 5,1$  recuit à 600 °C.

La figure III.2 montre, pour l'ensemble des échantillons, la région angulaire située au voisinage du pic le plus intense d'indexation (110). Au fur et à mesure que la température de recuit augmente, on remarque pour les deux séries d'échantillons que le pic associé à la phase riche en Sn se décale vers les hauts angles (la phase s'appauvrit en Sn) alors que celui associé à la phase riche en Ge se décale vers les bas angles (la phase s'enrichit en Sn). Le décalage angulaire est plus important pour la phase riche en Sn (*i.e.* les paramètres de maille évoluent plus rapidement) et s'accompagne d'une variation de l'intensité des pics.

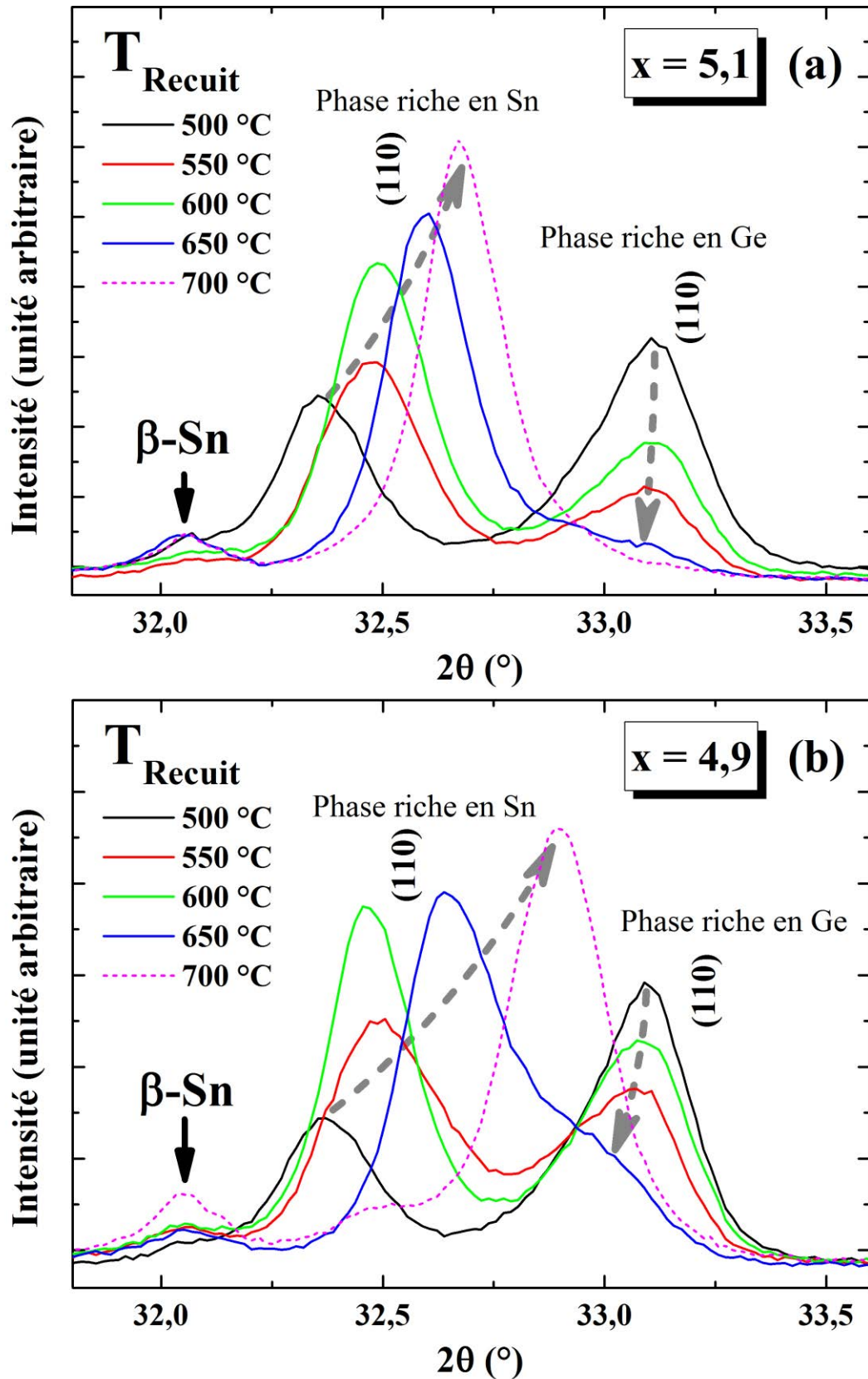


Figure III.2 : Diffractogrammes de rayons X, pour une région angulaire proche du pic principal (110) de la structure type  $\text{HfFe}_6\text{Ge}_6$  ( $P6/mmm$ ), pour différentes températures de recuit à partir des compositions initiales (a)  $x = 5,1$  et (b)  $x = 4,9$ .

L'intensité du pic associé à la phase riche en Sn croît tandis que celle du pic de la phase riche en Ge diminue. Cela suggère que les limites de la lacune évoluent différemment côté riche en Sn et côté riche en Ge. Pour une température de recuit de 700 °C, un seul pic est observé : l'échantillon ne contient qu'une seule phase 1-6-6. Pour  $x = 4,9$ , on note toutefois la présence d'une bosse de diffusion mal définie au pied du pic (110) ce qui indique que, pour cette température de recuit et cette composition  $x$ , on est probablement très proche du dôme de la lacune. La bosse de diffusion n'apparaît plus pour les échantillons recuits à 725 °C (Figure III.3).

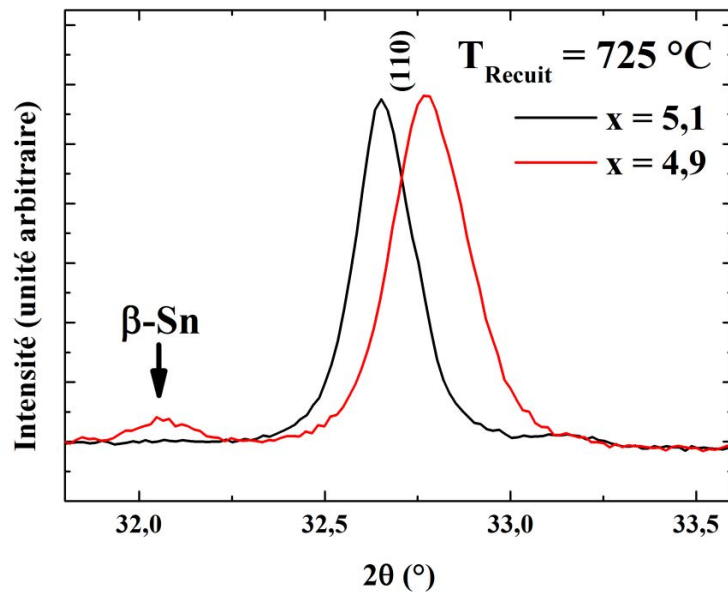


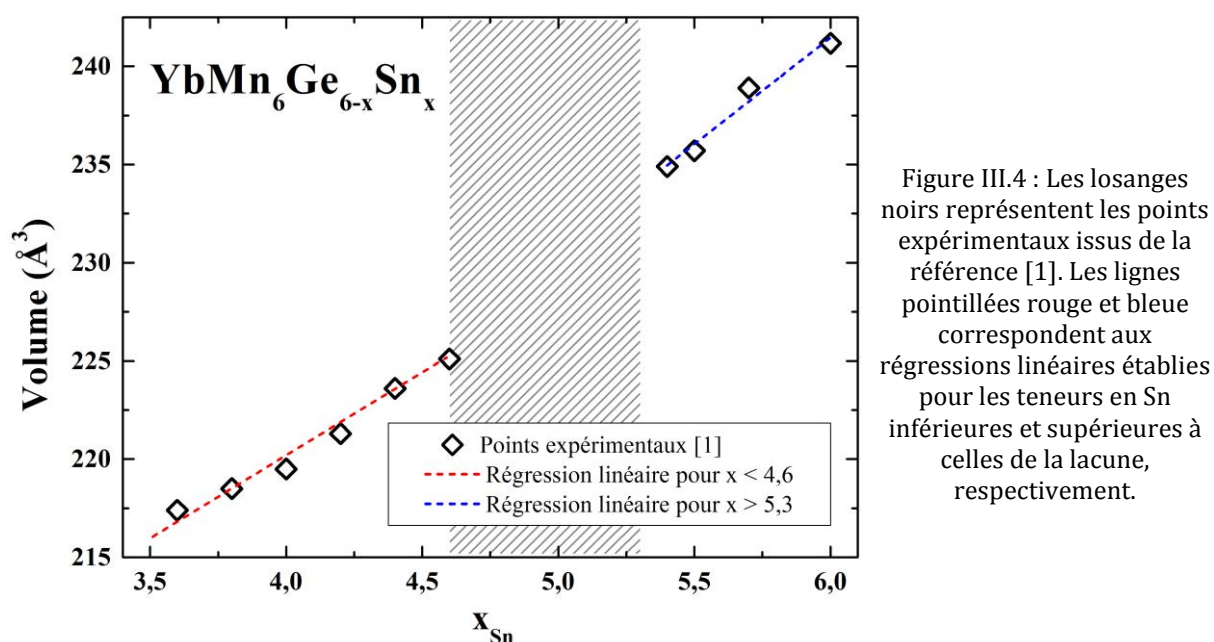
Figure III.3 : Diffractogrammes de rayons X des échantillons monophasés recuits à 725 °C à partir des compositions initiales  $x = 5,1$  et  $x = 4,9$ .

### III.1.2. Esquisse de la lacune de miscibilité

Afin de préciser les limites de la lacune de miscibilité, il est nécessaire de déterminer les teneurs en Ge/Sn des deux phases 1-6-6 de chaque échantillon. La microsonde électronique de Castaing est en général l'outil de choix pour déterminer la composition chimique précise d'un alliage. Dans la situation présente, cette technique n'est pas forcément la plus appropriée. Les deux phases à analyser ont des compositions très proches et sont difficilement discernables visuellement (électrons rétrodiffusés). Le faisceau d'électrons incident risque donc d'être focalisé sur une zone correspondant à un mélange des deux phases 1-6-6, ce qui conduit à des concentrations en étain moyennes et faussées.

Pour déterminer la teneur en Sn des deux alliages 1-6-6 de ces échantillons, nous avons préféré utiliser une méthode s'appuyant sur les volumes de maille obtenus par affinement Rietveld des données de DRX, méthode dont nous avons vérifié l'efficacité sur des échantillons monophasés de composition connue.

Les données de la référence [1] montrent que le volume de maille évolue linéairement avec la composition en étain dans la solution solide intermédiaire. Il en est de même pour la solution solide terminale (composés riches en Sn), mais avec une pente plus marquée. En utilisant deux régressions linéaires différentes, représentées sur la figure III.4, nous sommes donc capables d'estimer la teneur en Sn à partir des volumes de maille, pour les alliages des solutions solides terminale et intermédiaire. L'équation de la droite de la solution solide terminale permet de déterminer la composition des alliages riches en étain. Pour les alliages riches en germanium, la droite de la solution solide intermédiaire est utilisée. Les compositions ainsi obtenues sont rassemblées dans le tableau III.1. La lacune en résultant est schématisée sur la figure III.5.



		$x_{init} = 5,1$				$x_{init} = 4,9$			
		Phase riche en Ge		Phase riche en Sn		Phase riche en Ge		Phase riche en Sn	
$T_{Recuit}(^{\circ}C)$	$V(\text{\AA}^3)$	x	$V(\text{\AA}^3)$	x	$V(\text{\AA}^3)$	x	$V(\text{\AA}^3)$	x	
500	221,2(1)	4,11	238,2(1)	5,70	221,2(1)	4,11	237,8(1)	5,66	
550	221,8(1)	4,19	236,0(1)	5,49	222,2(1)	4,22	324,8(1)	5,40	
600	221,8(1)	4,19	235,7(1)	5,47	221,9(1)	4,20	235,7(1)	5,47	
650	226,4(1)	4,69	232,8(1)	5,20	225,3(1)	4,60	231,7(1)	5,12	
Echantillon monophasé					Echantillon monophasé				
$T_{Recuit}(^{\circ}C)$	$V(\text{\AA}^3)$	x			$V(\text{\AA}^3)$	x			
700	231,1(1)	5,08			226,1(1)	4,67			
725	231,4(1)	5,10			228,8(1)	4,90			

Tableau III.1 : Concentrations en Sn de chacune des phases rencontrées, déterminées à partir des volumes de maille.



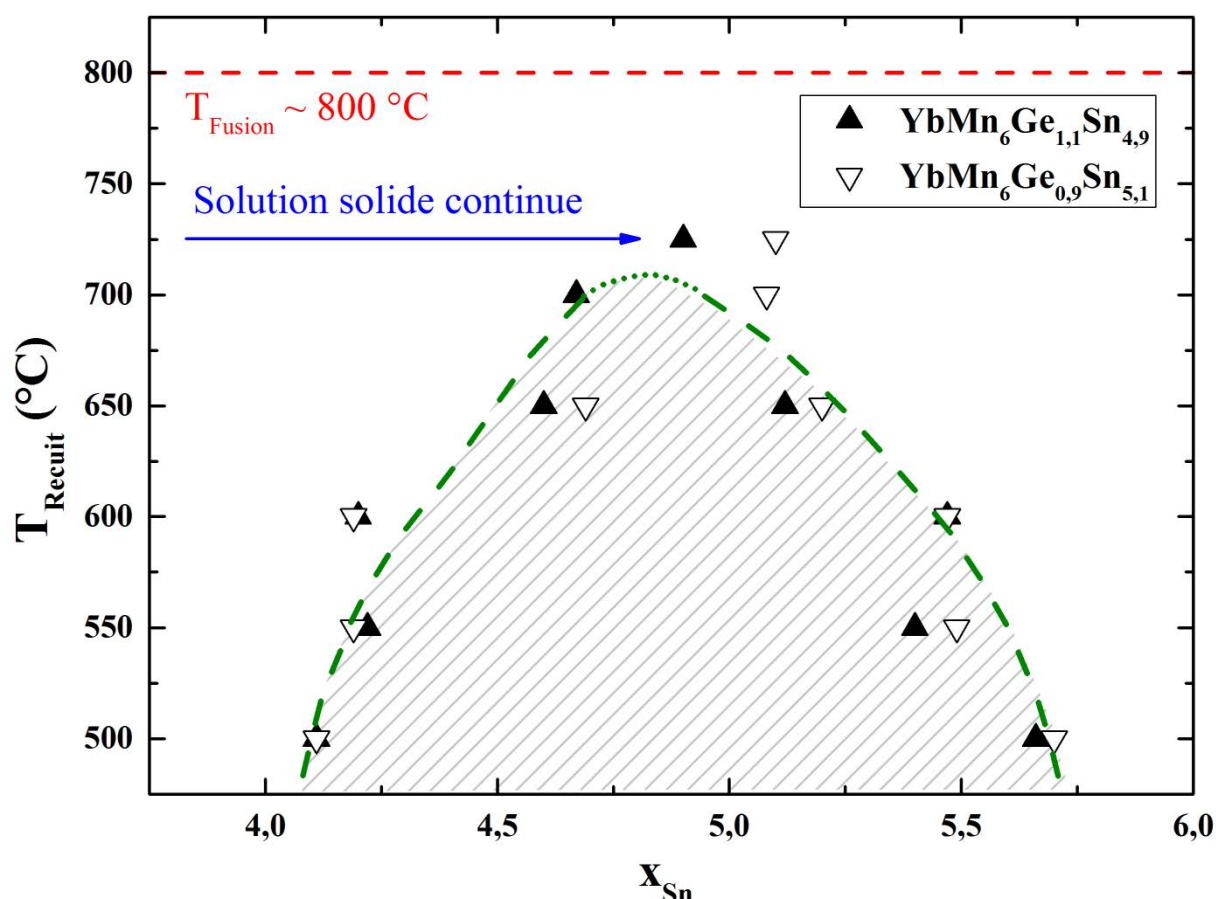


Figure III.5 : Teneurs en Sn ( $x_{\text{Sn}}$ ) de chacune des phases obtenues à partir des différentes températures de recuit de  $x = 4,9$  (triangles noirs) et  $x = 5,1$  (triangles blancs). La zone grisée représente une esquisse visuelle de la lacune de miscibilité.

Les décalages parfois observés entre certains points expérimentaux s'expliquent par la présence d'impuretés et par le fait que l'équilibre thermodynamique n'est pas forcément atteint. Le principal intérêt de cette partie de notre travail, qui ne se veut pas être une étude thermodynamique poussée, est de montrer que la solution solide est continue pour ces compositions lorsque la température de recuit est comprise entre 700 °C et 800 °C. Dans la suite du chapitre, nous examinons les propriétés des alliages  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$  riches en étain.

## III.2. Synthèse et cristallographie des alliages $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ riches en Sn

Un nombre conséquent de composés  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$  avec  $4,25 \leq x \leq 6,00$  a été synthétisé en creusets scellés de molybdène (protocole B). Les échantillons sont recuits à des températures comprises entre 650°C et 725 °C en fonction de la teneur en étain (700 °C pour  $x < 4,6$  ; 725 °C pour  $4,6 \leq x \leq 5,4$  et 650 °C pour  $x \geq 5,8$ ). Cette gamme de compositions comprend donc les



nouveaux alliages pour lesquels  $4,6 \leq x \leq 5,3$ . Leur température de recuit est un peu supérieure à celles utilisées lors des travaux antérieurs [1] afin de se placer au-dessus de la lacune de miscibilité. La qualité des échantillons est bien meilleure que celle de ceux synthétisés en suivant le protocole A. En revanche, la température de recuit plus élevée conduit à des niveaux d'impureté supérieurs si on les compare aux résultats antérieurs obtenus pour la série  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ . La phase 1-6-6 constitue en général entre 80 % et 90 % en masse de l'échantillon. Le restant correspond aux différentes impuretés ( $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ,  $\beta\text{-Sn}$ ,  $\text{MnSn}_2$  et  $\text{Mn}_{2-x}\text{Sn}$ ). La composition précise des alliages a été déterminée par microsonde électronique de Castaing et à partir des volumes de maille obtenus par affinement Rietveld des données de DRX.

Tous les composés synthétisés, en particulier ceux avec  $4,6 \leq x \leq 5,3$ , cristallisent dans la structure type  $\text{HfFe}_6\text{Ge}_6$ , comme les autres alliages de la série (mis à part le stannure  $\text{YbMn}_6\text{Sn}_6$  qui est isotype de  $\text{SmMn}_6\text{Sn}_6$  [4]). Le tableau III.2 rassemble les principaux paramètres cristallins issus des affinements Rietveld des diffractogrammes X (Figure III.6). Notons que cette liste inclut deux alliages de compositions et de volumes de maille très voisins, notés  $x = 5,17^a$  et  $x = 5,17^b$ .

x	a (Å)	c (Å)	c/a	V (Å <sup>3</sup> )	Z <sub>Mn</sub>	Z <sub>Ze</sub>	R <sub>Bragg</sub> ; R <sub>wp</sub> ; R <sub>e</sub> (%)
4,25	5,412(1)	8,731(1)	1,613	221,49(1)	0,264(1)	0,165(1)	6,1 ; 4,0 ; 2,2
4,45	5,427(1)	8,767(1)	1,615	223,64(1)	0,263(1)	0,166(1)	6,1 ; 3,8 ; 2,2
4,65	5,438(1)	8,789(1)	1,616	225,12(1)	0,261(1)	0,166(1)	5,0 ; 4,2 ; 2,6
4,95	5,465(1)	8,845(1)	1,618	228,78(1)	0,261(1)	0,166(1)	6,3 ; 4,0 ; 2,3
5,12	5,480(1)	8,875(1)	1,620	230,84(1)	0,258(1)	0,165(1)	4,2 ; 4,3 ; 2,6
5,13	5,481(1)	8,878(1)	1,620	230,93(1)	0,259(1)	0,166(1)	5,7 ; 3,7 ; 2,3
5,15	5,483(1)	8,883(1)	1,620	231,30(1)	0,258(1)	0,165(1)	6,5 ; 3,7 ; 2,3
5,17 <sup>a</sup>	5,485(1)	8,887(1)	1,620	231,58(1)	0,259(1)	0,165(1)	5,9 ; 3,6 ; 2,2
5,17 <sup>b</sup>	5,486(1)	8,887(1)	1,620	231,58(1)	0,258(1)	0,166(1)	5,5 ; 4,5 ; 2,7
5,20	5,489(1)	8,895(1)	1,621	232,11(1)	0,258(1)	0,166(1)	5,8 ; 3,8 ; 2,2
5,23	5,493(1)	8,901(1)	1,620	232,61(1)	0,256(1)	0,163(1)	5,0 ; 3,3 ; 2,3
5,30	5,503(1)	8,919(1)	1,621	233,87(1)	0,257(1)	0,164(1)	5,2 ; 3,2 ; 2,2
5,40	5,510(1)	8,936(1)	1,622	234,94(1)	0,255(1)	0,164(1)	6,0 ; 3,7 ; 2,3
5,80	5,536(1)	9,003(1)	1,626	238,93(1)	0,253(1)	0,168(1)	6,6 ; 4,2 ; 2,3
6,00*	5,550(1)	9,040(1)	1,629	241,16(1)	0,251(1)	0,34/0,16	10,9 ; 5,3 ; 2,3

Tableau III.2 : Caractéristiques cristallographiques des composés  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$  pour  $4,6 \leq x \leq 5,3$ .

\*Le composé  $x = 6,00$  cristallise dans la structure type  $\text{SmMn}_6\text{Sn}_6$ .

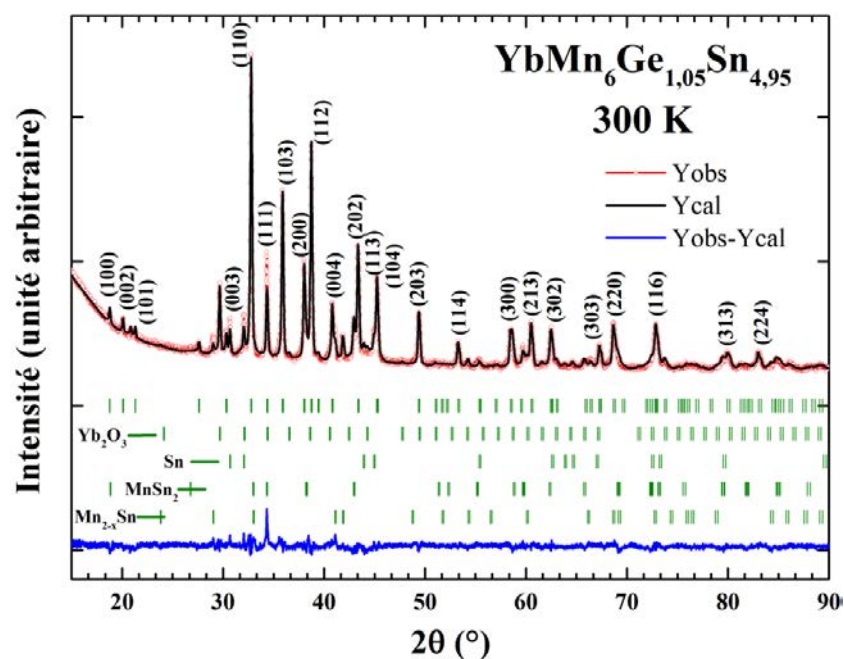


Figure III.6 : Diffractogramme de rayons X du composé  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1.05}\text{Sn}_{4.95}$ .

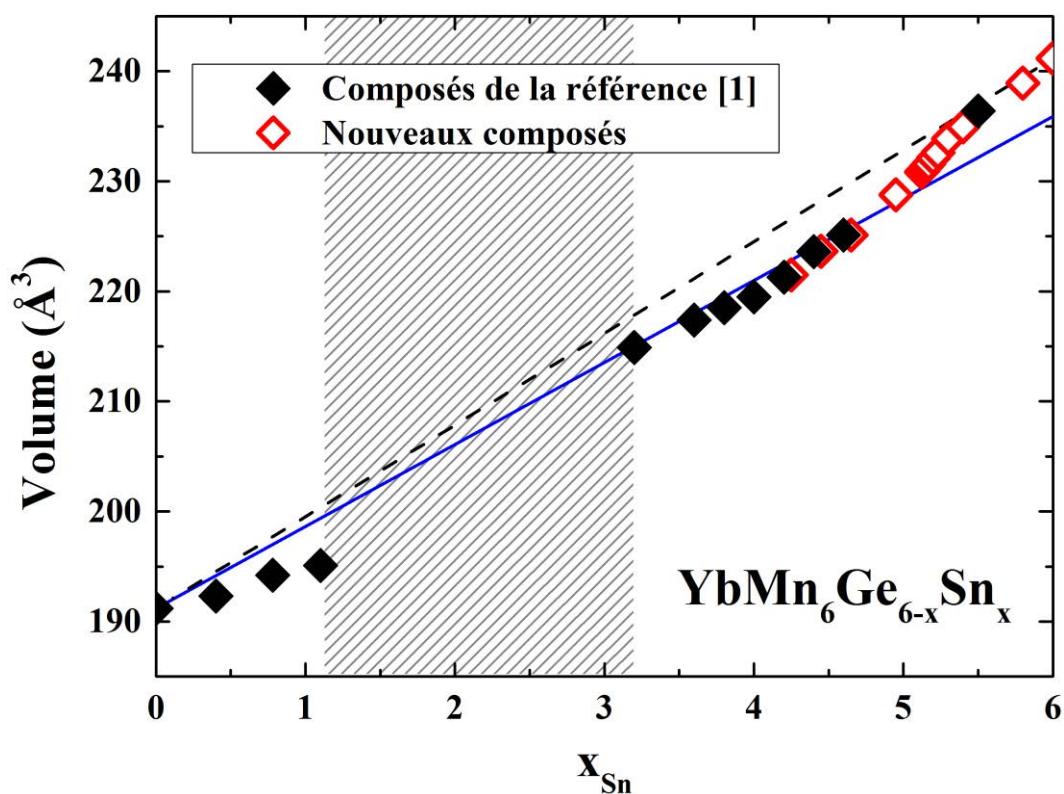


Figure III.7 : Evolution du volume de la maille des composés  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$  avec la teneur en Sn. Les données représentées par les losanges noirs proviennent de la référence [1]. Les symboles rouges ouverts correspondent aux nouveaux composés. La droite bleue continue symbolise le comportement attendu pour un ytterbium toujours trivalent et joint les volumes de  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_6$  et  $\text{LuMn}_6\text{Sn}_6$ . La droite pointillée relie les volumes de  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_6$  et  $\text{YbMn}_6\text{Sn}_6$  et correspond à une évolution linéaire des paramètres de maille.

La figure III.7 représente l'évolution du volume de maille avec la teneur en étain. Elle a été réalisée en utilisant les données de la référence [1] ainsi que les résultats obtenus au cours de ce travail de thèse. Nos données viennent utilement compléter les travaux antérieurs. Il a été montré dans la référence [3] que le volume de maille des alliages  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$  avec  $x \sim 4$  correspond à celui attendu pour un ytterbium trivalent (ligne bleue sur la figure III.7), bien que ce dernier soit déjà à l'état de valence intermédiaire ( $v \sim 2,95$ ). Seuls les alliages les plus riches en étain présentent un volume anormalement gros. Lorsque la teneur en Sn augmente, les volumes de maille des nouveaux composés ( $4,6 \leq x \leq 5,3$ ) dévient progressivement du volume attendu pour un ytterbium trivalent. Cela suggère que c'est dans cette gamme de compositions que l'ytterbium s'écarte suffisamment de la trivalence pour révéler des dimensions atomiques anormalement élevées.

La figure III.8 montre l'évolution de la répartition des atomes d'étain sur les trois sites d'accueil en fonction de la concentration en étain. Elle a aussi été construite en utilisant les données de la référence [1] et celles du présent travail. Nos résultats complètent et confirment ceux des études précédentes. En particulier, pour  $x \sim 4$  les sites 2e et 2c sont pratiquement remplis et l'augmentation de  $x$  entre 4,0 et 6,0 correspond essentiellement au remplissage du site 2d par les atomes d'étain. C'est dans cet intervalle de compositions ( $4,0 \leq x \leq 6,0$ ) que les effets de pression chimique liés à la substitution du germanium par l'étain doivent être les plus importants. Le site 2d appartient à la même tranche Mn-Mn que le site de l'ytterbium. Lorsque Sn remplace Ge, les plans de Mn entourant Yb s'écartent et la pression chimique diminue, ce qui favorise l'état divalent de plus grand rayon atomique. Les résultats de la référence [3] montrent d'ailleurs que la valence de l'ytterbium évolue plus rapidement avec la composition quand  $x \geq 4$ .

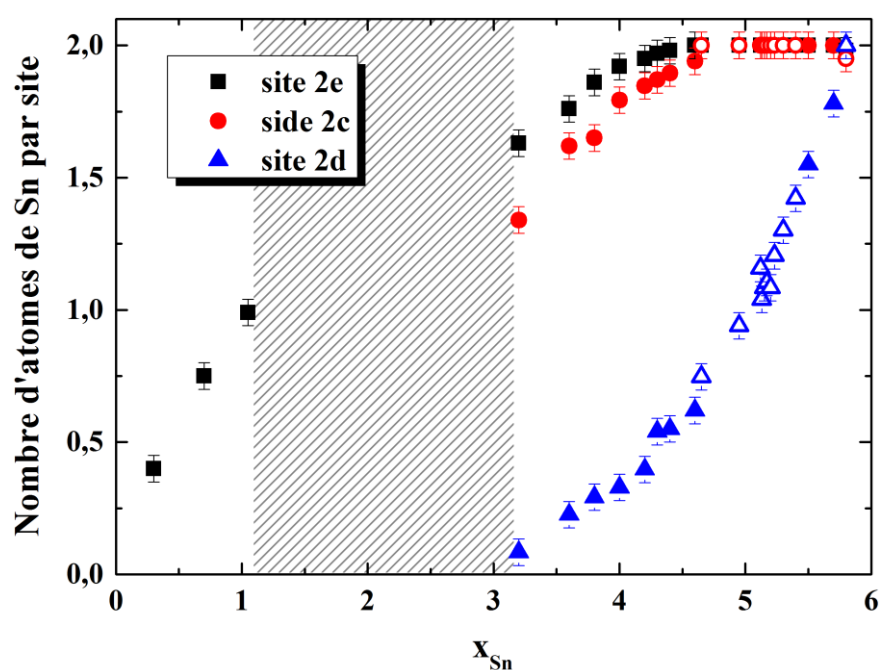


Figure III.8 : Evolution des taux d'occupation des trois sites cristallographiques du métalloïde par les atomes de Sn, en fonction de la teneur en Sn.

Les données représentées par des symboles pleins proviennent de la référence [1]. Les symboles ouverts correspondent aux nouveaux composés.

### III.3. Propriétés magnétiques macroscopiques

La figure III.9 représente la variation thermique de l'aimantation pour une partie des échantillons synthétisés. Les données ont été enregistrées au refroidissement sous un champ appliqué de  $\mu_0 H = 0,05$  T. Les températures de transition sont rassemblées dans le tableau III.3. Signalons dès à présent que la petite augmentation visible vers  $T \sim 200$  K sur la plupart des courbes thermomagnétiques correspond à la mise en ordre ferromagnétique de l'impureté  $Mn_{2-x}Sn_x$ . On distingue trois types de comportement dans les alliages  $YbMn_6Ge_{6-x}Sn_x$  riches en Sn.

Pour  $4,25 \leq x \leq 4,65$  (Figure III.9.a), on retrouve le comportement précédemment observé dans la référence [1] (*cf.* Chapitre II). Le sous-réseau de Mn s'ordonne ferromagnétiquement vers  $T_C \sim 330$  K, avant d'évoluer à plus basse température vers des états de faible aimantation. L'étendue en température du domaine ferromagnétique, stable en dessous de  $T_C$ , augmente avec la teneur en Sn (*i.e.* avec  $x$ ). La forte réaugmentation de l'aimantation à plus basse température correspond à la mise en ordre du sous-réseau d'ytterbium, le matériau devient alors ferrimagnétique. La température d'ordre de l'ytterbium ( $T_{Yb}$ ) augmente avec la teneur en Sn pour atteindre  $T_{Yb} \sim 125$  K dans  $YbMn_6Ge_{1,35}Sn_{4,65}$ .

Les alliages avec  $4,95 \leq x \leq 5,17$  (Figure III.9.b) présentent un comportement encore jamais observé dans la série  $YbMn_6Ge_{6-x}Sn_x$ . Le sous-réseau de Mn y reste ferromagnétique ( $T_C \sim 320$  K) jusqu'à la mise en ordre de l'ytterbium. Celle-ci se manifeste par un pic de type Hopkinson dû à une réorientation de spin. Cette interprétation sera confirmée par l'analyse des données neutroniques dans la section suivante (section III.4). Dans cette gamme de compositions, la température d'ordre de l'ytterbium  $T_{Yb}$  (prise au sommet du pic) décroît quand la teneur en Sn augmente pour atteindre  $T_{Yb} \sim 58$  K dans  $YbMn_6Ge_{0,83}Sn_{5,17}$ .

Pour  $x > 5,20$  (Figure III.9.c), l'allure des courbes thermomagnétiques suggère que l'ytterbium n'est plus magnétique, comme observé dans la référence [1] pour les composés avec  $x \geq 5,3$ . Le sous-réseau de Mn est ferromagnétique sur l'ensemble du domaine ordonné, avec une température de Curie qui diminue lorsque la teneur en Sn augmente pour atteindre  $T_C \sim 294$  K dans  $YbMn_6Ge_{0,20}Sn_{5,80}$ . On remarque toutefois que le composé avec  $x = 5,20$  se distingue par une augmentation continue de son aimantation en dessous de  $\sim 75$  K. Nous verrons dans les sections suivantes que cette anomalie n'est pas anodine mais est liée à la présence d'un sous-réseau d'ytterbium encore faiblement magnétique.

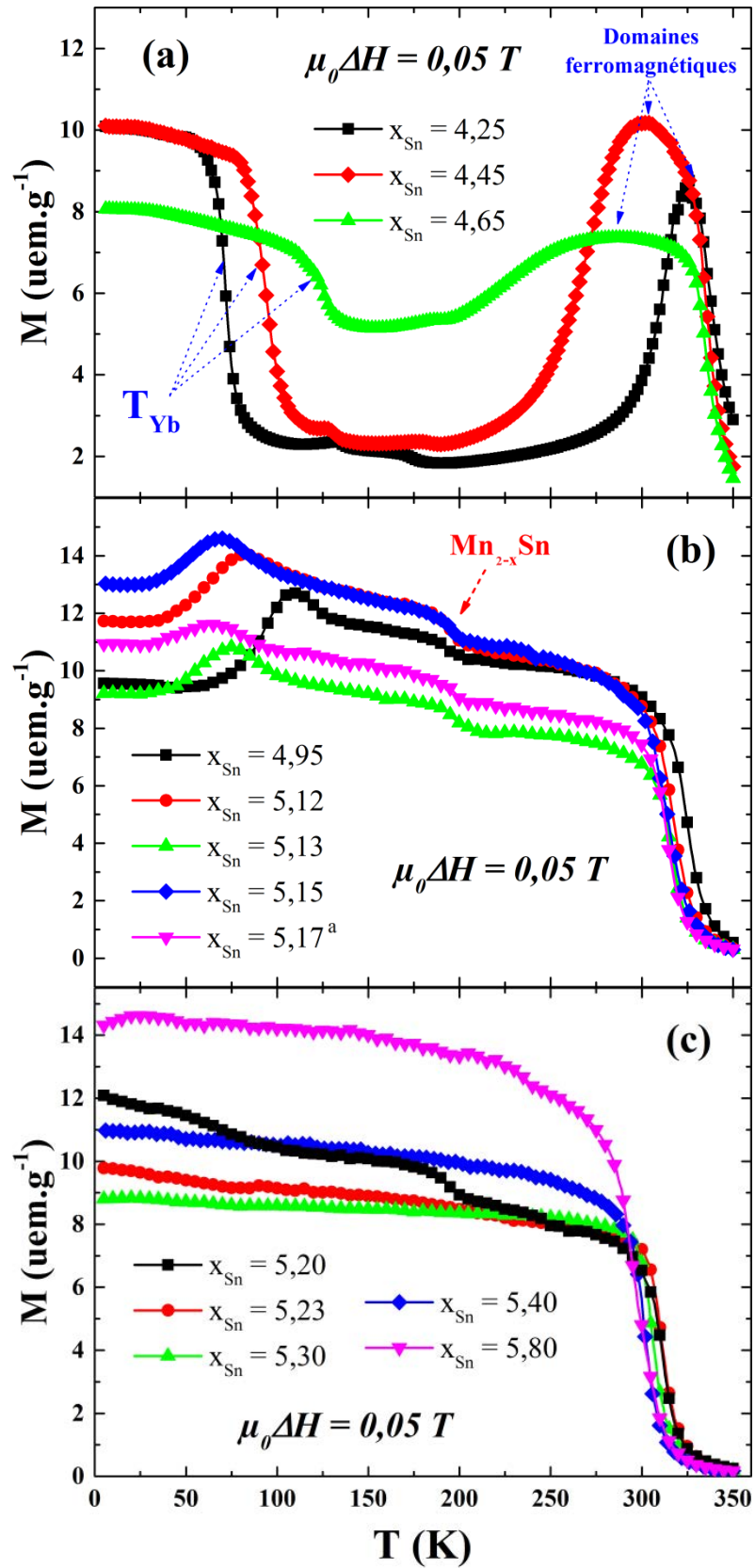


Figure III.9 : Courbes thermomagnétiques ( $\mu_0 H = 0,05 \text{ T}$ ) des composés de la série  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$  pour  $4,25 \leq x \leq 4,65$  (a), pour  $4,95 \leq x \leq 5,17$  (b) et pour  $5,20 \leq x \leq 5,80$  (c). Pour  $4,95 \leq x \leq 5,17$ , la valeur de  $T_{\text{Yb}}$  est prise au maximum du pic correspondant à la mise en ordre du sous-réseau d'Yb.

x	$T_C \pm 2$ (K)	$T_{Yb} \pm 2$ (K)	$M_{max}$ à 5 K ( $\mu_B/u.f.$ )
4,25	336	71	9,4
4,45	335	94	9,5
4,65	335	125	10,0
4,95	325	110	11,1
5,12	317	83	11,3
5,13	316	74	11,2
5,15	315	68	11,3
5,17 <sup>a</sup>	313	64	11,1
5,17 <sup>b</sup>	313	58	11,2
5,20	311	-	11,5
5,23	310	-	12,1
5,30	305	-	12,3
5,40	301	-	12,1
5,80	294	-	12,3

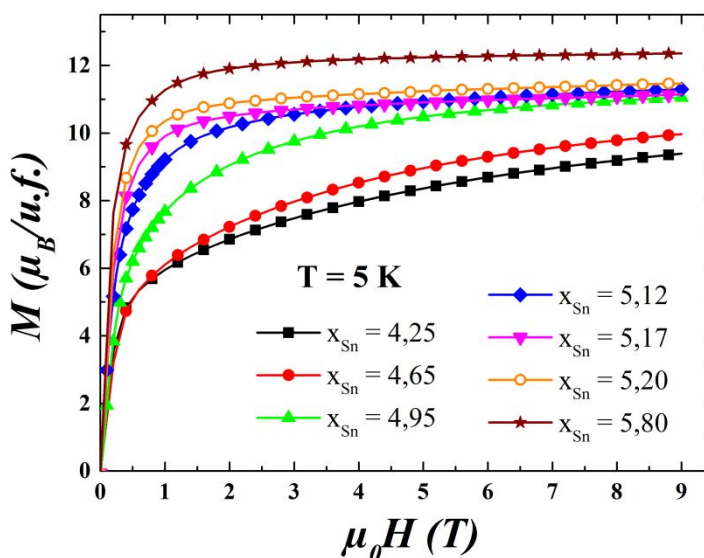


Figure III.10 : Courbes d'aimantation isotherme à 5 K caractéristiques des composés riches en Sn dans la série  $YbMn_6Ge_{6-x}Sn_x$ .

Tableau III.3 : Propriétés magnétiques des nouveaux composés de la série  $YbMn_6Ge_{6-x}Sn_x$ .

La variation de l'aimantation en fonction du champ appliqué à 5 K est représentée sur la figure III.10 pour quelques compositions représentatives. On constate que la réduction de la teneur en Sn s'accompagne d'une diminution de l'aimantation maximale (Tableau III.3) et de la susceptibilité initiale. Ces résultats s'accordent avec la diminution de  $m_{Yb}$  et de l'anisotropie lorsque x augmente signalée en référence [3] (cf. Chapitre II).

### III.4. Etude par diffraction des neutrons des alliages $YbMn_6Ge_{6-x}Sn_x$ riches en Sn

Des diffractogrammes neutroniques ( $\lambda = 2,52 \text{ \AA}$ ) ont été enregistrés entre 300 K et 2 K pour les alliages avec  $x = 4,65 ; 4,95 ; 5,12 ; 5,15 ; 5,17$  et  $5,20$ , dans le but de vérifier les hypothèses précédentes et de suivre l'évolution des structures magnétiques basse température. Dans tous les cas, les taux d'occupation Ge/Sn ont été fixés aux valeurs issues des affinements des données de DRX afin de limiter le nombre de paramètres influant sur l'intensité des pics. Par ailleurs, la contribution nucléaire des différentes impuretés a été prise en compte.

### III.4.1. Les composés $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,35}\text{Sn}_{4,65}$ et $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,05}\text{Sn}_{4,95}$

Une rampe thermique rapide enregistrée entre 300 K et 2 K montre que  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,35}\text{Sn}_{4,65}$ , très proche en composition de l'alliage  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,4}\text{Sn}_{4,6}$  de la référence [1], présente la même dépendance en température que ce dernier. Au refroidissement, on retrouve la séquence ferromagnétique (Mn)  $\rightarrow$  héli magnétique (Mn)  $\rightarrow$  ferrimagnétique (Mn et Yb) qui ne sera pas détaillée ici (cf. Chapitre II). L'affinement du diffractogramme de  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,35}\text{Sn}_{4,65}$ , enregistré à 2 K, conduit à une valeur de moment magnétique de l'ytterbium de  $m_{\text{Yb}} \sim 0,90 \mu_B$  (Tableau III.4), sensiblement inférieure à celle affinée en référence [1] pour  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,4}\text{Sn}_{4,6}$  ( $m_{\text{Yb}} \sim 1,13 \mu_B$ ).

Composition	$T$ (K)	Structure	$m_{\text{Mn}}$ ( $\mu_B$ )	$m_{\text{Yb}}$ ( $\mu_B$ )	$R_n; R_m; R_{wp}; R_{exp}$ (%)
x = 4,65	2	Ferri	2,36(3)	0,90(8)	7,8 ; 5,4 ; 2,9 ; 0,3
x = 4,95	300	Ferro	1,35(6)	-	4,9 ; 5,4 ; 3,2 ; 0,1
	250	Ferro	1,61(5)	-	5,1 ; 7,3 ; 3,5 ; 0,2
	160	Ferro	1,88(5)	-	4,1 ; 4,5 ; 3,1 ; 0,1
	2	Ferri	2,25(3)	0,29(9)	5,4 ; 3,4 ; 3,4 ; 0,1

Tableau III.4 : Résultats des affinements neutroniques pour le composé  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,05}\text{Sn}_{4,95}$  (2 K) et pour le composé  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,05}\text{Sn}_{4,95}$ . (300 K ; 250 K ; 160 K et 2 K)

Les données neutroniques enregistrées entre 300 K et 2 K pour  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,05}\text{Sn}_{4,95}$  indiquent que la maille magnétique et la maille chimique ont la même périodicité sur l'ensemble du domaine de température étudié : aucun satellite magnétique n'est détecté (Figure III.11.a). Les affinements des diffractogrammes confirment les hypothèses faites lors de l'analyse des courbes thermomagnétiques (section III.3). Entre 300 K et  $T_{\text{Yb}} \sim 110$  K, seul le sous-réseau de Mn est ordonné. Il adopte la structure ferromagnétique planaire déjà observée dans la série  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$  (Figure III.11.b). La mise en ordre du sous-réseau d'ytterbium s'accompagne d'une réorientation des spins qui se manifeste, sur les diffractogrammes, essentiellement par une diminution de l'intensité de la raie (002) et une augmentation de celle du pic (100) (Figure III.11.c). Les meilleurs affinements conduisent à orienter les moments portés par Mn et par Yb le long de l'axe  $c$ . La structure ferrimagnétique qui apparaît alors résulte de l'interaction antiferromagnétique entre les plans (001) ferromagnétiques de Mn et d'Yb (Figure III.11.b). Dans  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,05}\text{Sn}_{4,95}$ , le moment magnétique porté par l'ytterbium s'est encore réduit puisqu'il s'affine à  $m_{\text{Yb}} \sim 0,29 \mu_B$  à 2 K (Tableau III.4). Le moment du manganèse est quant à lui relativement stable, comme dans le reste de la série [1], proche de  $m_{\text{Mn}} \sim 2,3 \mu_B$  dans les deux alliages.



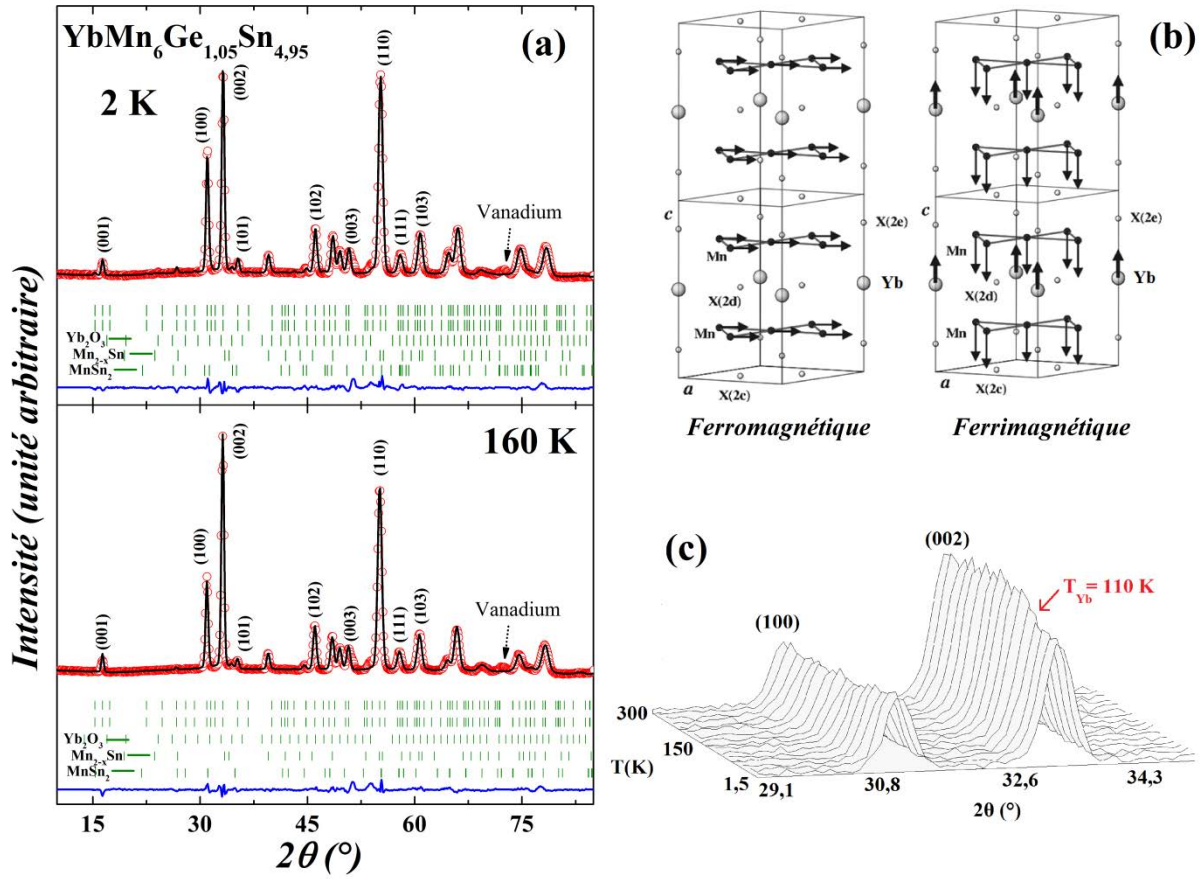


Figure III.11 : (a) Affinement du diffractogramme neutronique à 2 K du composé  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1.05}\text{Sn}_{4.95}$  ; (b) représentation schématique des deux structures magnétiques observées ; (c) région angulaire restreinte du thermogramme neutronique du composé  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1.05}\text{Sn}_{4.95}$ .

### III.4.2. Les composés avec $5,12 \leq x \leq 5,20$

L'évolution thermique des diffractogrammes neutroniques des alliages avec  $5,12 \leq x \leq 5,20$  est semblable à celle de  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1.05}\text{Sn}_{4.95}$  : aucun satellite magnétique n'est observé et, à  $T_{\text{Yb}}$ , l'intensité de la raie (100) croît alors que celle de la raie (002) diminue.

Au-dessus de  $T_{\text{Yb}}$ , tous les alliages sont ferromagnétiques, seul le sous-réseau de Mn est ordonné avec des moments magnétiques dans le plan de base (Figure III.11.b). Les valeurs de  $m_{\text{Mn}}$  affinées à 100 K sont rassemblées dans le tableau III.5.

Composition	$T$ (K)	Structure	$m_{\text{Mn}}$ ( $\mu_B$ )	$R_n; R_m; R_{\text{wp}}; R_{\text{exp}}$ (%)
x = 5,12	100	Ferro	1,90(4)	4,6 ; 7,5 ; 2,1 ; 0,2
x = 5,15	100	Ferro	2,10(4)	3,8 ; 4,0 ; 2,1 ; 0,3
x = 5,17	100	Ferro	2,05(4)	4,6 ; 6,0 ; 2,4 ; 0,3
x = 5,20	100	Ferro	2,00(4)	4,0 ; 5,0 ; 2,2 ; 0,3

Tableau III.5 : Résultats des affinements neutroniques à 100 K des composés avec  $5,12 \leq x \leq 5,20$ .



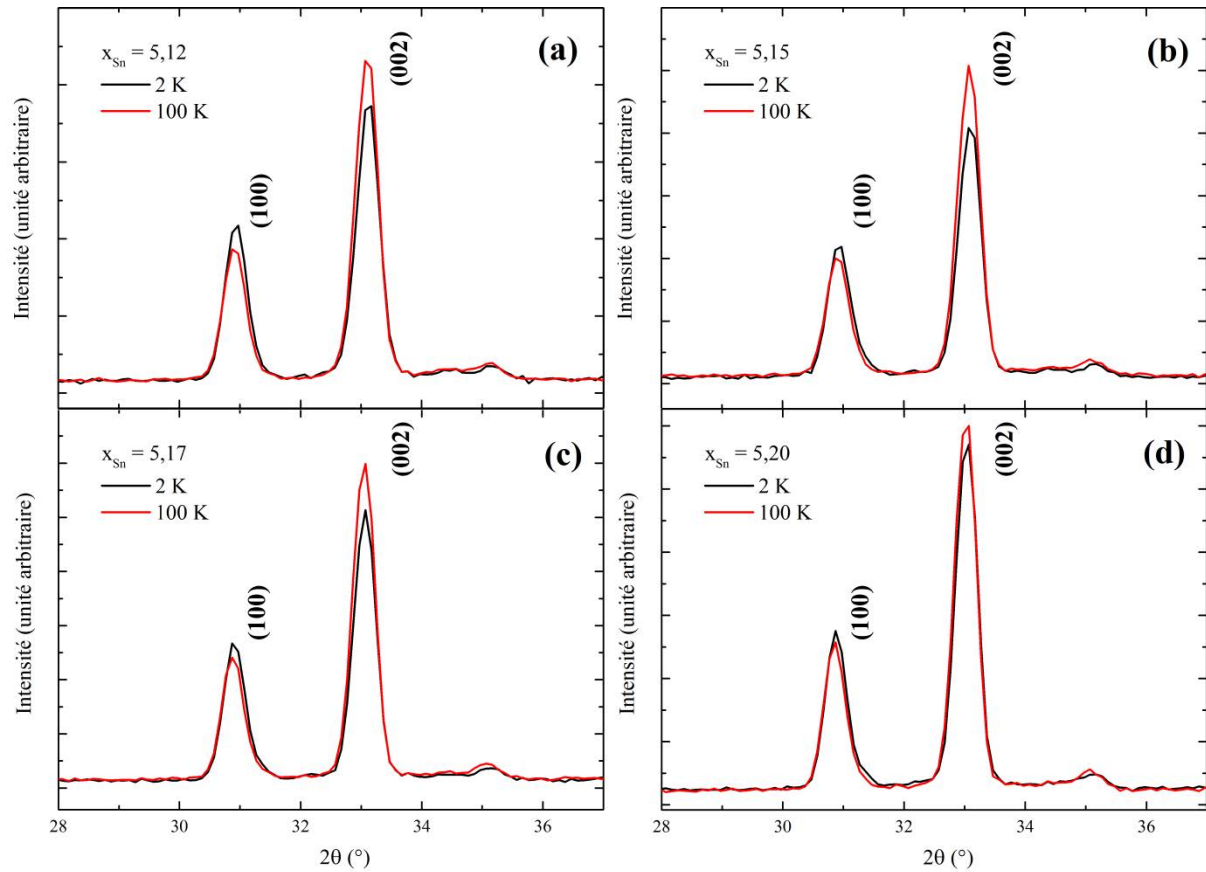


Figure III.12 : Région angulaire restreinte des diffractogrammes neutroniques à 2 K et à 100 K des nouveaux composés riches en Sn de la série  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ .  
 (a)  $x = 5,12$  ; (b)  $x = 5,15$  ; (c)  $x = 5,17$  ; (d)  $x = 5,20$ .

Composition	$T$ (K)	Structure	$m_{\text{Mn}}$ ( $\mu_B$ )	$\alpha$ ( $^\circ$ )	$R_n; R_m; R_{wp}; R_{exp}$ (%)
$x = 5,12$	2	inclinée	2,17(4)	12(4)	4,6 ; 7,5 ; 2,1 ; 0,2
$x = 5,15$	2	inclinée	2,22(4)	24(2)	3,8 ; 4,0 ; 2,1 ; 0,3
$x = 5,17$	2	inclinée	2,22(3)	27(2)	4,6 ; 6,0 ; 2,4 ; 0,3
$x = 5,20$	2	inclinée	2,19(3)	46(2)	4,0 ; 5,0 ; 2,2 ; 0,3

Tableau III.6 : Résultats des affinements neutroniques à 2 K des composés avec  $5,12 \leq x \leq 5,20$ .

Les modifications d'intensité à  $T_{Yb}$  sont moins prononcées que pour  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,05}\text{Sn}_{4,95}$  et d'autant moins marquées que la teneur en Sn est élevée (Figure III.12). Ces variations d'intensité sont encore perceptibles pour l'alliage avec  $x = 5,20$ , bien qu'on ne distingue pas de pic associé à la réorientation de spin sur la courbe thermomagnétique de cet alliage (Figure III.9.c). La réorientation de spin (*i.e.* les variations d'intensité des pics (100) et (002)) est attribuée à la mise en ordre du sous-réseau d'ytterbium. Ce dernier est donc très probablement encore ordonné magnétiquement à basse température dans  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{0,80}\text{Sn}_{5,20}$ .

Toutefois, pour les quatre alliages étudiés dans cette gamme de compositions, il n'a pas été possible de détecter le moment magnétique porté par l'ytterbium, très certainement en raison de son amplitude trop faible. Les affinements finaux ont donc été menés en fixant  $m_{Yb}$  à  $0 \mu_B$ . Les résultats, rassemblés dans le tableau III.6, indiquent que la réorientation de spin n'est que partielle. Les moments portés par le manganèse s'écartent d'un angle  $\alpha$  de l'axe  $c$ , angle d'autant plus grand que la teneur en Sn est élevée. Les composés apparaissent alors comme des ferromagnétiques avec les moments du Mn orientés obliquement, bien qu'ils soient en fait très probablement des ferrimagnétiques avec un très faible moment porté par Yb couplé antiparallèlement au sous-réseau ferromagnétique de Mn.

Les résultats de l'étude par diffraction des neutrons mettent en relief la compétition existant entre les anisotropies des sous-réseaux de Mn et d'Yb, qui tendent respectivement à orienter les moments dans le plan de base ou suivant l'axe  $c$ . Cette compétition est à l'origine du pic à  $T_{Yb}$  visible sur les courbes thermomagnétiques pour  $4,95 \leq x \leq 5,17$  (Figure III.9.b). C'est ce qu'on appelle le pic de Hopkinson [5,6]. Au-dessus de  $T_{Yb}$ , l'anisotropie du sous-réseau de Mn domine. Elle est contrecarrée par l'anisotropie du sous-réseau d'Yb à basse température. La susceptibilité en champ faible est exaltée à  $T_{Yb}$  car l'anisotropie des sous-réseaux Yb et Mn se compensent pratiquement.

### III.4.3. Diagramme de phase magnétique

Les données thermomagnétiques et les résultats des expériences de diffraction des neutrons nous ont permis de compléter le diagramme de phase magnétique  $(x, T)$  établi précédemment et représenté sur la figure II.9 du chapitre II. Le diagramme complété est présenté sur la figure III.13.

En ce qui concerne les propriétés magnétiques haute température, l'étude des nouveaux composés  $YbMn_6Ge_{6-x}Sn_x$  avec  $4,6 \leq x \leq 5,3$  confirme la stabilisation progressive du ferromagnétisme du sous-réseau de Mn lorsque la teneur en étain augmente. Ainsi, les états héliomagnétiques ou en spirale inclinée, qui sont stabilisés au refroidissement lorsque  $x \leq 4,65$ , disparaissent pour des concentrations en Sn plus importantes. Des études antérieures ont montré qu'une diminution de la concentration en électrons de valence (CEV) dans les composés  $RMn_6X_6$  et  $RMn_6X_{6-x}X'_x$  ( $X = Ge$  ou  $Sn$  ;  $X' = Ga$  ou  $In$ ) favorise le ferromagnétisme du manganèse [4,7–12]. L'affaiblissement de l'antiferromagnétisme lorsque  $x$  augmente dans les alliages  $YbMn_6Ge_{6-x}Sn_x$  est donc en accord avec ces résultats, il s'explique par la diminution de la valence de l'ytterbium.

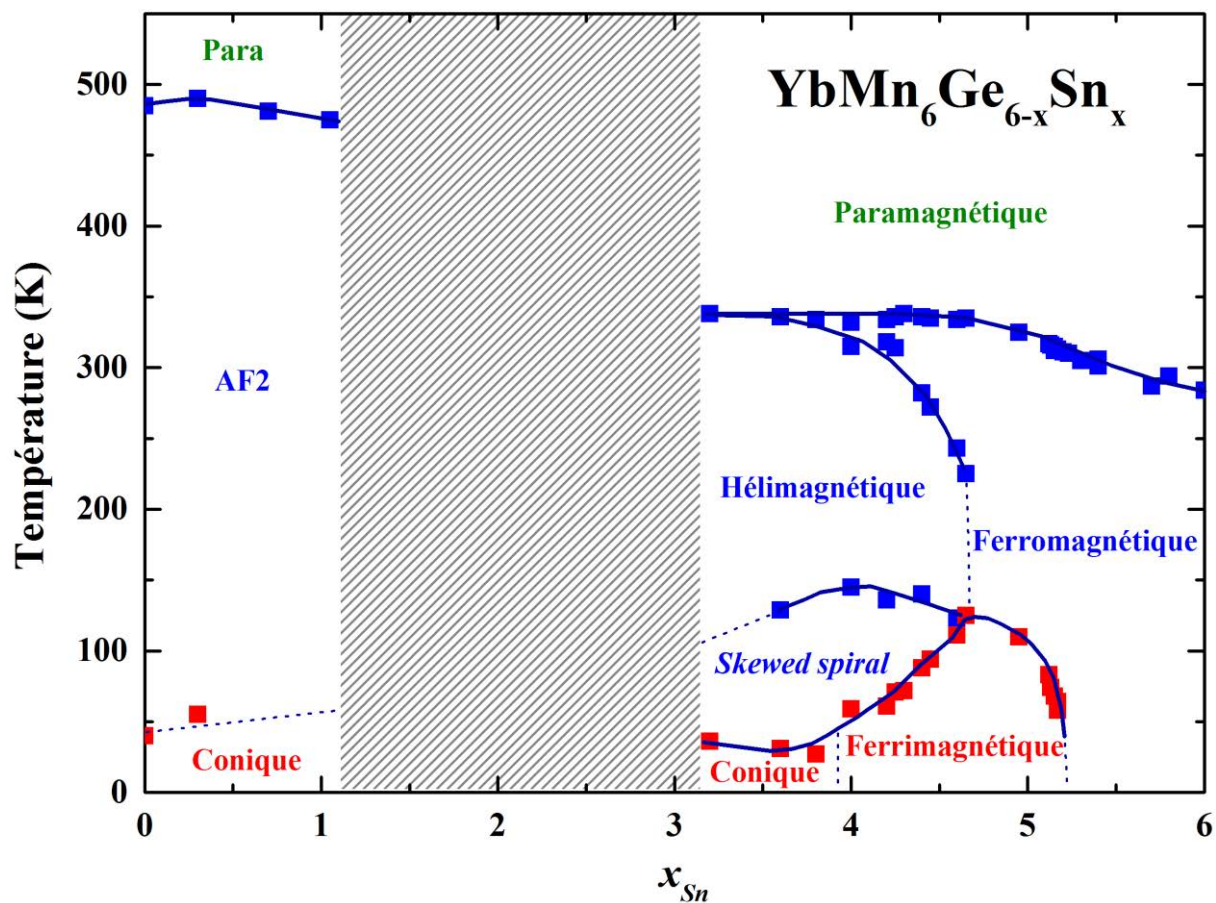


Figure III.13 : Diagramme de phase magnétique  $(x, T)$  de la série  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ . Les zones bleues repèrent les régions où seul le sous-réseau de Mn est magnétique. Les zones rouges marquent les régions où le sous-réseau d'Yb est magnétique.

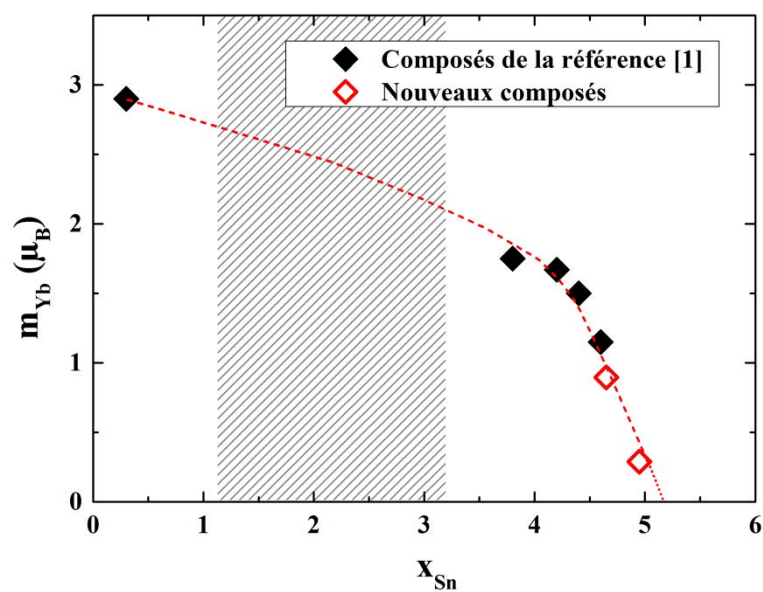


Figure III.14 : Amplitude du moment magnétique porté par l'ytterbium en fonction de la concentration en Sn dans la série  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ . Pour  $x \geq 4,65$  (symboles rouges ouverts), les valeurs sont issues des expériences de diffraction des neutrons. Pour  $x \leq 4,6$  (symboles noirs pleins), les données sont issues de la référence [1].

Nos travaux indiquent que l'ytterbium perd son caractère magnétique pour  $x$  proche de 5,20. La température de mise en ordre magnétique de l'ytterbium ( $T_{Yb}$ ) est particulièrement élevée, surtout pour un ytterbium de valence intermédiaire. Quand la teneur en Sn augmente,  $T_{Yb}$  passe par un maximum pour  $x = 4,65$  ( $T_{Yb} \sim 125$  K) avant de décroître rapidement jusqu'à la disparition de l'ordre magnétique du sous-réseau d'ytterbium. Les températures d'ordre de l'ytterbium sont supérieures (d'un à deux ordre(s) de grandeur) à celles des alliages métalliques où l'ytterbium de valence intermédiaire est allié à des éléments non magnétiques [13–15]. Dans ce type de matériaux, les interactions d'échange Yb-Yb sont des interactions indirectes de type RKKY. Les températures d'ordre élevées de l'ytterbium dans  $YbMn_6Ge_{6-x}Sn_x$  sont très certainement dues à l'interaction d'échange avec le sous-réseau magnétique de Mn. En effet, les interactions 3d-R dans les composés intermétalliques [16,17], bien qu'elles aussi indirectes, sont nettement plus fortes que les interactions R-R de type RKKY. Notons qu'en dépit du caractère valence intermédiaire de l'ytterbium, l'interaction Mn-Yb dans  $YbMn_6Ge_{6-x}Sn_x$  est négative (structure ferrimagnétique) comme c'est toujours le cas entre une terre rare lourde et un élément 3d.

Alors que  $T_{Yb}$  passe par un maximum pour  $x = 4,65$ , l'amplitude du moment porté par l'ytterbium ( $m_{Yb}$ ) décroît continûment lorsque la teneur en étain augmente (Figure III.14). Cette décroissance s'accélère à l'approche de l'instabilité magnétique.

L'augmentation de  $T_{Yb}$  entre  $x = 3,80$  et  $x = 4,65$  peut apparaître quelque peu surprenante puisque dans le même temps  $m_{Yb}$  se réduit et les distances interatomiques augmentent. Cependant, ce type de comportement est prévu par le modèle de Doniach [18] (cf. Chapitre II, section II.1). Notons la ressemblance frappante entre le diagramme de Doniach (Figure II.1) et la partie basse température du diagramme ( $x, T$ ) de la série  $YbMn_6Ge_{6-x}Sn_x$  pour  $4,0 < x < 5,5$  (Figure III.13). Comme évoqué au chapitre précédent, des phénomènes physiques étonnants (point critique quantique, supraconductivité non conventionnelle, ...) sont souvent observés au voisinage de l'instabilité magnétique de l'ytterbium dans les systèmes à matrice non magnétique [19,20], dont le comportement est bien décrit par le modèle de Doniach.

La présence possible d'un point critique quantique vers  $x \sim 5,20$  renforce l'intérêt de l'étude du système  $YbMn_6Ge_{6-x}Sn_x$ . En outre, c'est à notre connaissance la première fois que l'instabilité magnétique de l'ytterbium de valence intermédiaire est observée au sein d'une matrice magnétique (sous-réseau de Mn). Toutefois, à ce stade de l'étude, la concentration en étain à laquelle l'ytterbium perd son caractère magnétique n'est pas encore localisée précisément. En effet, sur les courbes thermomagnétiques, le pic de Hopkinson dû à la réorientation de spin est visible jusqu'à  $x = 5,17$ . Par diffraction des neutrons, un moment magnétique n'est détecté sur l'ytterbium que pour  $x \leq 4,95$  alors que les modifications d'intensité associées à la réorientation de spin se manifestent tant que  $x \leq 5,20$ . Il convient donc d'utiliser une technique expérimentale

plus sensible au magnétisme de l'ytterbium afin de localiser précisément l'instabilité magnétique dans la série  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ . Le dichroïsme circulaire magnétique des rayons X (XMCD) possède cette potentialité.

### III.5. Mesures XMCD et XANES au seuil $L_3$ de l'ytterbium

Dans cette partie, nous allons présenter les résultats d'expériences d'absorption X au voisinage des seuils (XANES) ainsi que de dichroïsme circulaire magnétique des rayons X (XMCD) réalisées sur la ligne ODE du synchrotron SOLEIL. Nous avons effectué deux campagnes de mesures (mai 2014 et juillet 2015) en travaillant au seuil  $L_3$  de l'Yb pour des températures comprises entre 300 K et 5 K. Les résultats permettent d'obtenir des informations sur l'état de valence ainsi que sur les propriétés magnétiques microscopiques de l'ytterbium des alliages riches en Sn du système  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ .

La plupart des spectres présentés dans ce chapitre ont été enregistrés à pression ambiante. Dans certains cas, les mesures ont été réalisées sous une faible pression appliquée ( $< 0,9$  GPa) dont la valeur sera précisée. Cela ne concerne que des alliages pour lesquels une faible pression appliquée n'influe pas (ou très peu) sur les spectres XMCD et XANES (*cf.* Chapitre IV).

#### III.5.1. Evolution du signal XMCD avec la température et la composition

La figure III.15 montre les spectres XMCD mesurés à différentes températures pour  $x = 4,25$  ; 4,45 ; 4,65 ; 5,17 ; 5,20 et 5,80.

Le signal XMCD présente une dépendance thermique analogue pour les alliages avec  $4,25 \leq x \leq 5,20$  (Figures III.15.a, III.15.b, III.15.c, III.15.d et III.15.e), avec l'apparition d'une structure à trois pics au refroidissement. Les spectres XMCD obtenus sont semblables à ceux des composés  $\text{YbFe}_2$  [21] et  $\text{YbCu}_2\text{Si}_2$  [22]. En se basant sur les travaux de Giorgetti *et al.* [21], nous avons attribué la structure formée par les deux pics les plus externes (pic négatif à  $\sim 8937$  eV et pic positif à  $\sim 8948$  eV) à la contribution dipolaire électrique (E1) et le pic central négatif ( $\sim 8945$  eV) à la contribution quadrupolaire (E2) (*cf.* Chapitre I). La présence du signal indique que l'ytterbium possède un caractère magnétique dans ces composés.

Pour  $x = 5,80$  le signal XMCD est absent (signal plat), ce qui confirme que l'ytterbium n'est plus magnétique dans ce composé très riche en Sn.

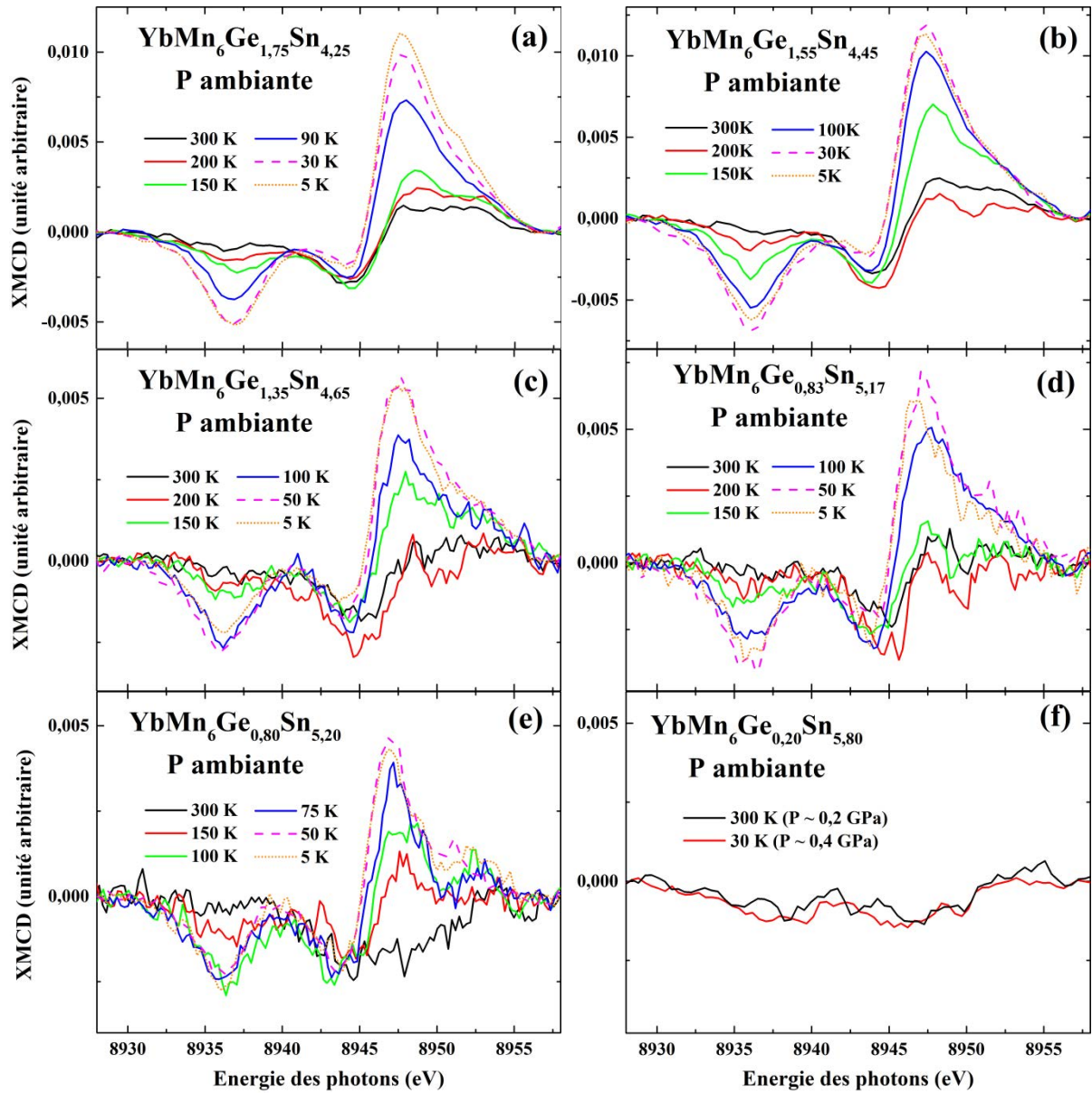


Figure III.15 : Spectres XMCD à différentes températures, pour les composés riches en Sn dans la série  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ . (a)  $x = 4,25$  ; (b)  $x = 4,45$  ; (c)  $x = 4,65$  ; (d)  $x = 5,17$  ; (e)  $x = 5,20$  ; (f)  $x = 5,80$ . Notons que le signal est nettement moins bruité pour les figures (a) et (b) en raison de l'utilisation du monochromateur 111 qui laisse passer un flux de photons plus important (*cf.* Chapitre I).

Les données XMCD montrent que l'ytterbium est magnétique pour  $x = 5,17$ , composé pour lequel on distingue la mise en ordre de l'ytterbium sur la courbe thermomagnétique de la figure III.9.b (pic de Hopkinson), bien que  $m_{\text{Yb}}$  ne puisse pas être détecté par diffraction des neutrons. L'ytterbium est aussi magnétique dans le composé  $x = 5,20$  (signal XMCD présent) alors même que la courbe thermomagnétique (Figure III.9.c) ne fait apparaître aucun pic dû à la mise en ordre du sous-réseau d'ytterbium.



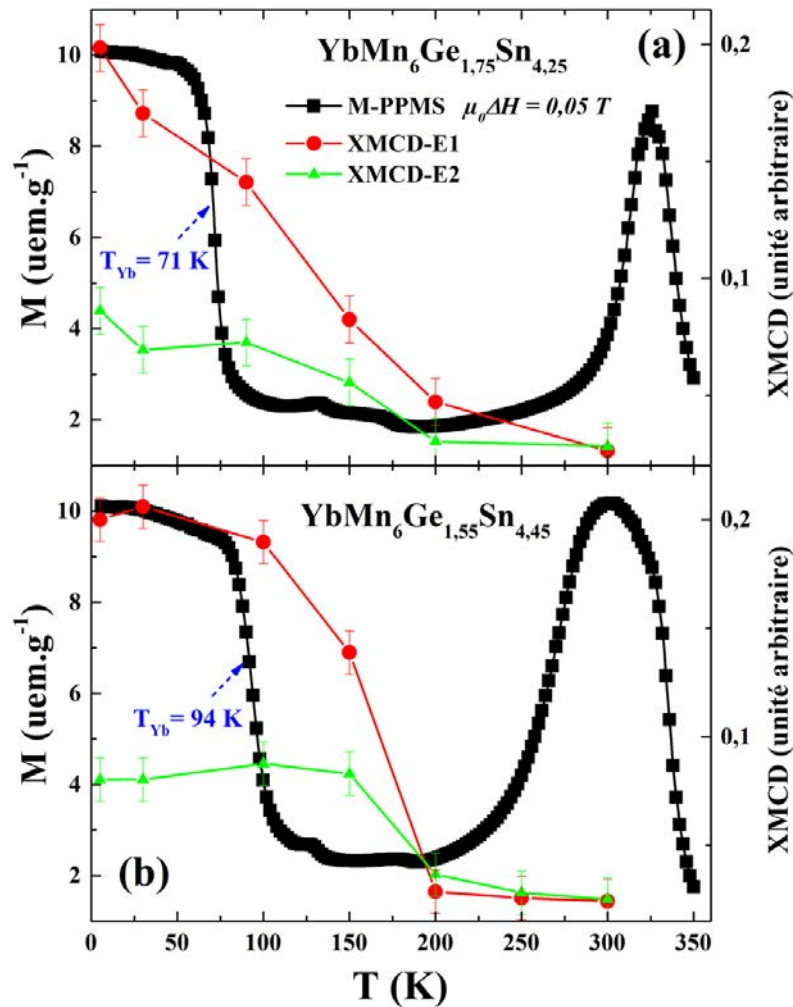


Figure III.16 : Courbes thermomagnétiques (symboles noirs, échelle de gauche) et intensités des composantes dipolaire (E1) et quadrupolaire (E2) du signal XMCD (symboles rouges et verts, échelle de droite) pour les composés (a)  $x = 4,25$  et (b)  $x = 4,45$ .

Les mesures XMCD mettent en évidence un autre résultat étonnant. En effet, le signal dichroïque augmente au refroidissement, mais cet accroissement se produit à une température supérieure à la mise en ordre du sous-réseau d'Yb ( $T_{Yb}$ ). Ce décalage est clairement visible sur la figure III.16 qui montre l'évolution thermique de l'intensité des composantes dipolaire (E1) et quadrupolaire (E2) du signal XMCD en compagnie des courbes thermomagnétiques pour les composés  $x = 4,25$  et  $x = 4,45$ . La situation est identique pour tous les alliages riches en Sn de la série  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$  dans lesquels le sous-réseau d'Yb s'ordonne magnétiquement. Cependant, d'autres études montrent que la variation de l'intensité du signal XMCD au refroidissement peut parfois se superposer parfaitement à la mesure d'aimantation macroscopique. C'est le cas pour l'euprimum dans  $\text{Eu}_{0,5}\text{Yb}_{0,5}\text{Ga}_4$  par exemple [23]. Dans certaines situations, il est possible de voir apparaître un faible signal XMCD, même au-delà de la température de mise en ordre [24]. La présence d'un signal traduit le fait que la projection du moment sur l'axe du champ est non nulle. Ce phénomène peut être révélateur d'un ordre magnétique à courte distance ou encore d'effets de polarisation de la bande  $5d$  via les interactions avec les états  $3d$  du Mn.

Afin de localiser précisément l'instabilité magnétique de l'ytterbium dans le système  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ , les spectres XMCD basse température (entre 5 K et 30 K) de différents alliages

sont comparés sur la figure III.17. Le fait que les données n'aient pas toutes été enregistrées à la même température n'est pas gênant pour ces comparaisons, étant donné que le signal XMCD évolue très peu entre 50 K et 5 K (Figure III.15). La figure III.17 montre la présence du signal XMCD à trois pics, caractéristique d'un ytterbium magnétique, pour les alliages avec  $x \leq 5,20$ . En revanche, le signal est plat pour les composés avec  $x \geq 5,23$ . La grande sensibilité des mesures XMCD permet donc de situer l'instabilité magnétique de l'ytterbium dans l'intervalle  $5,20 \leq x \leq 5,23$ .

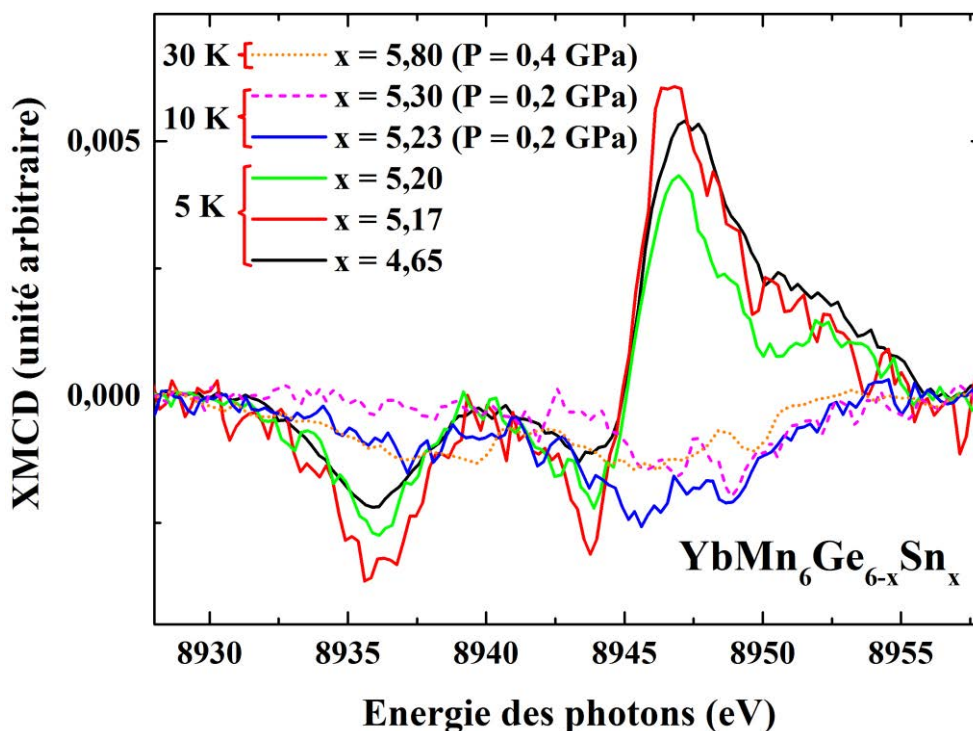


Figure III.17 : Spectres XMCD à basse température pour différentes compositions proches de l'instabilité magnétique de l'Yb dans la série  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ .

### III.5.2. Evolution de la valence de l'ytterbium avec la température et la composition

Une partie des spectres XANES enregistrés au seuil  $L_3$  de l'ytterbium est représentée sur les figures III.18 (mesures à température ambiante) et III.19 (mesures à basse température). Afin d'extraire la valeur de la valence de l'ytterbium de ces spectres, nous avons utilisé la méthode d'ajustement décrite au chapitre I (Section I.2.5.c.).

Pour le calcul de la valence de l'ytterbium, seul le rapport des intensités des contributions  $\text{Yb}^{2+}$  et  $\text{Yb}^{3+}$  est déterminant. La méthode de normalisation que nous avons choisie (intensité à 0 pour les énergies précédant le seuil et à 1 pour les énergies au-delà du seuil) est pertinente puisqu'elle permet de simplifier les ajustements (la somme des deux fonctions 'arc tangente'



vaut 1), néanmoins elle ne facilite pas la comparaison ‘à l’œil’ des différents spectres XANES. En effet, l’intensité de la raie blanche principale  $\text{Yb}^{3+}$ , qui dépend fortement des réglages expérimentaux, varie sensiblement d’un chargement à l’autre. Pour une comparaison visuelle, il est plus judicieux de normaliser les spectres à la valeur maximale de la contribution  $\text{Yb}^{3+}$ . C’est ce qui a été réalisé à titre d’exemple sur la figure III.20. Elle met clairement en évidence l’apparition progressive de la contribution  $\text{Yb}^{2+}$  en augmentant la teneur en Sn de  $x = 4,45$  à  $x = 5,13$ .

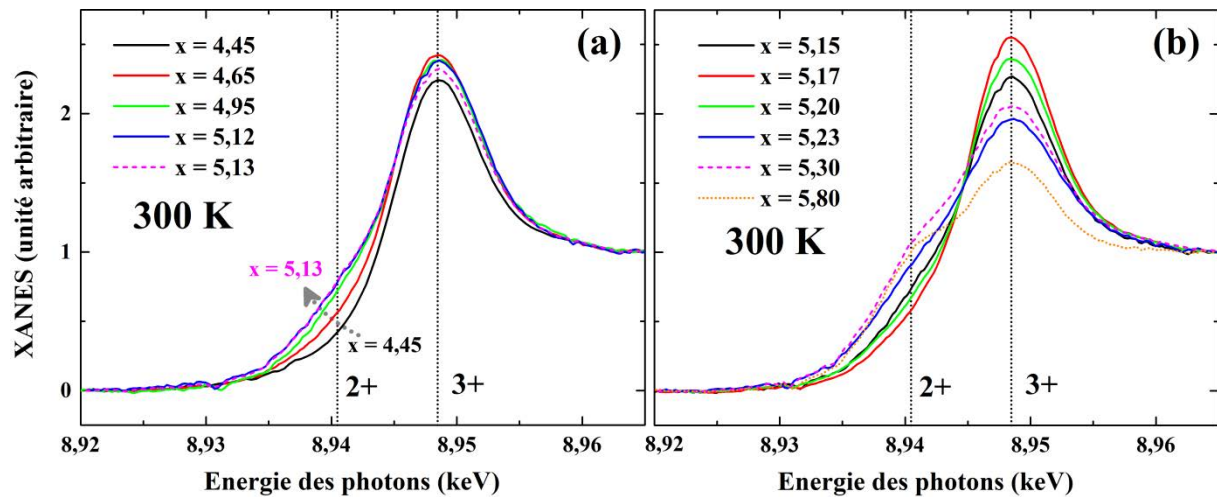


Figure III.18 : Spectres XANES normalisés, enregistrés à 300 K au seuil  $L_3$  de l’ytterbium, pour les composés riches en Sn dans la série  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ . (a)  $4,45 \leq x \leq 5,13$  ; (b)  $5,15 \leq x \leq 5,80$ .

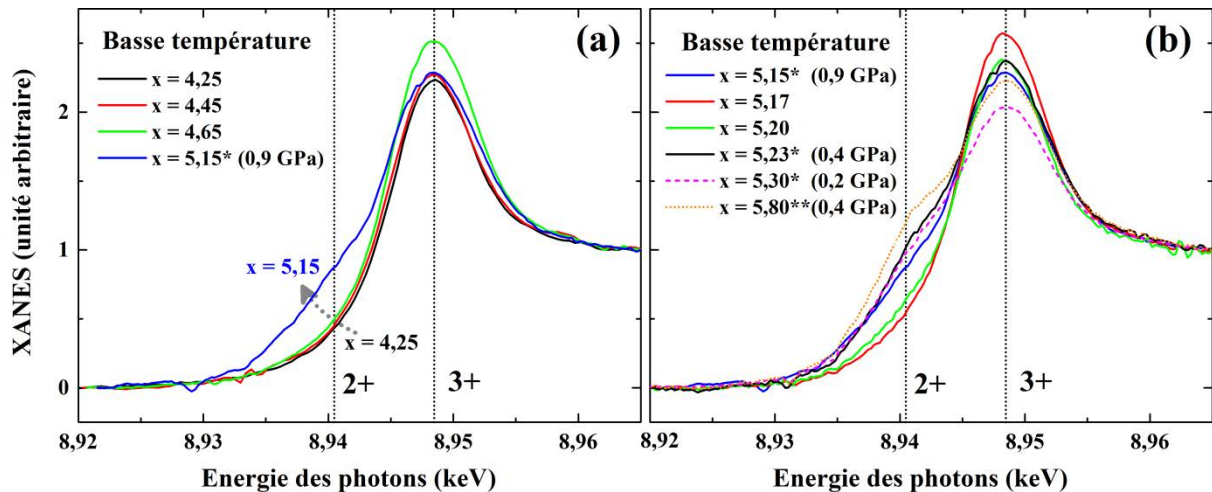


Figure III.19 : Spectres XANES normalisés, enregistrés à basse température ( $T = 5 \text{ K}$  ;  $*10 \text{ K}$  ou  $**30 \text{ K}$ ) au seuil  $L_3$  de l’ytterbium, pour les composés riches en Sn dans la série  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ . (a)  $4,25 \leq x \leq 5,15$  ; (b)  $5,15 \leq x \leq 5,80$ .

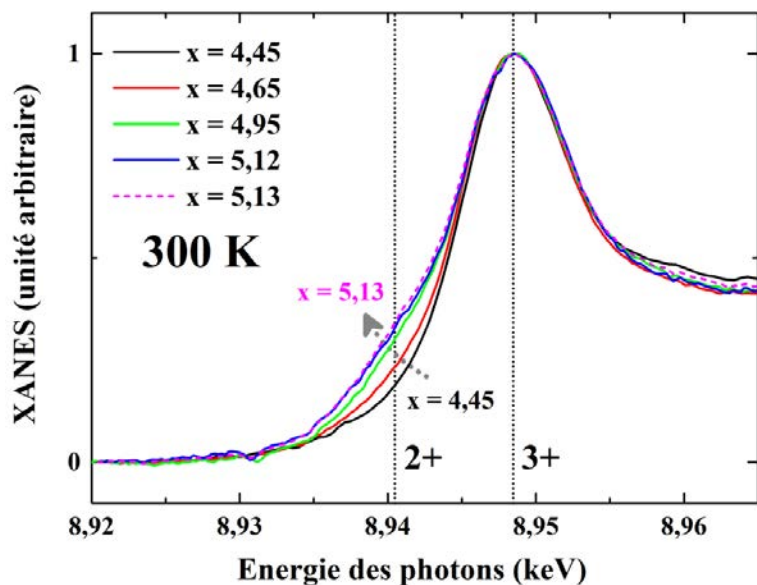


Figure III.20 : Spectres XANES normalisés au maximum de la contribution  $\text{Yb}^{3+}$ , enregistrés à 300 K au seuil  $L_3$  de l'ytterbium, pour les composés riches en Sn ( $4,45 \leq x \leq 5,13$ ).

x	$U_{\text{Yb}} \pm 0,02$ à 300 K	$U_{\text{Yb}} \pm 0,02$ à basse temp.
3,80	2,96	-
4,25	2,97	2,99
4,45	2,97	2,98
4,65	2,92	2,95
4,95	2,86	-
5,12	2,85	-
5,13	2,84	-
5,15	2,85	2,82* (0,9 GPa)
5,17 <sup>a</sup>	2,90	2,94
5,17 <sup>b</sup>	2,93	2,96
5,20	2,89	2,90
5,23	2,77	2,79* (0,4 GPa)
5,30	2,72	2,76* (0,2 GPa)
5,80	2,68	2,70** (0,4 GPa)
6,00	2,59	-

Tableau III.7 : Valence de l'Yb à basse température ( $T = 5 \text{ K}$  ; \*10 K ou \*\*30 K) et à 300 K pour les composés riches en Sn dans la série  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ . Les pressions auxquelles sont soumis certains échantillons à basse température sont rappelées entre parenthèses. Pour  $x = 3,80$ , les mesures ont été réalisées sur le composé des références [1,3].

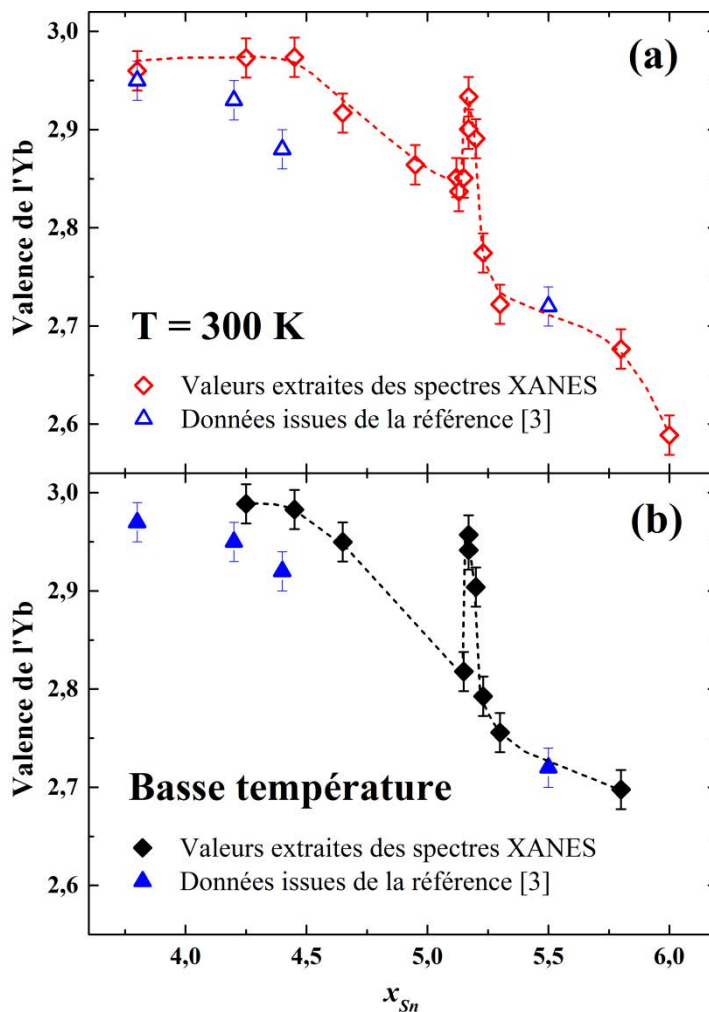


Figure III.21 : Variation de la valence de l'ytterbium en fonction de la teneur en Sn dans  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ , (a) à température ambiante, (b) à basse température ( $5 \text{ K} < T < 30 \text{ K}$ ).

Les valeurs de valence de l'ytterbium ( $\nu_{\text{Yb}}$ ) extraites des ajustements des spectres XANES sont rassemblées dans le tableau III.7. L'évolution de  $\nu_{\text{Yb}}$  en fonction  $x$ , pour les alliages riches en Sn de la série  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ , est représentée sur les figures III.21.a (mesures à température ambiante) et III.21.b (mesures à basse température). Dans les deux cas, nos valeurs sont comparées à celles de la référence [3] issues d'expériences RIXS et de XAS PFY. L'accord avec les données de la référence [3] est tout à fait raisonnable. Les deux séries de mesure concernent le plus souvent des échantillons différents et ne mettent en jeu ni les mêmes techniques expérimentales ni les mêmes méthodes d'ajustement.

Nos données confirment que la valence de l'ytterbium diminue lorsque la teneur en étain augmente dans le système  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ . Cette décroissance est plus marquée à partir de  $x \geq 4,0$ . Au sein des alliages les plus riches en Ge, l'ytterbium est trivalent. Il est de valence intermédiaire dans le reste de la série. Notons que nos mesures révèlent que l'ytterbium est loin d'être divalent dans le ternaire  $\text{YbMn}_6\text{Sn}_6$  ( $\nu \sim 2,6$ ), comme anticipé dans la référence [3]. Nos mesures XANES, bien que moins précises que les mesures RIXS, confirment la dépendance thermique anormale de la valence de l'ytterbium qui augmente légèrement au refroidissement, plus particulièrement pour les alliages avec  $4,5 \lesssim x \lesssim 5,3$ .

Les données collectées sur les nouveaux composés, proches de l'instabilité magnétique de l'ytterbium, révèlent un résultat particulièrement intrigant : les alliages où l'ytterbium est magnétique les plus proches de l'instabilité magnétique ( $5,15 < x \leq 5,20$ ) apparaissent, à toutes températures, comme anormalement trop trivalents. A la vue de ce résultat étonnant, nous avons réanalysé les données cristallographiques de ces échantillons. Aucune différence notable avec les alliages 'normaux' de composition voisine n'a pu être mise en évidence, que ce soit au niveau de la teneur en oxyde  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , du volume de maille ou de la distribution des atomes d'étain sur les trois sites cristallographiques. Il faut donc en conclure que cette anomalie dans l'évolution de la valence de l'ytterbium avec la teneur en Sn n'est pas liée à la qualité des échantillons mais est intrinsèque aux alliages avec  $5,15 < x \leq 5,20$ .

## III.6. Bilan et perspectives

Le contournement de la lacune de miscibilité proche de  $x \sim 5$  a permis la stabilisation de nouveaux composés dans la série  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$  avec  $4,6 \leq x \leq 5,3$ . Grâce aux résultats obtenus, nous avons été capables de compléter le diagramme de phase magnétique ( $x, T$ ) de ce système. La partie haute température met en évidence la stabilisation du ferromagnétisme du sous-réseau de Mn lorsque la teneur en étain augmente. L'origine de ce phénomène est attribuée à la diminution de la concentration en électron de valence, liée à la diminution de la valence de

l'ytterbium ( $\nu_{Yb}$ ), ce qui s'accorde avec les résultats des études antérieures [25,26]. La partie basse température ressemble étroitement au diagramme de Doniach [18].

La localisation précise de l'instabilité magnétique de l'ytterbium a été rendue possible par l'emploi de différentes techniques expérimentales. Les mesures d'aimantation macroscopiques et la diffraction des neutrons indiquent l'existence d'une réorientation de spin (même partielle) à  $T_{Yb}$  pour  $x \leq 5,20$ . Cette réorientation est liée à la mise en ordre magnétique du sous-réseau d'ytterbium, bien que  $m_{Yb}$  soit trop faible pour être détecté par diffraction des neutrons. La grande sensibilité des mesures XMCD a permis de situer l'instabilité magnétique pour  $5,20 \leq x \leq 5,23$ .

Les expériences d'absorption X (XANES) ont confirmé les résultats présentés dans la référence [3], à savoir la diminution de  $\nu_{Yb}$  lorsque la concentration en étain augmente. L'ytterbium est trivalent pour les composés riches en Ge et  $\nu_{Yb} \sim 2,6$  dans le ternaire  $YbMn_6Sn_6$ . L'augmentation anormale de la valence au refroidissement est confirmée, en particulier pour les alliages en milieu de série ( $4,5 \lesssim x \lesssim 5,3$ ), bien que nos mesures soient moins précises que les mesures RIXS. Une mesure sur le composé  $x = 4,95$  à basse température et à pression ambiante serait cependant utile. On s'attend à ce que l'écart soit plus marqué dans cet alliage.

L'évolution de la valence avec la teneur en Sn (Figure III.21) fait apparaître une anomalie étonnante au voisinage des compositions critiques. Elle se manifeste pour les teneurs en Sn immédiatement inférieures à celle de l'instabilité magnétique de l'Yb ( $5,15 < x \leq 5,20$ ). La combinaison des données XANES (Tableau III.7) et XMCD (Tableau III.8) montre que les composés anormalement trop trivalents présentent, en plus, un signal XMCD exalté alors même que  $m_{Yb}$  est trop faible pour être détecté par diffraction des neutrons (Figure III.22). Nous avons écarté toutes causes cristallographiques. Ce résultat particulièrement intrigant trouve probablement son origine dans des effets électroniques dus à la proximité de ce qui pourrait être un point critique quantique.

x	Int. E1 ± 0,01 (u.a.)	Int. E2 ± 0,01 (u.a.)
4,25	0,199	0,086
4,45	0,200	0,080
4,65	0,077	0,030
5,15*	0,013	0,011
5,17 <sup>a</sup>	0,042	0,016
5,17 <sup>b</sup>	0,088	0,044
5,20	0,049	0,021
5,23*	0	0
5,30*	0	0
5,80**	0	0

Tableau III.8 : Intensité des contributions E1 et E2 à basse température, pour les composés riches en Sn dans la série  $YbMn_6Ge_{6-x}Sn_x$ . (T = 5 K ; \*10 K ou \*\*30 K).

Les intensités E1 et E2 sont obtenues à partir de la méthode d'ajustement décrite au chapitre I.

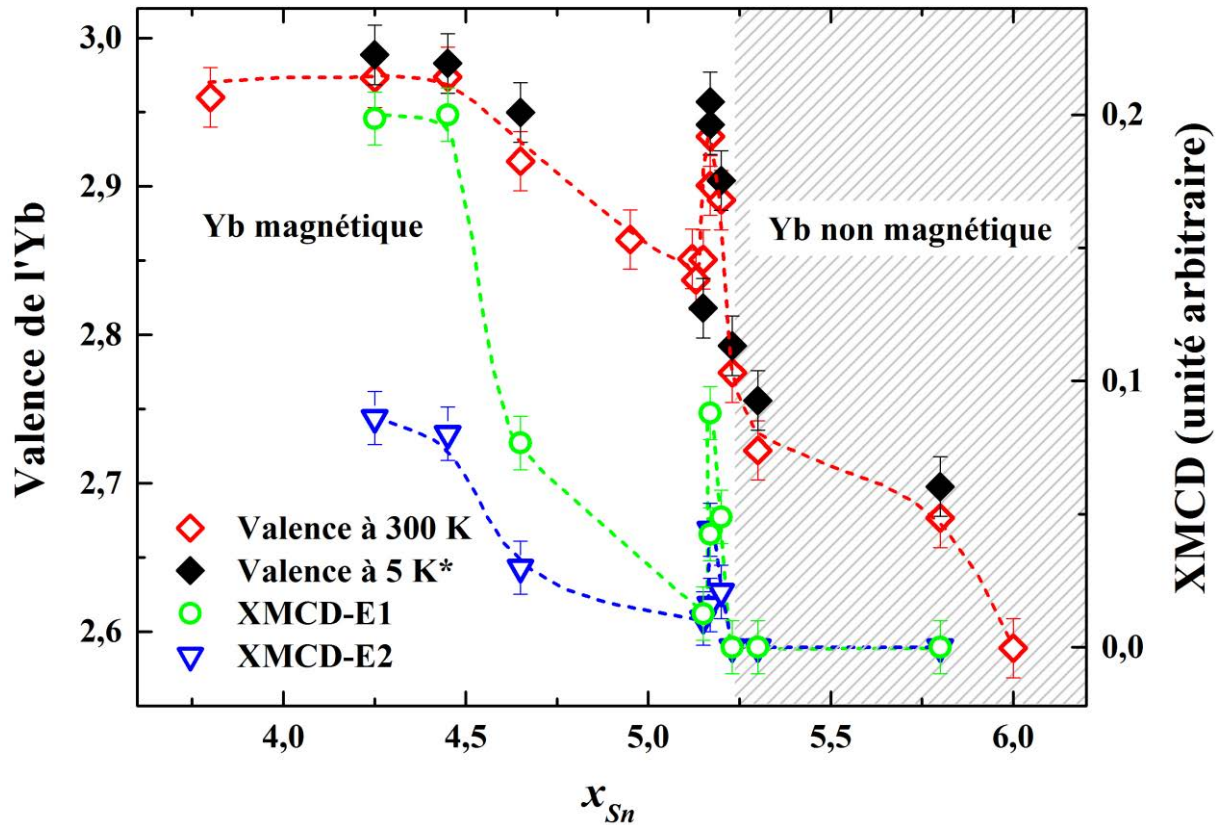


Figure III.22 : Variation de la valence de l'Yb à basse et haute températures (échelle de gauche) et de l'intensité des contributions E1 et E2 à basse température (échelle de droite), à pression ambiante, en fonction de la teneur en Sn. La zone grisée représente la région pour laquelle Yb n'est plus magnétique.

\*T = 10 K pour les composés  $x = 5,15$  ;  $x = 5,23$  ;  $x = 5,30$  et 30 K pour  $x = 5,80$ .

Les températures d'ordre du sous-réseau d'ytterbium sont nettement plus élevées ( $T_{Yb} \sim 125$  K dans  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,35}\text{Sn}_{4,65}$ ) que dans les systèmes habituels où l'ytterbium de valence intermédiaire réside dans une matrice non magnétique. La figure III.22 montre que l'instabilité magnétique se produit lorsque la valence de l'ytterbium est proche de  $\nu_{Yb} \sim 2,8$ , *i.e.* pour des états  $4f$  nettement plus hybridés que dans les systèmes Kondo habituels [13–15]. Ces deux résultats sans précédent trouvent très probablement leur origine dans les fortes interactions d'échange  $3d$ -Yb dues au sous-réseau magnétique de manganèse. Cette situation unique, où le magnétisme d'un ytterbium de valence intermédiaire est favorisé grâce au sous-réseau  $3d$  magnétique devrait motiver de nombreux travaux complémentaires.

Dans le système  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ , la pression chimique est très certainement le principal moteur de la variation de la valence de l'ytterbium. Cela a motivé l'étude de l'influence de la pression externe sur les propriétés physiques des alliages  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$  présentée dans le chapitre IV.

### III.7. Références bibliographiques

- [1] T. Mazet, H. Ihou-Mouko, D.H. Ryan, C.J. Voyer, J.M. Cadogan, B. Malaman, J. Phys. Condens. Matter 22 (2010) 116005.
- [2] T. Mazet, D. Malterre, M. François, C. Dallera, M. Grioni, G. Monaco, Phys. Rev. Lett. 111 (2013) 096402.
- [3] T. Mazet, D. Malterre, M. François, L. Eichenberger, M. Grioni, C. Dallera, G. Monaco, Phys. Rev. B 92 (2015) 075105.
- [4] T. Mazet, R. Welter, B. Malaman, J. Magn. Magn. Mater. 204 (1999) 11.
- [5] J. Hopkinson, Philos. Trans. R. Soc. London. A 180 (1889) 443.
- [6] J. Hopkinson, Proc. R. Soc. London 48 (1890) 1.
- [7] L. Zhang, J.C.P. Klaasse, E. Brück, K.H.J. Buschow, F.R. De Boer, S. Yoshii, K. Kindo, C. Lefèvre, G. Venturini, Phys. Rev. B 70 (2004) 224425.
- [8] S. Zhang, P. Zhao, Z. Cheng, R. Li, J. Sun, H. Zhang, B. Shen, Phys. Rev. B 64 (2001) 212404.
- [9] F. Canepa, R. Duraj, C. Lefèvre, B. Malaman, a. Mar, T. Mazet, M. Napoletano, a. Szytula, J. Tobola, G. Venturini, a. Vernière, J. Alloys Compd. 383 (2004) 10.
- [10] T. Mazet, O. Isnard, B. Malaman, J. Phys. Condens. Matter 17 (2005) 1547.
- [11] T. Mazet, H. Ihou-Mouko, B. Malaman, J. Appl. Phys. 103 (2008) 043903.
- [12] T. Mazet, J. Tobola, G. Venturini, B. Malaman, Phys. Rev. B 65 (2002) 104406.
- [13] F. Oster, B. Politt, E. Braun, H. Schmidt, J. Langen, N. Lossau, J. Magn. Magn. Mater. 63 & 64 (1987) 629.
- [14] G.V. Eynatten, C.F. Wang, N.S. Dixon, L.S. Fritz, S.S. Hanna, Zeitschrift Für Phys. B Condens. Matter 51 (1983) 37.
- [15] C. Klingner, C. Krellner, M. Brando, D. V. Vyalikh, K. Kummer, S. Danzenbacher, S.L. Molodtsov, C. Laubschat, T. Kinoshita, Y. Kato, T. Muro, C. Geibel, F. Steglich, Phys. Rev. B 83 (2011) 144405.
- [16] I.A. Campbell, J. Phys. F Met. Phys. 2 (1972) L47.
- [17] M.S.S. Brooks, O. Eriksson, B. Johansson, J. Phys. Condens. Matter 1 (1989) 5861.
- [18] S. Doniach, Phys. B 91 (1977) 231.
- [19] F. Steglich, J. Arndt, O. Stockert, S. Friedemann, M. Brando, C. Klingner, C. Krellner, C. Geibel, S. Wirth, S. Kirchner, Q. Si, J. Phys. Condens. Matter 24 (2012) 294201.
- [20] F. Steglich, J. Arndt, S. Friedemann, C. Krellner, Y. Tokiwa, T. Westerkamp, M. Brando, P. Gegenwart, C. Geibel, S. Wirth, O. Stockert, J. Phys. Condens. Matter 22 (2010) 164202.
- [21] C. Giorgetti, E. Dartyge, C. Brouder, F. Baudelet, C. Meyer, S. Pizzini, A. Fontaine, R. Galéra, Phys. Rev. Lett. 75 (1995) 3186.
- [22] S.M. Ramos, E.N. Hering, G. Lapertot, F. Wilhelm, A. Rogalev, F. Baudelet, D. Braithwaite, J. Phys. Conf. Ser. 592 (2015) 012015.
- [23] G.D. Loula, R.D. Dos Reis, D. Haskel, F. Garcia, N.M. Souza-Neto, F.C.G. Gandra, Phys. Rev. B 85 (2012) 245128.
- [24] F. Baudelet, L. Nataf, *communication privée*.
- [25] T. Mazet, *Doctorat de l'Université Nancy I*, Nancy (2000).
- [26] H. Ihou-Mouko, *Doctorat de l'Université Nancy I*, Nancy (2006).

# Chapitre IV

## Influence de la pression extérieure sur les propriétés physiques des alliages $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$

### IV.1. Introduction

Le chapitre III a permis de mettre en évidence le rôle déterminant de la pression chimique sur les propriétés physiques des composés de la série  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ . Lorsque Ge est remplacé par Sn, le volume de maille et les distances interatomiques augmentent, en conséquence la pression chimique exercée sur Yb diminue. On observe ainsi une diminution globale de la valence de l'Yb en augmentant la teneur en Sn dans la solution solide. La variation est nettement plus marquée pour des valeurs de  $x \gtrsim 4,0$ , *i.e.* lorsque le site cristallographique  $2d$ , situé dans la même tranche que le site de l'Yb, se remplit d'étain.

Il nous a semblé pertinent de réaliser des expériences en soumettant les alliages du système  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$  à une pression physique extérieure. L'augmentation de la pression externe peut modifier les propriétés physiques des alliages par le biais de divers mécanismes. La contraction des distances interatomiques joue un rôle majeur en conduisant à des modifications des interactions d'échange magnétique et de la valence de l'ytterbium [1–4]. Les possibles modifications de la structure électronique (élargissement des bandes, modification de la densité électronique au niveau de Fermi) peuvent aussi entraîner d'importants changements des propriétés physiques [5]. Pour l'ytterbium, l'augmentation de la pression conduit généralement à l'accroissement de la valence et favorise donc son caractère magnétique [1–4]. Dans certains systèmes, les effets de pression chimique sont tout à fait comparables aux effets d'une pression externe. C'est le cas dans le système  $\text{Yb}(\text{Rh}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{Si}_2$  où la substitution au cobalt est équivalente à l'application d'une pression chimique positive [4].

Dans ce chapitre, nous étudions les modifications des propriétés structurales, de la valence et du comportement magnétique de l'ytterbium induites par l'application de pression externe sur les alliages  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ .

## IV.2. Diffraction des rayons X sous pression

Des expériences de diffraction des rayons X sous pression ont été menées en utilisant le diffractomètre pour poudres de la ligne MS-X04SA du synchrotron SLS (PSI, Villigen, Suisse). Les diffractogrammes ont été enregistrés à température ambiante, en utilisant une longueur d'onde proche de  $\lambda \sim 0,62 \text{ \AA}$  et en appliquant une pression extérieure croissante entre 0 et 10 GPa. L'étude s'est portée sur plusieurs alliages du système  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ . Les composés  $x = 0,0$  ;  $x = 3,80$  et  $x = 4,40$  sont ceux étudiés dans la référence [6], tandis que les alliages avec  $x = 4,25$  et  $x = 5,80$  sont issus des travaux présentés dans le chapitre III. En outre, pour faciliter l'analyse, nous avons effectué des expériences sur des alliages apparentés base lutécium ( $\text{LuMn}_6\text{Ge}_{1,8}\text{Sn}_{4,2}$  et  $\text{LuMn}_6\text{Sn}_6$ ) au sein desquels la pression ne doit induire aucun changement de la valence de l'élément  $4f$ . Signalons qu'à l'époque où nous avons effectué ces expériences de diffraction, la lacune de miscibilité proche de  $x \sim 5$  n'avait pas encore été 'contournée' et aucune nouvelle composition n'avait été stabilisée.

Les résultats de DRX sont essentiels pour mieux comprendre les expériences haute pression mises en œuvre par la suite. Ils permettent d'évaluer la variation des paramètres de maille avec la pression appliquée et d'en extraire les modules d'incompressibilité à partir d'équations d'état. Un éventuel changement de la symétrie de la maille sous pression peut aussi être détecté.

### IV.2.1. Affinement des données de diffraction

Les affinements (Figure IV.1.a) ont été réalisés en utilisant le mode '*profile matching*' du logiciel FULLPROF, pour chacune des pressions appliquées. Ils prennent en compte la phase principale et le quartz de mesure de pression (*cf.* Chapitre I). Pour des pressions comprises entre 0 GPa et 10 GPa, les affinements ne font apparaître aucune transition structurale et les alliages conservent la structure hexagonale type  $\text{HfFe}_6\text{Ge}_6$  ( $P6/mmm$ ). Les raies de diffraction se décalent vers les plus grands angles lorsque la pression augmente (Figure IV.1.b), ce qui traduit une contraction des paramètres de maille.

Les courbes de variation du volume de maille avec la pression sont présentées sur la figure IV.2. Afin de comparer plus facilement les résultats obtenus pour chaque composé, les données ont été normalisées au volume de maille à pression ambiante  $V_0$ . Pour la pression maximale appliquée de 10 GPa, le taux de compression est compris entre 6 et 10 % en fonction de la composition chimique de l'alliage. La contraction est légèrement anisotrope, elle est moins marquée selon l'axe  $c$ , comme le montre la faible augmentation du rapport  $c/a$  (insert de la



figure IV.2). Il est possible de modéliser les variations des paramètres de maille par une équation d'état, afin d'apprécier plus clairement la compressibilité de ces matériaux.

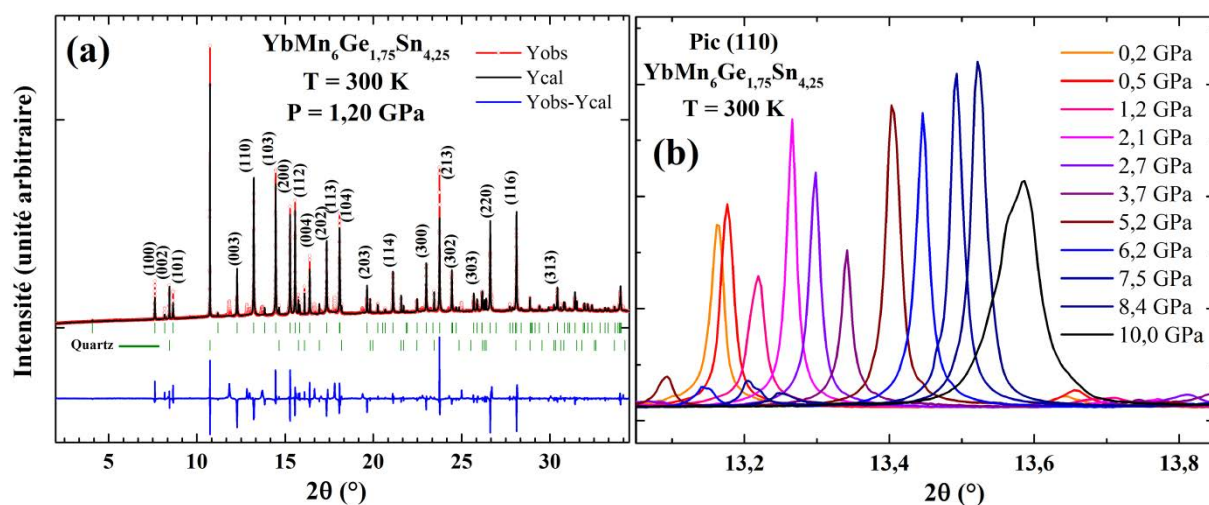


Figure IV.1 : Diffractogrammes de rayons X du composé  $x = 4,25$  à 300 K.  
 (a) Diffractogramme complet pour  $P \sim 1,20$  GPa.  
 (b) Région angulaire restreinte proche du pic (110) pour différentes pressions.

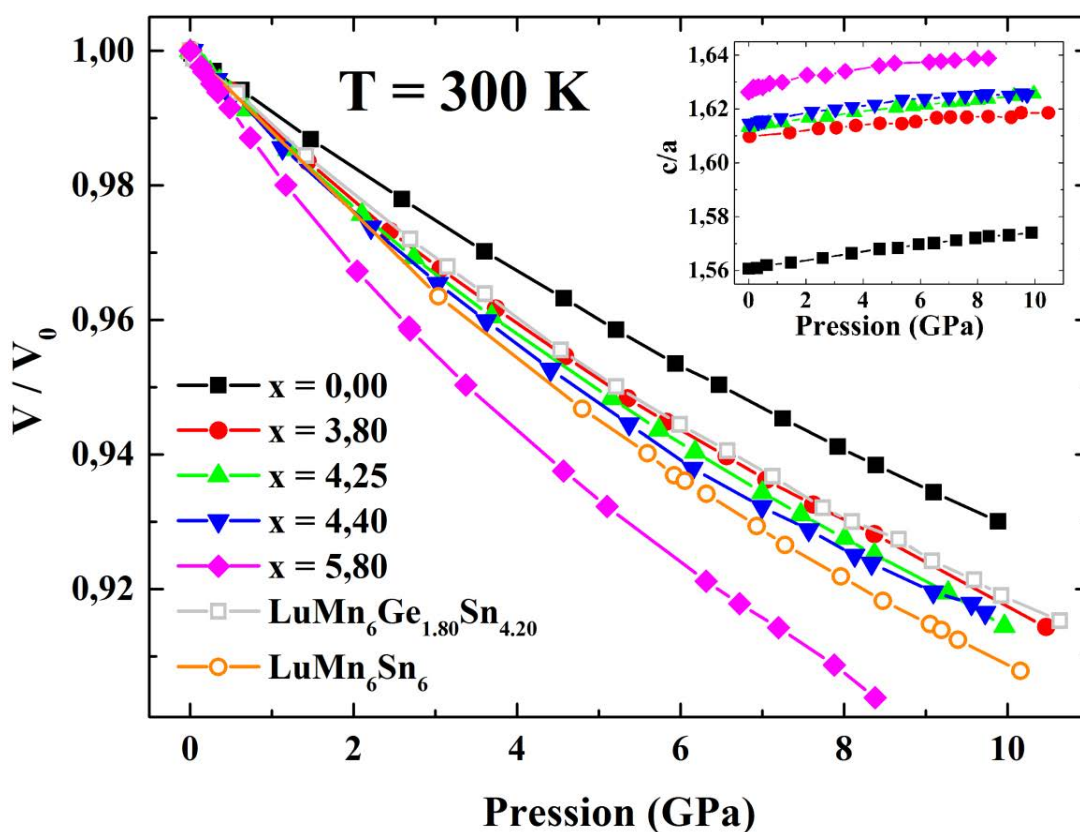


Figure IV.2 : Evolution du volume réduit  $V/V_0$  ( $V_0$  : volume de maille à la pression ambiante), avec la pression, pour les alliages avec  $x = 0,00$  ;  $x = 3,80$  ;  $x = 4,25$  ;  $x = 4,40$  ;  $x = 5,80$  et pour  $\text{LuMn}_6\text{Sn}_6$  et  $\text{LuMn}_6\text{Ge}_{1,80}\text{Sn}_{4,20}$ . L'insert représente l'évolution du rapport  $c/a$  des alliages base ytterbium.

## IV.2.2. Equation d'état et module d'incompressibilité

Nous avons ajusté l'équation d'état en utilisant une fonction de type 'Birch-Murnaghan' au 3<sup>ème</sup> ordre [7] qui s'écrit :

$$P = \frac{3}{2} K_0 \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \left[ 1 + \frac{3}{4} (K_0' - 4) \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right]$$

- $K_0 = -V_0 \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_{P=0}$  est le module d'incompressibilité (*bulk modulus*) (GPa).
- $K_0' = \left( \frac{\partial K}{\partial P} \right)_{P=0}$  est sa dérivée première par rapport à la pression (sans dimension).
- $V_0$  est le volume à pression nulle (plus précisément à pression atmosphérique).

La figure IV.3 représente la variation du volume de maille avec la pression, ainsi que la fonction 'Birch-Murnaghan' ajustée pour le composé  $x = 4,25$ . Les affinements permettent d'extraire les valeurs du module d'incompressibilité  $K_0$  ainsi que de sa dérivée première par rapport à la pression  $K_0'$ , pour chacun des composés étudiés (Tableau IV.1).  $V_0$  est fixé à la valeur obtenue par affinement Rietveld des données de diffraction X à pression ambiante. La figure IV.4 représente l'évolution de  $K_0$  avec la teneur en Sn dans les solutions solides  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$  et  $\text{LuMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ .

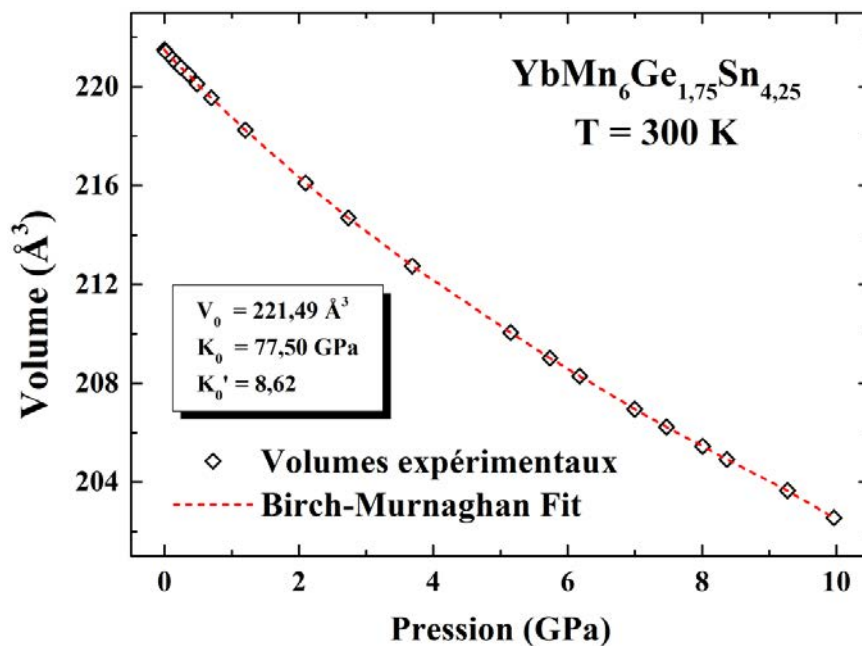


Figure IV.3 : Ajustement, par une équation d'état de type 'Birch-Murnaghan' au 3<sup>ème</sup> ordre, de l'évolution du volume de la maille en fonction de la pression pour l'alliage avec  $x = 4,25$ .

	x = 0,00	x = 3,80	x = 4,25	x = 4,40	x = 5,80	LuMn <sub>6</sub> Ge <sub>1,80</sub> Sn <sub>4,20</sub>	LuMn <sub>6</sub> Sn <sub>6</sub>
V <sub>0</sub> (Å <sup>3</sup> )	191,18	218,12	221,49	223,97	238,93	219,79	236,22
K <sub>0</sub> (GPa)	107,13	81,11	77,50	66,39	52,13	82,70	67,95
K <sub>0</sub> '	6,67	8,61	8,62	12,23	9,98	8,71	9,39

Tableau IV.1 : Résultats des affinements 'Birch-Murnaghan' des données de DRX sous pression.

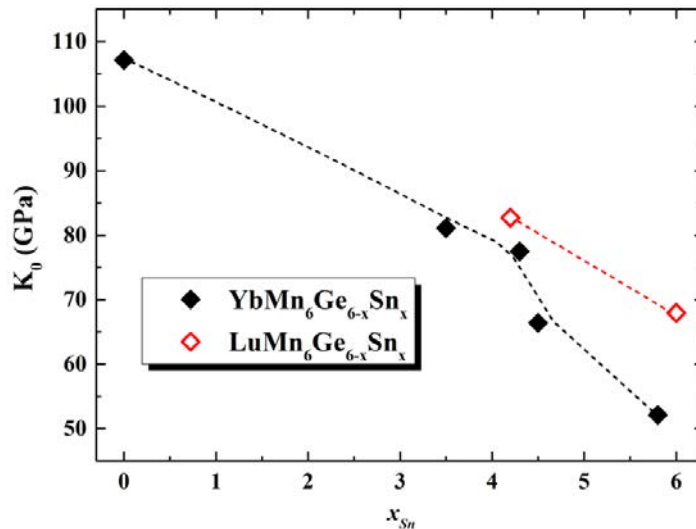


Figure IV.4 : Evolution de la valeur du module d'incompressibilité  $K_0$ , en fonction de la teneur en Sn, dans les composés  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$  et  $\text{LuMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ .

Le module d'incompressibilité  $K_0$  mesure la résistance à la déformation d'un matériau soumis à une compression isostatique. Plus il est difficile de comprimer un matériau, plus la valeur de  $K_0$  sera élevée.  $K_0'$  mesure la tendance à l'augmentation de l'incompressibilité lorsque la pression appliquée augmente.

Les résultats présentés sur la figure IV.4 indiquent que pour les séries base Yb et base Lu, les matériaux deviennent de plus en plus compressibles au fur et à mesure que la teneur en Sn augmente. Ce phénomène s'explique par l'existence de liaisons chimiques plus faibles avec Sn qu'avec Ge dans ce type de composés intermétalliques [8,9]. Par ailleurs, on remarque que pour une teneur en Sn comparable, les alliages au lutécium sont moins compressibles que les alliages à l'ytterbium. La compressibilité élevée des composés à ytterbium divalent ou de valence intermédiaire, par rapport à leurs homologues à base de terre-rare normale trivalente comme le lutécium, est un phénomène bien connu [2,10]. Il tire son origine de la transition  $4f^{14}(spd)^2 \rightarrow 4f^{13}(spd)^3$  induite par la pression externe [11,12]. D'ailleurs, la différence de compressibilité est encore plus marquée lorsque  $x \geq 4,0$ . En effet, pour  $x < 4,0$ , l'ytterbium ne s'écarte que faiblement de la trivalence ( $\nu > 2,9$ ) alors que son caractère valence intermédiaire est exalté pour de teneurs en étain plus importantes. Il est intéressant de remarquer que c'est aussi à partir de cette teneur en étain que les volumes de maille des alliages  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$  apparaissent anormalement grands et que l'étain commence à peupler le site  $2d$  (Chapitres II et III).

## IV.3. Effets de la pression externe sur l'état de valence de l'ytterbium

### IV.3.1. Enregistrement et traitement des données XANES

Afin de mieux comprendre les propriétés particulières de ces composés, nous avons mesuré les modifications de la valence de l'ytterbium engendrées par la pression externe. Cette étude a été rendue possible grâce au dispositif expérimental de la ligne ODE du synchrotron SOLEIL. Il permet des mesures de spectroscopie d'absorption X (XANES) au seuil  $L_3$  de l'ytterbium jusqu'à une pression maximale d'environ 50 GPa.

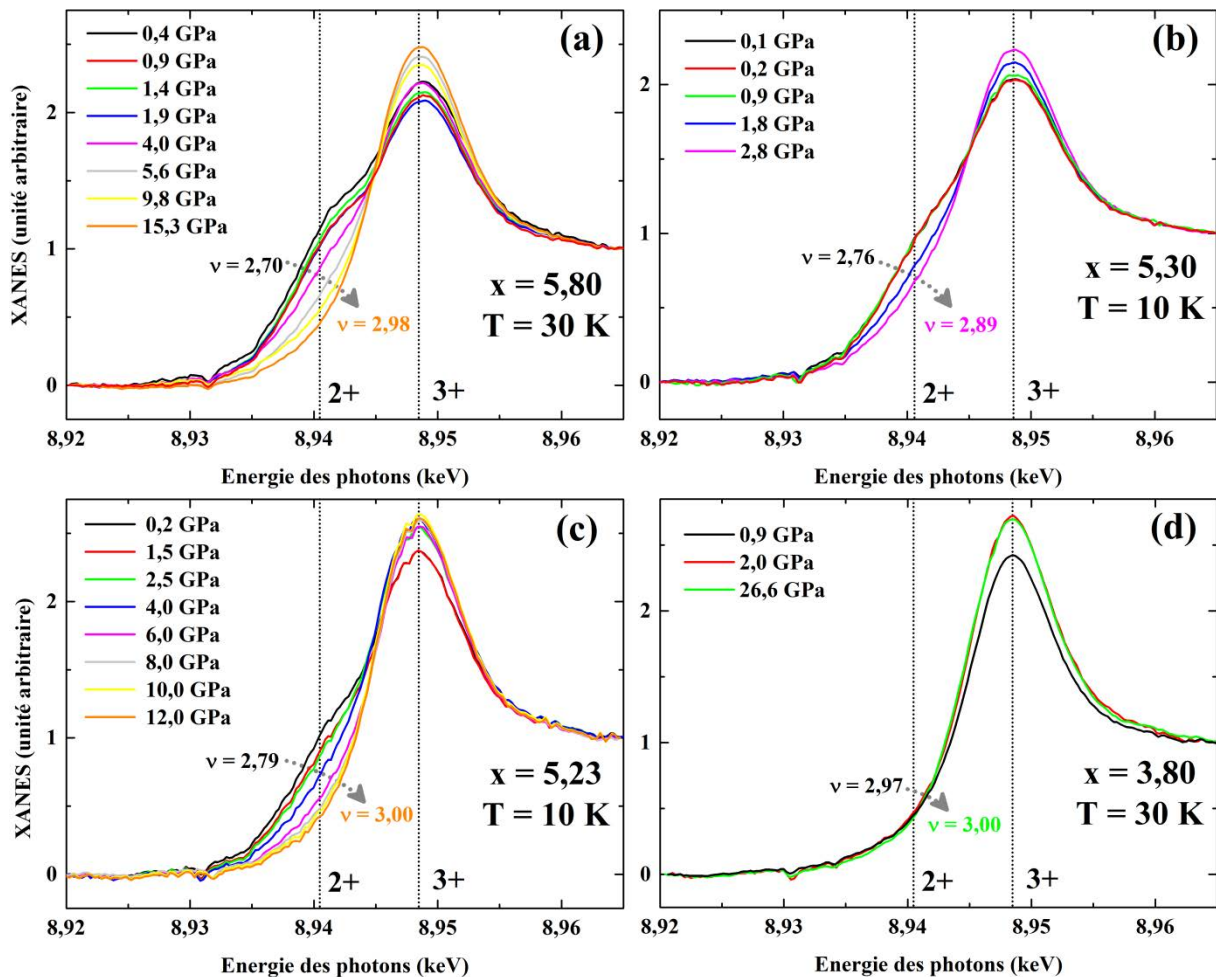
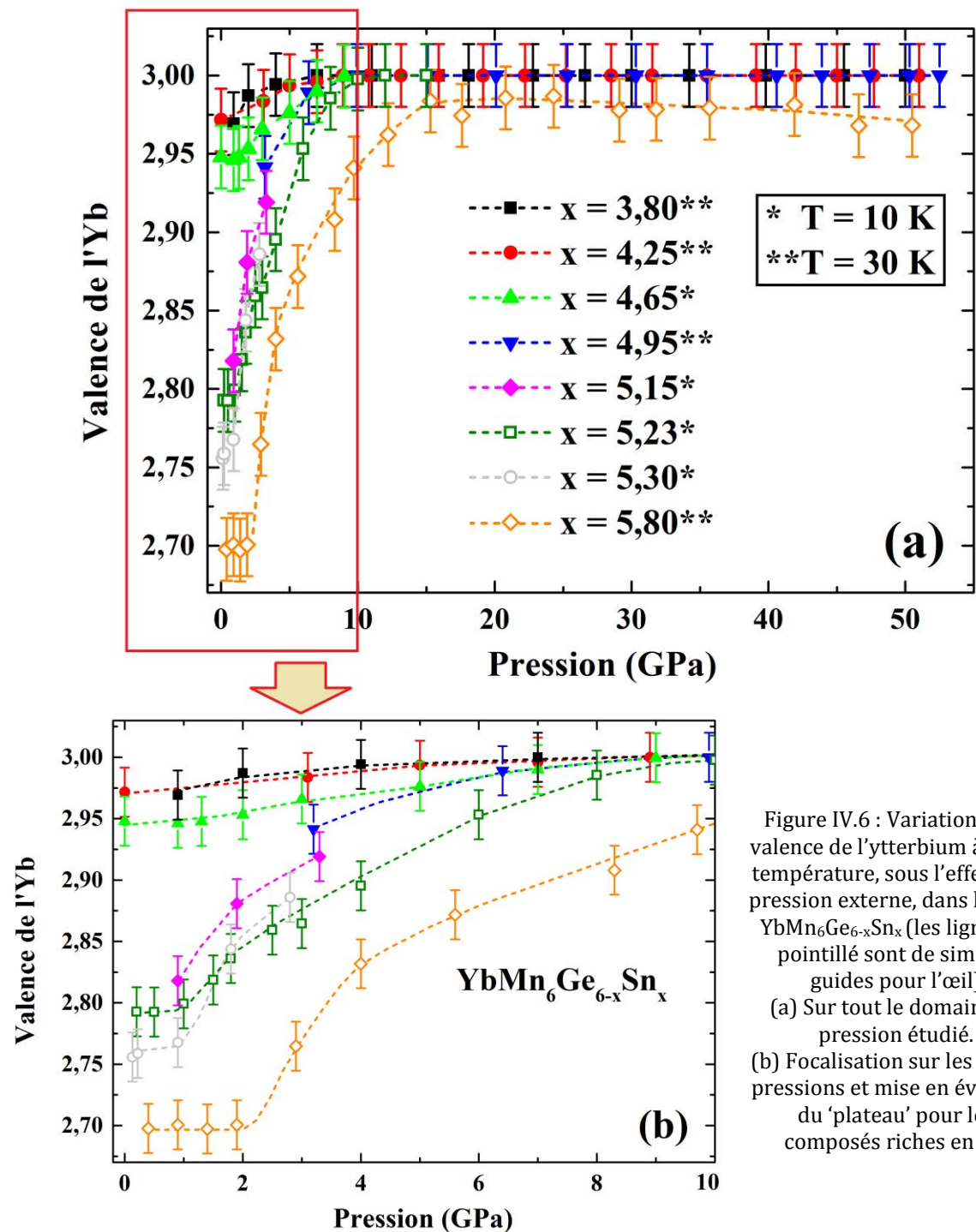


Figure IV.5 : Spectres XANES enregistrés au seuil  $L_3$  de l'ytterbium, à basse température (10 K ou 30 K) et sous pression, pour les composés riches en Sn dans la série  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ . (a)  $x = 5,80$ ; (b)  $x = 5,30$ ; (c)  $x = 5,23$ ; (d)  $x = 3,80$ .

La figure IV.5 présente les spectres XANES normalisés, enregistrés sous pression et à basse température pour plusieurs alliages de la série  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ . Par souci de clarté, seule une partie des nombreuses mesures effectuées est présentée. Comme attendu, le poids de la contribution 2+, qui apparaît à plus basse énergie ( $\sim 8,94$  keV), diminue avec l'augmentation de pression. L'évolution de la forme des spectres est nettement plus marquée pour les composés les plus riches en Sn, dans lesquels l'ytterbium est relativement loin de la trivalence à pression ambiante (Figures IV.5.a, IV.5.b et IV.5.c). Le changement de valence est moins visible pour les concentrations en Sn les plus faibles, étant donné que l'ytterbium est proche de la trivalence à pression ambiante (Figure IV.5.d). Les affinements des données XANES permettent néanmoins de mettre en évidence l'augmentation de la valence de l'ytterbium avec la pression appliquée dans chacun des alliages étudiés (Figure IV.6). Notons qu'en raison de soucis d'ordre technique, certaines séries de mesures en pression sont incomplètes ( $x = 4,95$  ;  $x = 5,15$  ;  $x = 5,30$ ). Pour  $x = 4,95$ , la pression initiale est assez élevée ( $\sim 3,2$  GPa) et il sera nécessaire, dans un futur proche, de compléter les données pour les plus basses pressions. Pour les composés  $x = 5,15$  et  $x = 5,30$ , ce sont au contraire les résultats à hautes pressions qui sont manquants, en raison de microfuites dans la cellule de pression. Le temps de faisceau imparti ne nous a pas permis de parachever l'ensemble de ces mesures, en particulier de réaliser l'étude en pression des composés 'anormalement' trivalents au voisinage de l'instabilité magnétique de l'ytterbium (*cf.* chapitre III).

La figure IV.6 montre qu'au-delà d'une certaine limite en pression, l'ytterbium devient trivalent pour la majorité des composés étudiés. Cette pression limite est d'autant plus élevée que l'ytterbium est loin de la trivalence à pression ambiante. Seul l'alliage le plus riche en Sn ( $x = 5,80$ ) conserve un ytterbium incomplètement trivalent jusqu'aux pressions les plus élevées ( $v_{\text{max}} \sim 2,98$ ). En ce qui concerne la dépendance en pression de la valence de l'ytterbium, on peut distinguer trois types de comportements (Figure IV.6). Pour les alliages les plus pauvres en Sn ( $x \leq 4,65$ ), donc ceux au sein desquels Yb est le plus proche de la trivalence ( $v \geq 2,95$ ), la valence croît lentement et continûment avec la pression appliquée. L'ytterbium y devient trivalent à des pressions inférieures à 10 GPa. Les courbes des alliages les plus riches en étain ( $x \geq 5,23$ ), donc ceux au sein desquels Yb est le moins trivalent ( $v \leq 2,80$ ) se caractérisent par l'existence d'un domaine à basse pression où la valence de l'ytterbium ne varie pas avec la pression. Ce 'plateau' est d'autant plus étendu que la teneur en Sn est élevée. Ainsi pour  $x = 5,80$ , la valence de l'ytterbium reste stable jusqu'à  $\sim 2,0$  GPa. Au-delà de ce 'plateau', la valence de l'ytterbium augmente rapidement avec la pression appliquée. Les données collectées à basse température pour les alliages de composition intermédiaire ( $4,65 < x < 5,23$ ) sont assez éparpillées et incomplètes, en particulier pour les pressions les plus basses. En revanche, pour l'alliage avec  $x = 4,95$  nous avons pu collecter les données à température ambiante sur l'ensemble de la gamme

de pression. On constate que les données haute et basse températures se superposent (Figure IV.7). On peut donc raisonnablement faire l'hypothèse que le comportement de  $x = 4,95$  à température ambiante et basse pression est représentatif de la réponse à basse température et basse pression des alliages de composition intermédiaire ( $4,65 < x < 5,23$ ), à savoir que la valence de l'ytterbium augmente fortement avec la pression appliquée et ce dès les plus basses pressions.





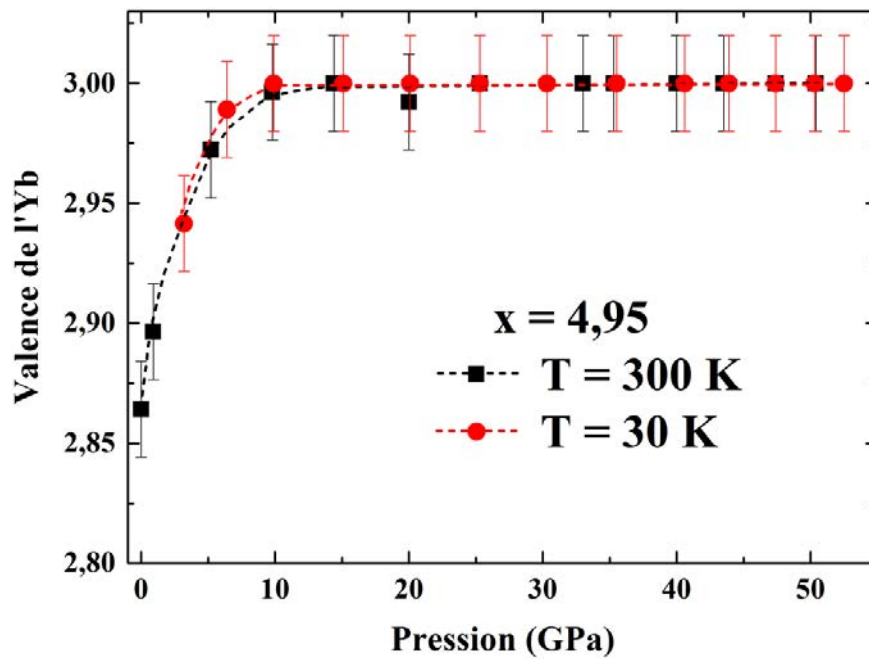


Figure IV.7 : Variation de la valence de l'ytterbium à 300 K et 30 K, sous l'effet de la pression externe, pour  $x = 4,95$ .

#### IV.3.2. Discussion

La réponse de la valence de l'ytterbium à l'augmentation de pression évolue nettement dans la série  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ . Cela s'accorde avec la grande diversité dans la forme des courbes  $v_{\text{Yb}} = f(P)$  que l'on trouve dans la littérature [5,13].

Dans le chapitre II, nous avons rappelé que l'une des hypothèses avancées dans les travaux précédents pour expliquer l'augmentation inhabituelle de la valence au refroidissement dans les alliages du milieu de série, serait la grande sensibilité de la valence à la contraction thermique des paramètres de maille. Les résultats de nos mesures XANES sous pression corroborent cette hypothèse, ce qui n'exclut pas pour autant la seconde hypothèse selon laquelle l'augmentation de la valence pourrait aussi être due à l'accroissement du champ d'échange généré par le sous-réseau de Mn. La contraction du volume de maille entre 300 K et 10 K est de l'ordre de  $\Delta V/V_0 \sim -1,2\%$  ( $V_0$  : volume à température ambiante) [6]. D'après nos données de diffraction X sous pression à température ambiante (section IV.2), il faut appliquer une pression externe d'environ  $\sim 1$  GPa pour produire une compression de volume équivalente. Comme l'indique la figure IV.6, une telle augmentation de pression ne permet pas de modifier perceptiblement la valence de l'ytterbium des composés les plus pauvres ( $x \leq 4,65$ ) et les plus riches en étain ( $x \geq 5,23$ ). En revanche, la forte sensibilité de la valence de l'ytterbium des compositions intermédiaires aux faibles pressions appliquées (Figure IV.7) pourrait expliquer l'augmentation de quelques centièmes d'unité de valence observée au refroidissement (*cf.* références [6,14] et Chapitres II et III).

Afin de déterminer dans quelle mesure l'effet de la variation de pression externe est comparable à celui de la variation de pression chimique, nous avons estimé grossièrement la variation de pression chimique  $\Delta P_{\text{chimique}}$  associée à la contraction du volume de maille  $\Delta V$  engendrée par la réduction de la teneur en étain  $-\Delta x$  dans la série  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ . Pour ce faire, nous avons utilisé les données de la figure III.7 et du tableau III.2 (*cf.* Chapitre III), donnant l'évolution du volume de maille avec  $x$ , et celles de la figure IV.2 relatives à la variation du volume de maille avec la pression appliquée. Nous choisissons comme matériau de référence, pour le volume de maille et la pression chimique, l'alliage avec  $x = 5,8$  : c'est l'alliage le plus riche en Sn pour lequel nous disposons d'un ensemble de données sous pression le plus complet. Pour chaque alliage de la série, nous calculons la contraction relative de volume  $\Delta V/V_0$  par rapport au volume  $V_0$  de l'alliage de référence  $x = 5,8$ . Puis, en utilisant les données de compressibilité de la figure IV.2 de l'alliage  $x = 5,8$ , nous estimons la variation de pression chimique  $\Delta P_{\text{chimique}}$  due à la contraction de volume  $\Delta V$  associée au changement de teneur en étain  $-\Delta x$ . Les résultats ainsi obtenus sont rassemblés dans le tableau IV.2. Sur la figure IV.8, nous avons représenté la variation de valence en fonction de  $P = P_{\text{externe}} + P_{\text{chimique}}$  pour l'ensemble des alliages étudiés. Ces courbes ont été obtenues en translatant de  $\Delta P_{\text{chimique}}$  les courbes de la figure IV.6.

$x$	$V (\text{\AA}^3)$	$-\Delta x$	$\Delta V/V_0 (\%)$	$\Delta P_{\text{chimique}} (\text{GPa})$	$\Delta P/\Delta x (\text{GPa})$
5,80	238,93(1)	0	0	0	-
5,30	233,87(1)	0,50	2,34	1,4	2,8
5,23	232,61(1)	0,57	2,64	1,6	2,8
5,15	231,30(1)	0,65	3,19	2,0	3,1
4,95	228,78(1)	0,85	4,24	2,8	3,3
4,65	225,12(1)	1,15	5,78	4,1	3,6
4,25	221,49(1)	1,55	7,30	5,6	3,6
3,80	218,50(1)	2,00	8,55	7,2	3,6

Tableau IV.2 : Estimation de la variation de pression chimique  $\Delta P_{\text{chimique}}$  associée à la contraction du volume de maille  $\Delta V$  engendrée par la réduction de la teneur en étain  $-\Delta x$  dans la série  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ .  $V_0$  est le volume de l'alliage de référence riche en Sn  $x = 5,8$ .



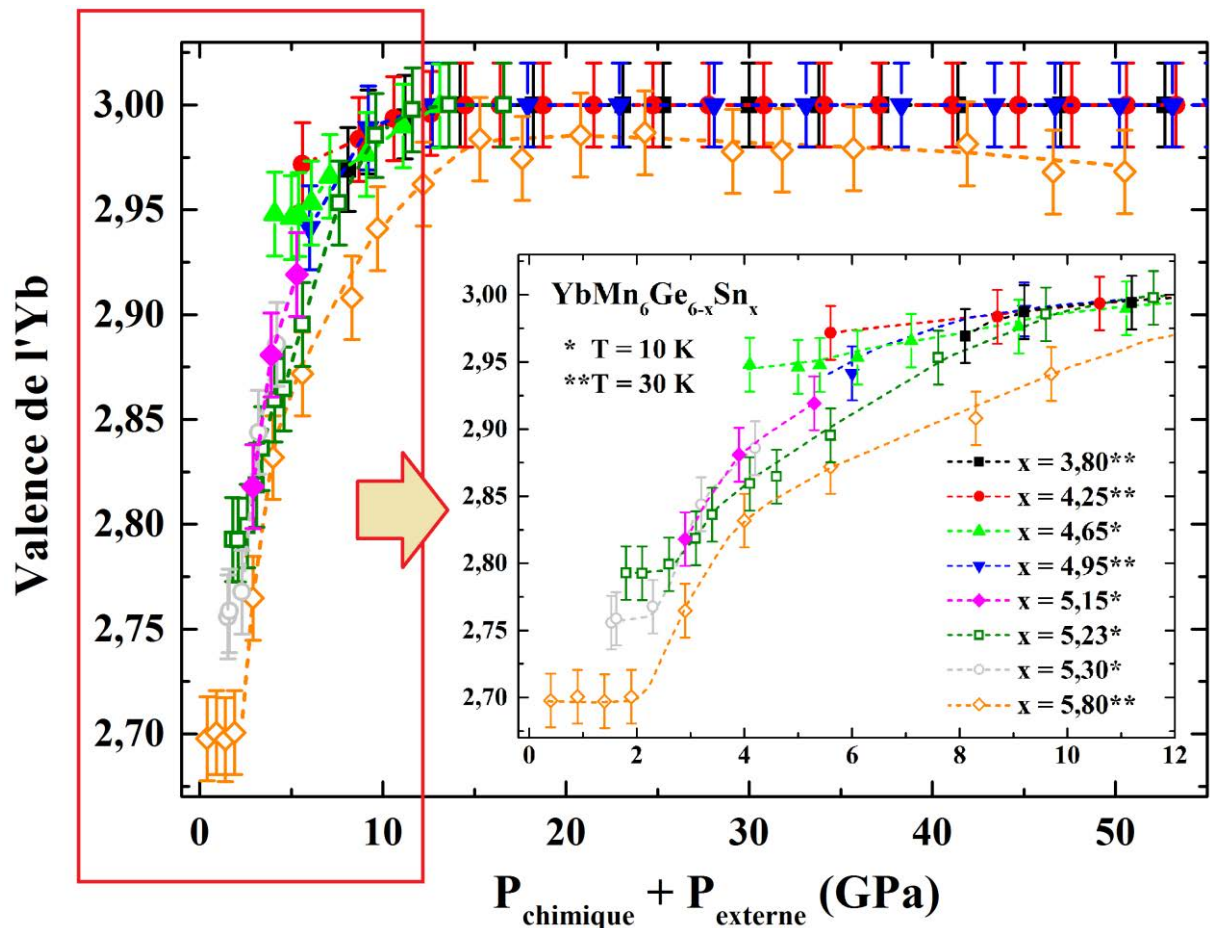


Figure IV.8 : Variation de la valence de l'ytterbium à basse température en fonction de  $P_{\text{externe}} + P_{\text{chimique}}$  dans la série  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$  (les lignes en pointillé sont de simples guides pour l'œil). L'insert se focalise sur les basses pressions.

L'ensemble des données représentées sur la figure IV.8 se retrouve plus ou moins dispersé autour d'une courbe en 'S'. Cela confirme que pression externe et pression chimique ont globalement la même influence. Les principaux écarts concernent les composés les plus riches en étain ( $x \geq 5,23$ ) :

- même à haute pression, l'Yb de l'alliage  $x = 5,80$  reste incomplètement trivalent contrairement à celui des autres composés étudiés,
- les 'plateaux' à basse pression sont loin de se superposer.

Ces écarts plus marqués pour les composés les plus riches en étain suggèrent que l'influence de la substitution chimique Ge/Sn sur la valence de l'Yb est alors assez différente de celle d'une augmentation de pression externe. Nous identifions deux causes possibles pour expliquer ces différences dans le comportement des composés les plus riches en étain : des effets de pression chimique locale et des effets électroniques liés à la dissimilitude entre les états de valence  $4s4p$

du germanium et les états de valence  $5s5p$  de l'étain moins profonds en énergie et plus diffus que les premiers. Nous avons vu au chapitre III, que le site  $2d$ , situé dans la même tranche Mn-Mn que le site Yb, se peuple d'atome d'étain entre  $x \sim 4,0$  et  $x = 6,0$ . Dans cette gamme de compositions, lorsque  $x$  diminue, les distances interatomiques au voisinage du site Yb se réduisent significativement pour de faibles modifications de la teneur en étain. Cela doit conduire à de fortes modifications de la pression chimique s'exerçant localement sur le site Yb tandis qu'une augmentation de la pression externe se répartit sur l'ensemble de la maille. Des expériences de diffraction des rayons X sur synchrotron, suffisamment précises pour autoriser l'emploi de la méthode Rietveld, seraient utiles afin de comparer l'évolution des distances interatomiques avec la pression appliquée à celle induite par la substitution chimique Ge/Sn. On note d'ailleurs que l'augmentation de pression chimique, lorsque Ge remplace Sn, s'accompagne d'une diminution du rapport  $c/a$  (cf. Chapitre III, tableau III.2) alors qu'à l'inverse l'augmentation de pression externe conduit à un accroissement de ce rapport (insert de la figure IV.2). D'autre part, même si Ge et Sn sont isovalents, le caractère moins lié des états  $5s5p$  doit influencer sur la structure électronique des alliages en modifiant les liaisons chimiques (plus métalliques avec Sn, plus covalentes avec Ge) et possiblement la densité d'états au voisinage du niveau de Fermi. Ces modifications électroniques sont évidemment absentes lorsque la pression externe est changée.

L'existence d'un 'plateau' dans l'évolution de la valence d'Yb à basse pression pour les composés les plus riches en Sn ( $x \geq 5,23$ ) suggère que, pour les composés de la série les plus riches en étain ( $x \geq 5,3$ ), la pression chimique joue un rôle mineur dans la variation de valence avec la composition et que les effets électroniques y prédominent. La figure IV.9 représente l'évolution de la valence de l'Yb du composé  $x = 5,80$  en fonction de son volume réduit  $V/V_0$ ,  $V_0$  étant le volume de maille à pression ambiante. La figure IV.9 a été construite en utilisant les données des figures IV.2 et IV.6, donc dans l'hypothèse où la dépendance en pression de la valence de l'ytterbium à température ambiante est semblable à celle mesurée à basse température. On constate que la valence de l'ytterbium est insensible à la modification de volume induite par la pression externe tant que la variation relative de volume est inférieure à  $\sim 3\%$ . D'après le tableau IV.2, une telle variation relative de volume correspond à une variation de composition  $-\Delta x \sim 0,6$ . Puisque la valence de Yb évolue régulièrement avec la composition entre  $x \sim 5,0$  et  $6,0$  alors qu'elle apparaît insensible à une variation de volume de quelques pourcents, il est nécessaire d'invoquer des effets électroniques à moins que le caractère local de la pression chimique soit particulièrement exalté.

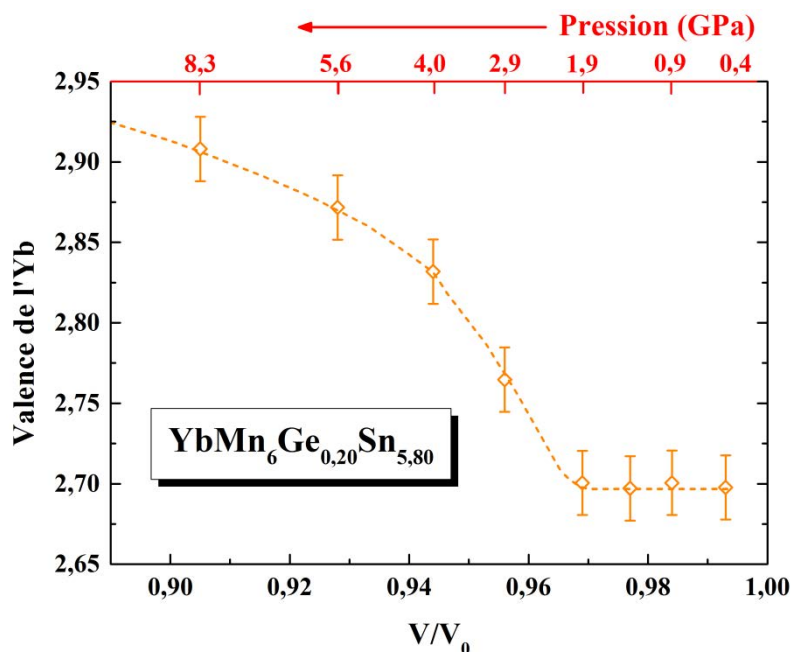


Figure IV.9 : Valence de l'ytterbium en fonction du volume réduit pour  $x = 5,80$ .

Le composé avec  $x = 5,80$ , le plus riche des alliages  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$  étudiés sous pression, se distingue des autres par le fait que la valence d'Yb sature à  $v_{\text{max}} \sim 2,98$  à haute pression. Nos données suggèrent même que la valence pourrait légèrement décroître à très haute pression ( $v \sim 2,97$  à  $P \sim 50,5$  GPa sur la figure IV.6). Cette tendance à la saturation se manifeste dès  $P \sim 15$  GPa. Même si nous ne disposons pas de données de diffraction X pour  $P > 10$  GPa, il est fort peu probable que cette tendance à la saturation soit liée à un arrêt de la contraction de la maille sous pression. Cet écart à la trivalence n'est pas un artefact dû à la méthode d'ajustement des spectres que nous avons employée. Sur la figure IV.10 sont comparés les spectres XANES de  $x = 4,95$  à  $P \sim 52,5$  GPa ( $v \sim 3,00$ ) et  $x = 5,80$  à  $P \sim 50,5$  GPa ( $v \sim 2,97$ ). On y distingue clairement le résidu de composante divalente sur le spectre du composé  $x = 5,80$ .

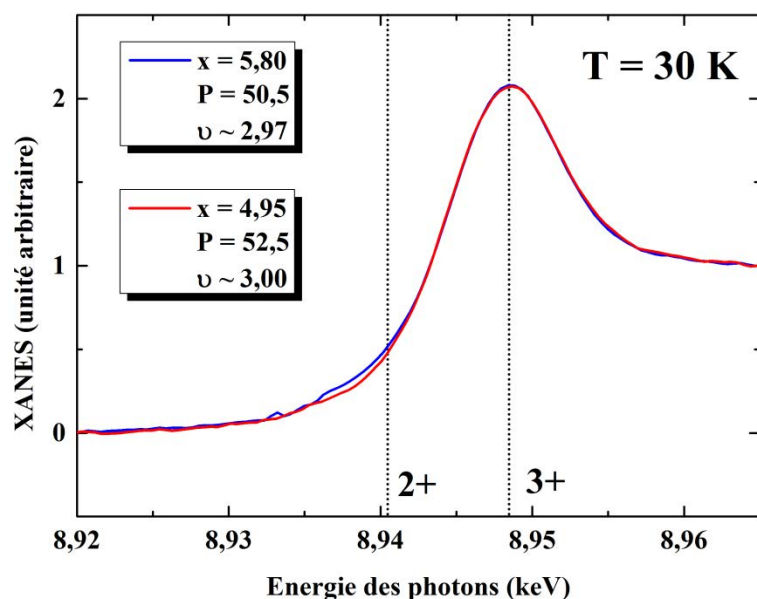


Figure IV.10 : comparaison des spectres XANES de  $x = 4,95$  à  $P \sim 52,5$  GPa ( $v \sim 3,00$ ) et  $x = 5,80$  à  $P \sim 50,5$  GPa ( $v \sim 2,97$ ).

Il existe dans la littérature quelques exemples de composés où la valence de l'ytterbium tend à saturer sous haute pression à  $\nu < 3$ . Dans  $\text{YbAl}_2$ , la valence de l'ytterbium augmente d'abord linéairement de  $\nu \sim 2,25$  à  $\nu \sim 2,85$  entre 0 GPa et 10 GPa, puis elle tend à saturer pour atteindre  $\nu \sim 2,90$  à la pression maximale étudiée de  $P \sim 38,5$  GPa [13]. Le système quasicristallin Cd-Mg-Yb présente un comportement similaire avec une augmentation significative de la valence de l'ytterbium jusqu'à  $P \sim 30$  GPa avant un plateau autour de  $\nu \sim 2,70$  jusqu'à  $P \sim 55,6$  GPa [5]. Dans ces deux composés, il a été prouvé que la saturation apparaît alors même que les distances interatomiques continuent à décroître. L'hypothèse d'un arrêt de la contraction de la maille à haute pression est donc à écarter. Les causes de cette tendance à la saturation de la valence de l'ytterbium sous haute pression ne sont pas clairement identifiées. Notons que quelques travaux prévoient une diminution de la valence de l'ytterbium sous très haute pression [12,15]. Dans la série  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ , seul le composé étudié le plus riche en Sn ( $x = 5,80$ ) présente un ytterbium incomplètement trivalent à haute pression. Il serait intéressant de vérifier si c'est également le cas dans le ternaire  $\text{YbMn}_6\text{Sn}_6$ .

## **IV.4. Effets de la pression externe sur les propriétés magnétiques de l'ytterbium**

### **IV.4.1. Introduction**

Plusieurs techniques expérimentales peuvent être employées pour évaluer l'évolution des propriétés magnétiques d'un solide soumis à une pression extérieure. Il existe par exemple un module complémentaire pour le PPMS qui permet l'étude des propriétés magnétiques macroscopiques sous pression [16]. Il est adapté pour réaliser des mesures d'aimantation en fonction de la température (entre 1,8 K et 350 K) et du champ appliqué (jusqu'à 9 T). Cependant, cet appareillage n'est pas disponible au laboratoire et la pression maximale applicable est limitée à 1,3 GPa, ce qui restreindrait le champ d'investigation.

Nous avons envisagé de suivre l'évolution de la structure magnétique sous pression en réalisant des expériences de diffraction des neutrons. Les mesures ont été effectuées à l'Institut Paul Scherrer (Villigen, Suisse), grâce à la source de neutrons par spallation SINQ, sur le diffractomètre de poudre DMC. Plusieurs inconvénients liés au dispositif expérimental ont rendu les résultats peu exploitables. Les temps de comptage sont extrêmement longs (plus de 24h pour une mesure à température et pression fixées) et aboutissent à des diffractogrammes assez bruités. De plus, la pression est limitée à 1,25 GPa à 300 K et 1,00 GPa à 1,5 K, ce qui est relativement faible pour induire des changements significatifs de la valence de l'ytterbium dans

la plupart des alliages de la série  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$  (cf. Figure IV.6). Nous avons cependant pu observer que dans cette gamme de pression, les résultats ne font apparaître aucune transition magnétique pour les deux alliages étudiés ( $x = 4,00$  et  $x = 4,45$ ). Pour  $x = 4,45$ , les structures conservent un arrangement ferromagnétique et ferrimagnétique à 300 K et 1,5 K, respectivement. Le comportement magnétique à basse température pour  $x = 4,00$  est identique à celui de  $x = 4,45$  avec une structure qui reste ferrimagnétique sous pression. A haute température par contre, c'est l'arrangement héli magnétique du sous-réseau de Mn qui est conservé. Les diffractogrammes obtenus sous pression sont assez bruités. Ils conduisent à des erreurs importantes lors des affinements, ce qui rend l'estimation de l'amplitude des moments sous pression impossible (faible rapport signal/bruit, raies de diffraction de l'environnement qui masquent les pics de diffraction de l'échantillon).

Finalement, les informations les plus intéressantes sont issues des données XMCD au seuil  $L_3$  de l'ytterbium enregistrées grâce au dispositif expérimental de la ligne ODE du synchrotron SOLEIL. La pression maximale atteignable est d'environ 50 GPa. Dans la section suivante nous analysons les résultats obtenus dans le but de mieux comprendre l'effet de la pression externe sur les propriétés magnétiques des alliages du système  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ .

#### IV.4.2. Enregistrement et traitement des données XMCD

La figure IV.11 présente les spectres XMCD normalisés, enregistrés sous pression et à basse température pour plusieurs alliages de la série  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ . Toujours par souci de clarté, seule une partie des nombreuses mesures effectuées est présentée. Afin de faciliter la lecture, le spectre est tracé en pointillé lorsque le signal XMCD à trois composantes est absent.

La colonne de gauche de la figure IV.11 (Figures IV.11.a ; IV.11.b ; IV.11.c et IV.11.d) correspond aux expériences réalisées sur les composés dans lesquels le sous-réseau d'ytterbium est ordonné magnétiquement à pression ambiante, *i.e.* pour  $x \leq 5,20$  d'après le chapitre III. Dans cette situation le signal XMCD à trois pics est donc présent dès les plus basses pressions. Dans un premier temps, lorsque la pression augmente, l'intensité du signal a tendance à croître jusqu'à atteindre un maximum. A très haute pression, pour des valeurs comprises entre  $\sim 40$  GPa et 50 GPa, on remarque une diminution marquée du signal XMCD. Dans le composé  $x = 3,80$ , le signal disparaît complètement pour  $P \sim 50,0$  GPa.

La colonne de droite (Figures IV.11.e ; IV.11.f et IV.11.g) est quant à elle réservée aux mesures sur les composés dans lesquels l'ytterbium est non magnétique à pression ambiante ( $x \geq 5,23$ ). Le signal XMCD est donc absent à pression ambiante, ainsi que pour les très basses pressions ( $< 1,0$  GPa). Il apparaît ensuite pour des pressions comprises entre  $\sim 1,0$  GPa et 4,0 GPa, et son intensité augmente progressivement avec la pression jusqu'à la saturation une

valeur maximale. Ce comportement s'explique très probablement par la stabilisation de l'ordre magnétique de l'ytterbium sous pression.

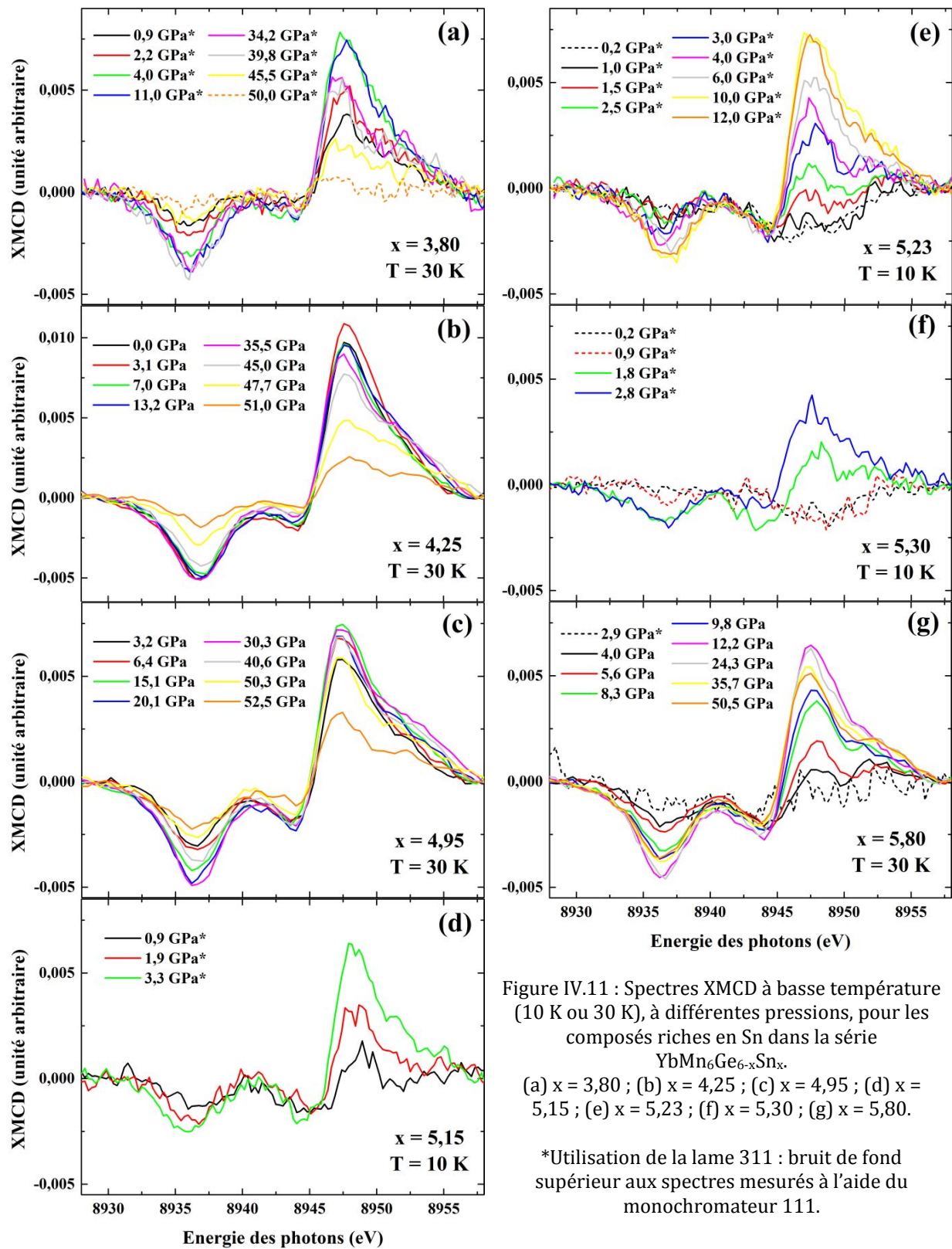


Figure IV.11 : Spectres XMCD à basse température (10 K ou 30 K), à différentes pressions, pour les composés riches en Sn dans la série  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ .  
 (a)  $x = 3,80$  ; (b)  $x = 4,25$  ; (c)  $x = 4,95$  ; (d)  $x = 5,15$  ; (e)  $x = 5,23$  ; (f)  $x = 5,30$  ; (g)  $x = 5,80$ .

\*Utilisation de la lame 311 : bruit de fond supérieur aux spectres mesurés à l'aide du monochromateur 111.



Les affinements des spectres ont permis d'extraire l'intensité des contributions dipolaire (E1) et quadrupolaire (E2) au signal XMCD. Les courbes donnant d'évolution des intensités E1 avec la pression appliquée sont représentées sur la figure IV.12. Elles mettent clairement en évidence les comportements qui viennent d'être décrits brièvement et permettent de distinguer les différences de comportements entre composés. Les courbes d'évolution des intensités E2 sont très semblables à celles de E1 et n'apportent aucune information supplémentaire dans le cadre de cette étude. Elles ne sont donc pas représentées.

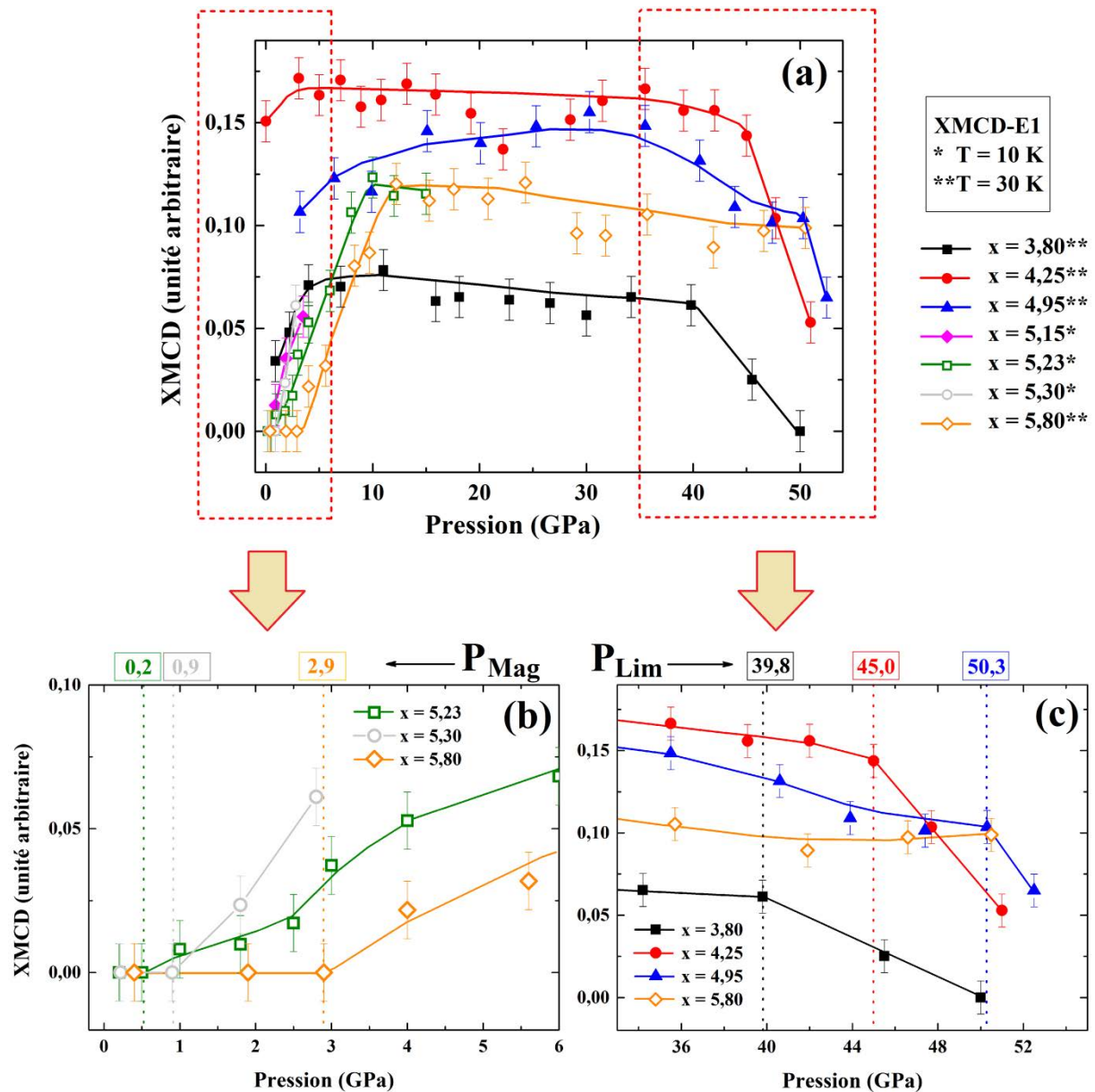


Figure IV.12 : Variation de l'intensité de la contribution E1 du signal XMCD, sous l'effet de la pression externe, dans la série  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$  (les lignes continues sont de simples guides pour l'œil)

(a) Sur tout le domaine de pression étudié.

(b) Focalisation sur les basses pressions pour les composés riches en Sn ( $x \geq 5,23$ ).

(c) Focalisation sur les hautes pressions.

### IV.4.3. Analyse des résultats

L'évolution de l'intensité du signal XMCD sous pression (Figure IV.12) apporte de nombreuses informations sur les alliages  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ .

D'une manière générale, l'augmentation de la pression externe conduit à l'augmentation de la valence de l'ytterbium ce qui favorise son caractère magnétique. Ainsi, dans les alliages où Yb est magnétique à pression ambiante ( $x \leq 5,23$ ), l'application d'une pression externe 'modérée' (< 10 GPa) conduit à une intensification du signal XMCD, donc à une augmentation du moment magnétique porté par l'ytterbium. Dans le cas des composés où Yb n'est pas magnétique à pression ambiante, l'application d'une pression externe suffisante conduit à l'apparition du signal XMCD à 3 pics caractéristique d'un ordre magnétique du sous-réseau d'ytterbium. Ce signal à 3 pics apparaît à une pression (notée  $P_{\text{Mag}}$  sur la figure IV.12.b) d'autant plus haute que l'alliage  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$  est riche en étain. La stabilisation d'un ordre magnétique du sous réseau d'ytterbium sous pression a déjà été observée dans des systèmes 'standards' à matrice non magnétique comme  $\text{YbCu}_2\text{Si}_2$  [17] ou  $\text{YbRh}_2\text{Si}_2$  [1]. Dans le système  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ , la pression externe permet donc, comme la composition chimique Ge/Sn, de s'approcher de l'instabilité magnétique de l'ytterbium. En combinant les données XANES et XMCD sous pression, il est possible de déterminer à quelle valeur de valence le caractère magnétique de l'ytterbium apparaît. La figure IV.13 présente les courbes d'évolution de la valence de l'ytterbium et de l'intensité du signal XMCD avec la pression dans le cas du composé  $x = 5,80$ . La zone grisée matérialise le domaine de pression pour lequel le magnétisme de l'ytterbium commence à se manifester. Ainsi, on constate que la transition s'effectue pour une valeur de valence comprise entre  $v \sim 2,76$  et  $v \sim 2,83$  (le pas en pression utilisé ne nous permet pas plus de précision). Ce raisonnement peut être étendu aux deux autres composés étudiés sous pression pour lesquels la pression appliquée conduit à l'apparition du magnétisme du sous-réseau d'ytterbium ( $x = 5,23$  et  $x = 5,30$ ). Les résultats sont récapitulés dans le tableau IV.3. Dans les trois cas, la valence limite d'apparition du magnétisme est proche de  $v \sim 2,80$ . Cette valeur est très proche de celle correspondant à l'instabilité magnétique dans le diagramme de phase ( $x, T$ ) à pression ambiante (*cf.* Chapitre III, Figures III.13 et III.22). Cela souligne à nouveau l'analogie entre pression chimique et pression physique. Dans les systèmes Kondo standards, le magnétisme de l'ytterbium disparaît pour des valences plus élevées, proche de  $v \sim 3$  [4,18,19]. A nouveau, ce décalage de l'instabilité magnétique de l'ytterbium vers les basses valences est probablement la conséquence de l'interaction avec le sous-réseau de Mn magnétique.

Dans le chapitre III, nous avons observé que les alliages  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$  à Yb magnétique les plus proches de l'instabilité magnétique apparaissent 'anormalement' trivalents et avec un signal XMCD exalté. Dans l'hypothèse où ces anomalies seraient liées à la proximité d'un point



critique quantique associé l'instabilité magnétique, on pourrait s'attendre à retrouver ce genre d'anomalies dans la dépendance en pression des alliages  $x = 5,23, 5,30$  et  $5,80$ . Aucun 'pic' n'est cependant observé dans l'évolution des données XANES et XMCD avec la pression (Figures IV.12 et IV.13). Toutefois, le pas en pression utilisé ( $\sim 1$  GPa) est trop important pour pouvoir les mettre en évidence. Ces anomalies concernent la gamme de compositions  $5,15 \lesssim x \lesssim 5,20$  qui correspond à une variation de pression de  $\sim 0,15$  GPa (Tableau IV.2), bien inférieure au pas de mesure utilisé. Il serait intéressant, dans la mesure du possible, de remesurer la dépendance en pression des signaux XANES et XMCD de ces composés en utilisant un pas en pression  $< 0,1$  GPa.

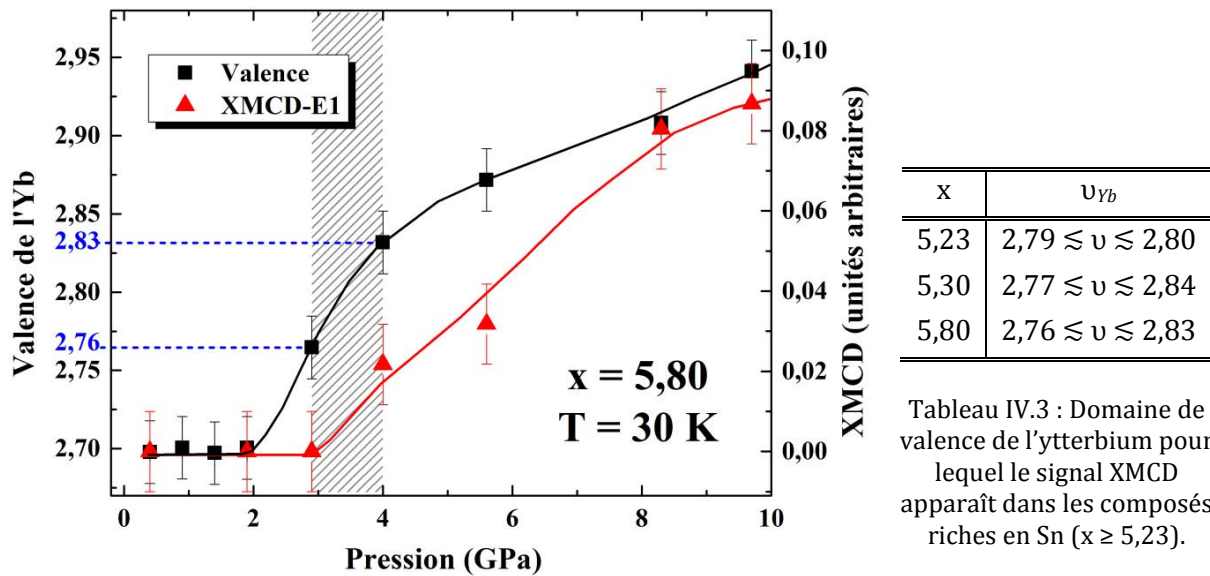


Figure IV.13 : Valence de l'ytterbium (symboles noirs, échelle de gauche) et intensité de la contribution E1 du signal XMCD (symboles rouges, échelle de droite) en fonction de la pression pour  $x = 5,80$  ( $T = 30$  K).

La zone grisée représente le domaine de pression pour lequel le signal XMCD apparaît.

Intéressons-nous maintenant à l'évolution du signal XMCD à très haute pression. Pour trois des quatre composés étudiés dans ce domaine de pression, nos mesures font apparaître une chute brutale de l'intensité du signal XMCD à partir d'une pression limite (notée  $P_{Lim}$  sur la figure IV.12.c). Dans la section précédente (IV.3), nous avons montré que l'ytterbium est trivalent (ou pratiquement) lorsque  $P \gtrsim 10$  GPa. La disparition du caractère magnétique de l'ytterbium à haute pression n'est donc pas liée à une modification de sa valence. Ce phénomène trouve probablement son origine dans la disparition du magnétisme de bande du sous-réseau de manganèse, et donc des interactions d'échange  $3d$  Mn- $5d$  Yb associées. Cela peut s'expliquer dans le cadre du modèle du magnétisme (partiellement) itinérant des éléments  $3d$  dans les solides métalliques. Un matériau métallique devient spontanément (ferro)magnétique quand le critère de Stoner  $I N(\epsilon_f) > 1$  est respecté [20].  $I$  est le paramètre de Stoner qui mesure la force des interactions d'échange et  $N(\epsilon_f)$  est la densité d'états au niveau de Fermi. En première

approximation, le paramètre  $I$  ne dépend pas du volume de la maille et le critère de Stoner est surtout gouverné par  $N(\epsilon_f)$ . Sous l'effet de la pression, les distances interatomiques Mn-Mn diminuent ce qui conduit à l'élargissement de la bande électronique  $3d$ , donc à une diminution de la densité électronique au niveau de Fermi. Ainsi, à partir d'une certaine pression, la condition pour la stabilité du ferromagnétisme n'est plus satisfaite. Un affaiblissement progressif des interactions ferromagnétiques se manifeste, en augmentant la pression, dans les métaux de transition  $3d$  comme Fe, Co et Ni [21–23]. Dans le système  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ , la disparition du magnétisme du sous-réseau de manganèse à haute pression doit conduire à la perte de l'ordre magnétique du sous-réseau Yb qui expliquerait la chute du signal XMCD observée expérimentalement (Figure IV.12.c). La valeur de  $P_{\text{Lim}}$  est d'autant plus grande que la teneur en étain est élevée, en accord avec les distances Mn-Mn plus grandes dans les composés riches en étain. Pour le composé le plus riche en Sn ( $x = 5,80$ ), la plus haute valeur de pression atteignable ( $\sim 50,5$  GPa) ne permet pas d'observer la diminution du signal. Au contraire, pour l'alliage le moins riche en Sn ( $x = 3,80$ ), l'intensité du signal XMCD chute à relativement basse pression ( $P_{\text{Lim}} \sim 39,8$  GPa) et on observe son extinction totale à très haute pression. Dans un futur proche, il serait intéressant de sonder les états du Mn pour vérifier que la chute du signal XMCD au seuil  $L_3$  de l'ytterbium à haute pression est effectivement due à la disparition du magnétisme du sous-réseau de Mn. La bande  $3d$ , responsable du magnétisme des métaux de transition, peut être sondée directement en travaillant aux seuils L. Cependant, ceci est inenvisageable sous pression, étant donné que les diamants de la cellule de pression sont opaques à ces énergies (Mn- $L_3 \sim 640$  eV). Il faudra donc impérativement travailler au seuil K du manganèse, pour lequel le signal XMCD est proportionnel à la polarisation en spin de la bande de conduction  $4p$  [24]. Celle-ci est fortement influencée par le moment magnétique  $3d$  et, malgré une interprétation non triviale, le signal XMCD au seuil K peut être utilisé pour évaluer les variations du moment magnétique sous pression.

## IV.5. Bilan et perspectives

Dans ce chapitre, nous avons examiné l'influence de la pression externe sur l'état de valence et le magnétisme de l'ytterbium dans les alliages  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ . Il ressort que l'augmentation de la pression appliquée a globalement le même effet que l'augmentation de la pression chimique résultant de la substitution de Sn par Ge, au moins pour les alliages pas trop riches en étain ( $x \lesssim 5,3$ ). L'augmentation de pression tend à favoriser la trivalence de l'ytterbium. Plus l'ytterbium s'écarte de la trivalence, plus les composés sont compressibles en raison de la transition  $4f^{14}(spd)^2 \rightarrow 4f^{13}(spd)^3$  induite par l'augmentation de pression. La valence de l'ytterbium des

alliages avec  $x \sim 5$  est plus sensible à la variation de pression, ce qui pourrait expliquer, au moins en partie, l'augmentation inhabituelle de la valence au refroidissement déjà signalée dans les travaux précédents. Dans les composés les plus riches en Sn ( $x \gtrsim 5,3$ ), la valence de l'Yb n'est pas (ou très peu) sensible à l'application d'une faible pression externe. Cela suggère que les différences entre les couches de valence de Ge et Sn prédomineraient dans l'évolution de la valence avec la teneur en étain au sein des alliages  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$  à  $x$  élevé.

L'application d'une pression externe pas trop élevée ( $\lesssim 30$  GPa) favorise le magnétisme de l'ytterbium. Dans le cas des composés où Yb est magnétique à pression ambiante, le signal XMCD s'intensifie indiquant que le moment magnétique de l'Yb augmente. L'augmentation de pression permet de stabiliser le magnétisme de l'Yb dans les composés où il est non magnétique à pression ambiante. Nous avons montré que sous pression, comme à pression ambiante (*cf.* Chapitre III) l'instabilité magnétique de l'ytterbium se produit pour  $\nu \sim 2,80$ . La stabilisation du magnétisme de l'Yb sous pression est un comportement bien connu dans les systèmes Kondo classiques (*i.e.* ceux à matrice non magnétique). Dans ces derniers, l'instabilité magnétique concerne des atomes d'ytterbium pratiquement trivalents. Dans la série  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ , la valence à l'instabilité magnétique est nettement plus basse (l'hybridation  $4f$  nettement plus forte), très probablement en raison des interactions avec le sous-réseau magnétique de Mn. A haute pression, la chute du signal XMCD au seuil  $L_3$  d'Yb a été associée à la disparition du magnétisme du Mn causée par la contraction des distances Mn-Mn. Tout au long de ce chapitre, nous avons indiqué quelques-unes des expériences sous pression qu'il serait bon de mener pour poursuivre l'étude. Cela comprend, sans se vouloir exhaustif, des mesures complémentaires à basse pression au seuil  $L_3$  de l'ytterbium, des expériences au seuil K du Mn ou encore l'acquisition de données de diffraction X permettant des affinements de type Rietveld.

## IV.6. Références bibliographiques

- [1] J. Plessel, M. Abd-Elmeguid, J. Sanchez, G. Knebel, C. Geibel, O. Trovarelli, F. Steglich, Phys. Rev. B 67 (2003) 180403.
- [2] G.N. Chesnut, Y.K. Vohra, Phys. Rev. Lett. 82 (1999) 1712.
- [3] H. Winkelmann, M.M. Abd-Elmeguid, H. Micklitz, J.P. Sanchez, P. Vulliet, K. Alami-Yadri, D. Jaccard, Phys. Rev. B 60 (1999) 3324.
- [4] C. Klingner, C. Krellner, M. Brando, D. V. Vyalikh, K. Kummer, S. Danzenbacher, S.L. Molodtsov, C. Laubschat, T. Kinoshita, Y. Kato, T. Muro, C. Geibel, F. Steglich, Phys. Rev. B 83 (2011) 144405.
- [5] T. Watanuki, D. Kawana, A. MacHida, A. Tsai, Phys. Rev. B 84 (2011) 054207.
- [6] T. Mazet, D. Malterre, M. François, L. Eichenberger, M. Gioni, C. Dallera, G. Monaco, Phys. Rev. B 92 (2015) 075105.
- [7] F. Birch, Phys. Rev. 71 (1947) 809.
- [8] T. Mazet, J. Tobola, G. Venturini, B. Malaman, Phys. Rev. B 65 (2002) 104406.
- [9] T. Mazet, J. Tobola, B. Malaman, Eur. Phys. J. B 34 (2003) 131.
- [10] K. Takemura, K. Syassen, J. Phys. F Met. Phys. 15 (1985) 543.
- [11] L.L. Hirst, J. Phys. Chem. Solids 35 (1974) 1285.
- [12] J.F. Herbst, J.W. Wilkins, Phys. Rev. B 29 (1984) 5992.
- [13] C. Dallera, E. Annese, J.P. Rueff, A. Palenzona, G. Vankó, L. Braicovich, A. Shukla, M. Gioni, Phys. Rev. B 68 (2003) 245114.
- [14] T. Mazet, D. Malterre, M. François, C. Dallera, M. Gioni, G. Monaco, Phys. Rev. Lett. 111 (2013) 096402.
- [15] A.V. Goltsev, M.M. Abd-Elmeguid, J. Phys. Condens. Matter 17 (2005) S813.
- [16] <http://www.qdusa.com/products/ppms.html>
- [17] A. Fernandez-Pañella, D. Braithwaite, B. Salce, G. Lapertot, J. Flouquet, Phys. Rev. B 84 (2011) 134416.
- [18] F. Oster, B. Politt, E. Braun, H. Schmidt, J. Langen, N. Lossau, J. Magn. Mater. 63 & 64 (1987) 629.
- [19] G. V. Eynatten, C.F. Wang, N.S. Dixon, L.S. Fritz, S.S. Hanna, Zeitschrift Für Phys. B Condens. Matter 51 (1983) 37.
- [20] E.C. Stoner, Proc. R. Soc. London, Ser. A 165 (1938) 372.
- [21] V. Iota, J.H.P. Klepeis, C.S. Yoo, J. Lang, D. Haskel, G. Srajer, Appl. Phys. Lett. 90 (2007) 042505.
- [22] A. Martínez, J.J. Romero, F. Bartolomé, L.M. García, F. Baudelet, A. Hernando, Appl. Phys. Lett. 101 (2012) 022412.
- [23] R. Torchio, A. Monza, F. Baudelet, S. Pascarelli, O. Mathon, E. Pugh, D. Antonangeli, J.P. Itié, Phys. Rev. B 84 (2011) 060403.
- [24] S. Stähler, G. Schütz, H. Ebert, Phys. Rev. B 47 (1993) 818.

# Chapitre V

## Influence des substitutions chimiques : étude des composés $\text{YbMn}_6(\text{Ge},\text{Sn},\text{Ga})_6$ et $\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Mn}_6\text{Sn}_6$

### V.1. Introduction

Les chapitres précédents ont permis de mettre en évidence les propriétés physiques rares et parfois étonnantes de l'ytterbium dans la série  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ . Le chapitre III a grandement contribué à compléter l'étude de l'influence de la pression chimique sur le comportement du sous-réseau d'ytterbium. Le chapitre IV a montré l'influence de la pression physique sur ces propriétés. Les effets liés à la pression chimique, d'une part, et à la pression externe, d'autre part, ne sont pas strictement identiques, en particulier dans les composés les plus riches en Sn. Toutefois, dans les deux cas, l'augmentation de la pression (chimique ou physique) conduit à l'accroissement de la valence de l'ytterbium et favorise son caractère magnétique. La variation de ce paramètre externe permet de s'approcher de ce qui est probablement un point critique quantique associé à l'instabilité magnétique de l'ytterbium, ce qui renforce l'intérêt de l'étude de cette famille de matériaux.

Dans la solution solide  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ , la substitution du Ge par Sn n'entraîne pas de modification directe de la concentration en électrons de valence (CEV) puisque ces deux éléments sont tétravalents. Seules les variations de valence de l'ytterbium qui en découlent entraînent une légère évolution de la CEV qui se répercute sur le magnétisme du sous-réseau de Mn. Dans les composés de type  $\text{RMn}_6\text{X}_6$  et  $\text{RMn}_6\text{X}_{6-x}\text{X}'_x$  (R = alcalins, alcalino-terreux, lanthanides ou métaux de transition du début de série ; X = Ge ou Sn ; X' = Ga ou In), les nombreux travaux antérieurs [1–3] ont clairement montré que le ferromagnétisme du sous-réseau de Mn est favorisé par les basses CEV (*i.e.* lorsque R est un métal monovalent ou divalent et/ou lorsque la teneur en métalloïde trivalent X' = Ga ou In est suffisante) alors que l'hélimagnétisme ou l'antiferromagnétisme sont stabilisés pour les CEV plus élevées (lorsque R est un métal trivalent ou tétravalent et que la concentration en élément X' n'est pas trop importante). Cette dépendance du magnétisme du sous-réseau de Mn vis-à-vis de la CEV se manifeste au sein de la

série  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$  : dans les alliages riches en Ge l'ytterbium est trivalent et le sous-réseau de Mn est antiferromagnétique. Au fur et à mesure que la concentration en Sn augmente, la valence de l'ytterbium diminue alors qu'apparaît puis s'étend l'ordre ferromagnétique du Mn immédiatement en dessous de sa température d'ordre. Pour des valences suffisamment basses de l'ytterbium (*i.e.* pour des teneurs en Sn suffisamment élevées), le sous-réseau de Mn est ferromagnétique sur l'ensemble du domaine ordonné.

Compte tenu, d'une part, de la corrélation entre CEV et comportement magnétique du sous-réseau de Mn et, d'autre part, du caractère *a priori* déterminant de l'interaction magnétique Mn-Yb sur les propriétés du sous-réseau d'Yb, il nous est apparu intéressant d'étudier l'influence d'une modification de la CEV, en réalisant des substitutions chimiques partielles soit des métalloïdes Ge ou Sn [cas des alliages  $\text{YbMn}_6(\text{Ge},\text{Sn},\text{Ga})_6$ ], soit de l'ytterbium (cas des alliages  $\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Mn}_6\text{Sn}_6$ ).

## V.2. Etude des nouveaux composés $\text{YbMn}_6(\text{Ge},\text{Sn},\text{Ga})_6$

### V.2.1. Présentation

Dans la première partie de ce chapitre, nous examinons l'influence de la substitution chimique partielle de Ge ou Sn par Ga sur des alliages de la série  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ . Le remplacement d'une fraction des atomes d'étain ou de germanium par du gallium peut altérer les propriétés physiques des alliages par le biais de deux mécanismes :

- la modification de la pression chimique étant donné les différences entre les rayons atomiques de chacun des atomes ( $r_{\text{Sn}} = 1,54 \text{ \AA}$  ;  $r_{\text{Ga}} = 1,41 \text{ \AA}$  ;  $r_{\text{Ge}} = 1,37 \text{ \AA}$ ) [4],
- la variation de la CEV, puisqu'un atome tétravalent (Ge ou Sn) est remplacé par un atome trivalent (Ga).

Nous avons vu dans les chapitres précédents (Chapitres III et IV) qu'une augmentation de la pression, chimique ou externe, entraîne une augmentation de la valence de l'ytterbium (*i.e.* une réduction de l'hybridation 4*f*-électrons de conduction). Celle-ci s'accompagne d'une modification de la température d'ordre du sous-réseau d'ytterbium et d'une augmentation du moment magnétique porté par cet élément, son amplitude restant inférieure à celle de l'ion libre même dans les alliages où l'ytterbium apparaît trivalent.

Par ailleurs, de nombreuses études antérieures [2,5-7] menées sur les composés  $\text{RMn}_6\text{X}_6$ - $\text{xGa}_x$  impliquant une terre-rare R trivalente ont clairement montré l'impact de la substitution de

X = Ge ou Sn par X' = Ga sur les propriétés magnétiques des sous-réseaux Mn et R. La substitution par le gallium favorise la stabilisation du ferromagnétisme du sous-réseau de Mn, alors que les ternaires  $\text{RMn}_6\text{X}_6$  sont initialement héli- ou antiferromagnétiques. Ainsi, pour des teneurs suffisamment élevées en Ga, le sous-réseau de Mn est ferromagnétique sur l'ensemble du domaine ordonné. Cela résulte de la sensibilité des interactions d'échange interplanaires Mn-Mn à la CEV au sein de ces systèmes [2,8]. En outre, dans les composés impliquant une terre-rare R magnétique, la substitution de Sn ou Ge (tétravalents) par Ga (trivalents) modifie les paramètres de champ cristallin agissant sur le site R, ce qui peut conduire à une évolution de l'anisotropie magnétocristalline du matériau [5,6].

Afin d'apprécier l'influence de la substitution par le gallium, nous avons choisi de partir de trois alliages  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$  représentatifs ( $x = 3,8 ; 4,2$  et  $4,95$ ), où l'ytterbium est de valence intermédiaire, et présente des caractéristiques physiques différentes en ce qui concerne la valence d'Yb, sa température d'ordre et son moment magnétique, ainsi que l'évolution thermique de l'arrangement magnétique du sous-réseau de Mn (*cf.* Chapitre III, Figure III.13). Pour chacune de ces trois compositions de départ, le gallium est employé comme substituant partiel soit de l'étain soit du germanium.

### V.2.2. Synthèse et cristallographie des composés $\text{YbMn}_6(\text{Ge,Sn,Ga})_6$

Dans un premier temps, les composés ont été synthétisés en suivant le protocole A (*cf.* Chapitre I) pour vérifier leur stabilité. Puis, une fois l'existence des différentes phases confirmées, nous avons amélioré la pureté des échantillons en utilisant des creusets scellés en molybdène (protocole B). Les alliages issus des compositions de départ  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{2,2}\text{Sn}_{3,8}$  et  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,8}\text{Sn}_{4,2}$  ont été recuits à une température de  $700^\circ\text{C}$ , tandis que ceux issus de la composition de départ  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,05}\text{Sn}_{4,95}$  ont été recuits à une température de  $725^\circ\text{C}$ . Cette dernière a été choisie afin d'éviter la démixtion telle qu'observée dans le système  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$  lorsque la température de recuit est inférieure à  $700^\circ\text{C}$  (*cf.* Chapitre III).

Nos investigations ont permis de stabiliser des nouveaux composés de formule générale  $\text{YbMn}_6(\text{Ge,Sn,Ga})_6$ . Par la suite, pour faciliter la lecture, nous utiliserons la variable 'x' pour indiquer la concentration en Ga lorsque celui-ci remplace le germanium et la variable 'y' lorsque Ga remplace partiellement Sn. Nous avons donc étudiés six types d'alliages :  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{2,2-x}\text{Sn}_{3,8}\text{Ga}_x$  ;  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{2,2}\text{Sn}_{3,8-y}\text{Ga}_y$  ;  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,8-x}\text{Sn}_{4,2}\text{Ga}_x$  ;  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,8}\text{Sn}_{4,2-y}\text{Ga}_y$  ;  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,05-x}\text{Sn}_{4,95}\text{Ga}_x$  et  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,05}\text{Sn}_{4,95-y}\text{Ga}_y$ . Pour chaque type d'alliage, nous avons visé deux niveaux de concentration en Ga, à savoir  $x, y = 0,5$  et  $1,0$ . L'étude a donc porté sur douze alliages  $\text{YbMn}_6(\text{Ge,Sn,Ga})_6$  différents. La composition précise des alliages a été vérifiée par des mesures de microsonde électronique. Elle dévie parfois quelque peu des compositions visées ( $x, y = 0,5$  et

1,0). Pour une question de clarté nous utiliserons donc par la suite les compositions réelles répertoriées dans le tableau V.1.

Composition	$x_{\text{Ga}}$ ou $y_{\text{Ga}}$	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$c/a$	$R_{\text{Bragg}}$ ; $R_{\text{wp}}$ ; $R_e$ (%)
YbMn <sub>6</sub> Ge <sub>2,2</sub> Sn <sub>3,8</sub>	$x, y = 0$	5,384(1)	8,661(1)	217,4(1)	1,609	5,8 ; 8,6 ; 6,2
YbMn <sub>6</sub> Ge <sub>1,8</sub> Sn <sub>3,9</sub> Ga <sub>0,3</sub>	$x = 0,3$	5,388(1)	8,681(1)	218,3(1)	1,611	6,6 ; 5,4 ; 3,2
YbMn <sub>6</sub> Ge <sub>1,5</sub> Sn <sub>3,8</sub> Ga <sub>0,7</sub>	$x = 0,7$	5,390(1)	8,700(1)	218,9(1)	1,614	7,3 ; 5,8 ; 3,4
YbMn <sub>6</sub> Ge <sub>2,2</sub> Sn <sub>3,5</sub> Ga <sub>0,3</sub>	$y = 0,3$	5,366(1)	8,629(1)	215,1(1)	1,608	8,2 ; 6,3 ; 3,2
YbMn <sub>6</sub> Ge <sub>2,3</sub> Sn <sub>3,0</sub> Ga <sub>0,7</sub>	$y = 0,7$	5,346(1)	8,593(1)	212,7(1)	1,607	8,1 ; 5,4 ; 3,2
YbMn <sub>6</sub> Ge <sub>1,8</sub> Sn <sub>4,2</sub>	$x, y = 0$	5,411(1)	8,729(1)	221,3(1)	1,613	9,0 ; 13,0 ; 5,6
YbMn <sub>6</sub> Ge <sub>1,4</sub> Sn <sub>4,2</sub> Ga <sub>0,4</sub>	$x = 0,4$	5,424(1)	8,771(1)	223,5(1)	1,617	7,9 ; 3,9 ; 0,9
YbMn <sub>6</sub> Ge <sub>0,9</sub> Sn <sub>4,2</sub> Ga <sub>0,9</sub>	$x = 0,9$	5,435(1)	8,813(1)	225,5(1)	1,622	4,9 ; 2,7 ; 0,9
YbMn <sub>6</sub> Ge <sub>1,8</sub> Sn <sub>3,7</sub> Ga <sub>0,5</sub>	$y = 0,5$	5,389(1)	8,690(1)	218,6(1)	1,613	5,7 ; 3,7 ; 0,9
YbMn <sub>6</sub> Ge <sub>1,8</sub> Sn <sub>3,2</sub> Ga <sub>1,0</sub>	$y = 1,0$	5,374(1)	8,665(1)	216,7(1)	1,612	5,4 ; 3,3 ; 0,9
YbMn <sub>6</sub> Ge <sub>1,05</sub> Sn <sub>4,95</sub>	$x, y = 0$	5,465(1)	8,845(1)	228,8(1)	1,618	6,3 ; 4,1 ; 2,3
YbMn <sub>6</sub> Ge <sub>0,5</sub> Sn <sub>5,0</sub> Ga <sub>0,5</sub>	$x = 0,5$	5,490(1)	8,910(1)	232,6(1)	1,623	6,3 ; 4,8 ; 2,8
YbMn <sub>6</sub> Sn <sub>5,2</sub> Ga <sub>0,8</sub>	$x = 0,8$	5,512(1)	8,982(1)	236,3(1)	1,630	9,1 ; 7,9 ; 2,8
YbMn <sub>6</sub> Ge <sub>1,1</sub> Sn <sub>4,5</sub> Ga <sub>0,4</sub>	$y = 0,4$	5,428(1)	8,784(1)	224,1(1)	1,618	9,3 ; 5,3 ; 2,8
YbMn <sub>6</sub> Ge <sub>1,0</sub> Sn <sub>4,0</sub> Ga <sub>1,0</sub>	$y = 1,0$	5,410(1)	8,756(1)	221,9(1)	1,618	7,6 ; 5,1 ; 2,7

Tableau V.1 : Caractéristiques cristallographiques des composés YbMn<sub>6</sub>(Ge,Sn,Ga)<sub>6</sub>. Les données concernant les composés non substitués YbMn<sub>6</sub>Ge<sub>2,2</sub>Sn<sub>3,8</sub> et YbMn<sub>6</sub>Ge<sub>1,8</sub>Sn<sub>4,2</sub> sont issues de [9].

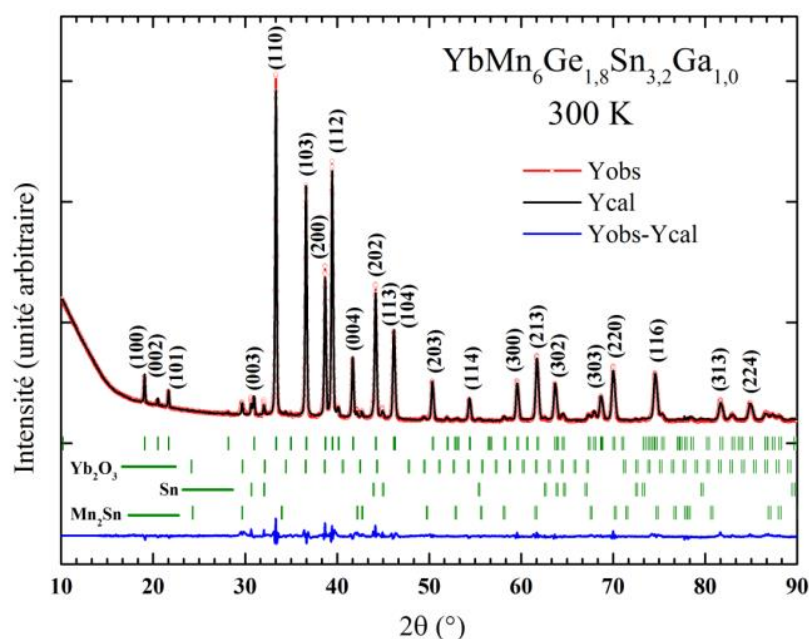


Figure V.1 : Diffractogramme de rayons X du composé YbMn<sub>6</sub>Ge<sub>1,8</sub>Sn<sub>3,2</sub>Ga<sub>1,0</sub>.



Les affinements Rietveld réalisés sur les données de diffraction des rayons X (Figure V.1) indiquent que tous les nouveaux composés  $\text{YbMn}_6(\text{Ge},\text{Sn},\text{Ga})_6$  sont isotypes de  $\text{HfFe}_6\text{Ge}_6$  à l'exception de  $\text{YbMn}_6\text{Sn}_{5,2}\text{Ga}_{0,8}$  qui cristallise dans la structure  $\text{SmMn}_6\text{Sn}_6$  partiellement désordonnée comme le ternaire  $\text{YbMn}_6\text{Sn}_6$  [10]. De faibles quantités des impuretés  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ,  $\beta\text{-Sn}$  et  $\text{Mn}_{2-x}\text{Sn}$  sont détectées par diffraction des rayons X, mais elles ne représentent pas plus que quelques pourcents massiques de l'échantillon.

Les paramètres de maille issus des affinements ( $a$ ,  $c$ ,  $V$  et rapport  $c/a$ ) sont donnés dans le tableau V.I. L'évolution de ces paramètres avec la teneur en gallium est représentée sur la figure V.2.

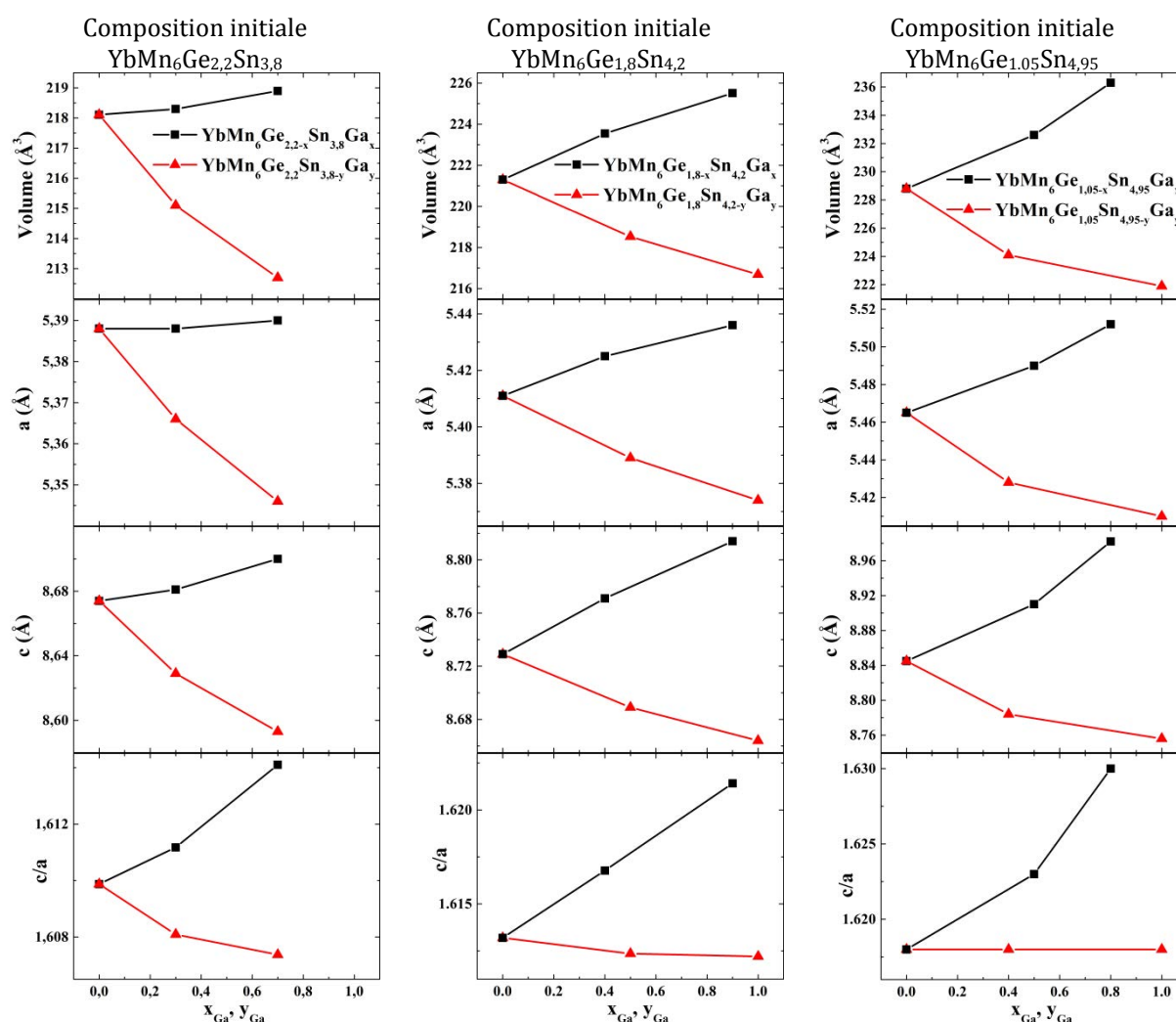


Figure V.2 : Evolution du volume de maille, des paramètres de maille et du rapport  $c/a$  en fonction de la concentration en Ga, lorsque celui-ci remplace Ge ( $x_{\text{Ga}}$  en noir) ou Sn ( $y_{\text{Ga}}$  en rouge) dans les trois compositions initiales  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{2,2}\text{Sn}_{3,8}$ ,  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,8}\text{Sn}_{4,2}$  et  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,05}\text{Sn}_{4,95}$ . Les données concernant les composés non substitués  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{2,2}\text{Sn}_{3,8}$  et  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,8}\text{Sn}_{4,2}$  sont issues de [9].

Comme attendu en raison des rayons atomiques des éléments mis en jeu, la substitution de Sn par Ga engendre une contraction de la maille alors que la substitution de Ge par Ga conduit à une dilatation de la maille de moindre ampleur. Dans le cas des alliages où Sn est substitué par Ga, la contraction de la maille est pratiquement isotrope (le rapport  $c/a$  reste à peu près constant), alors que lorsque Ga remplace Ge, la dilatation est plus marquée le long de l'axe sénnaire (le rapport  $c/a$  croît avec  $x$ ).

Les travaux précédents ont clairement montré que dans les composés  $\text{RMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$  et  $\text{RMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{Ga}_x$ , les atomes de gallium ont tendance à occuper préférentiellement les sites  $2c$  et  $2d$ , respectivement [2,5,6]. Cette distribution préférentielle des atomes de Ga résulte très probablement d'effets stériques. Dans les alliages  $\text{RMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$  le gallium, plus volumineux que Ge, occupe le site d'accueil le plus spacieux ( $2c$ ), alors que dans les alliages  $\text{RMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{Ga}_x$  le gallium, moins volumineux que Sn, se localise préférentiellement dans le site le plus étroit ( $2d$ ). Au sein des alliages  $\text{YbMn}_6(\text{Ge},\text{Sn},\text{Ga})_6$  étudiés ici, la diffraction des rayons X ne permet pas de distinguer les éléments Ga et Ge étant donné que leurs numéros atomiques sont très proches ( $Z = 31$  pour Ga et  $Z = 32$  pour Ge). Les affinements Rietveld des données de diffraction X ne permettent donc que d'obtenir la répartition des atomes Sn et celle du couple Ge/Ga sur les trois sites d'accueil des métalloïdes. L'évolution du taux d'occupation de l'étain sur les trois sites cristallographiques en fonction de la teneur en Ga est représentée sur la figure V.3 pour les six types d'alliages étudiés. Le composé  $\text{YbMn}_6\text{Sn}_{5,2}\text{Ga}_{0,8}$  n'est pas pris en compte car il cristallise dans la structure type  $\text{SmMn}_6\text{Sn}_6$  qui recèle quatre sites d'accueils pour les métalloïdes.

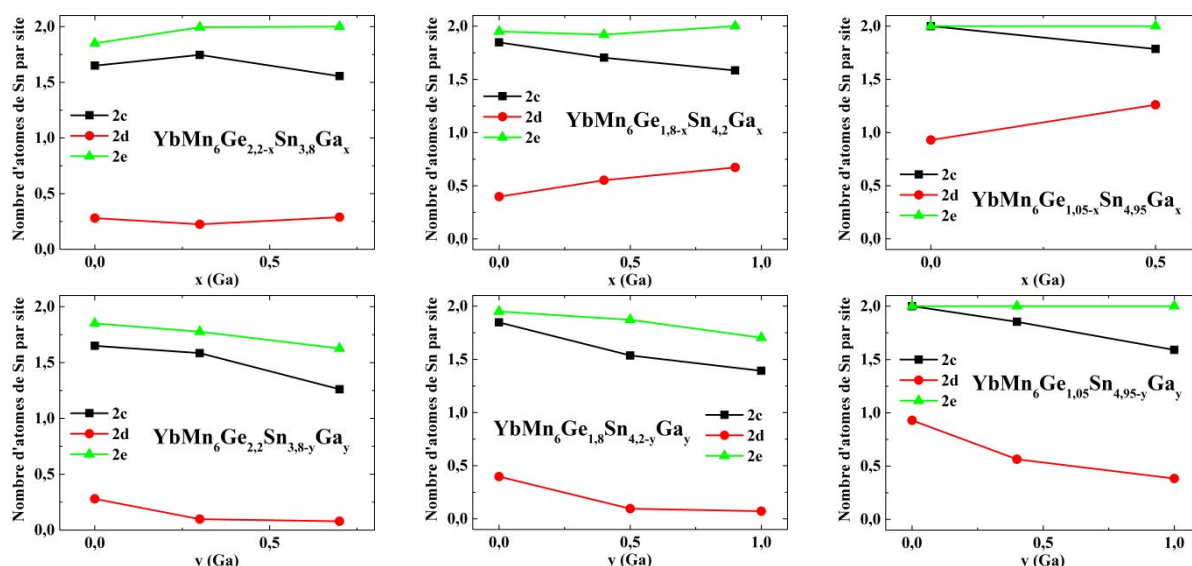


Figure V.3 : Taux d'occupation des trois sites cristallographiques du métalloïde par les atomes de Sn en fonction de la concentration en Ga. Pour  $x$  et  $y = 0$ , les données proviennent de la référence [9].

Sur la partie supérieure de la figure V.3, on constate que lorsque Ga remplace Ge, le site  $2e$  reste pratiquement exclusivement occupé par Sn alors que le taux d'étain sur le site  $2d$  augmente au détriment du site  $2c$  où la teneur en étain diminue. Ceci suggère fortement que, dans ces composés, les atomes de Ga se localisent préférentiellement sur le site  $2c$ , comme observé dans les alliages  $\text{RMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$  [2,5]. Notons que la légère anomalie dans l'évolution des taux d'occupation pour la série  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{2,2-x}\text{Sn}_{3,8}\text{Ga}_x$  au niveau de  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,8}\text{Sn}_{3,9}\text{Ga}_{0,3}$ , est probablement due au fait que la concentration en Sn dans cet alliage est légèrement supérieure à celle visée (3,9 au lieu de 3,8) mais atteinte en revanche pour les deux autres représentants de la série.

Pour les alliages où Ga remplace Sn (partie inférieure de la figure V.3), il est plus difficile de conclure quant à la répartition des atomes de gallium sur les trois sites. En effet, la substitution de Sn par Ga conduit à la réduction du taux d'étain des trois sites cristallographiques, en particulier pour les sites  $2c$  et  $2d$ . La répartition des atomes d'étain est dans ces nouveaux alliages est très proche de celle obtenue dans les alliages  $\text{YbMn}_6(\text{Ge},\text{Sn})_6$  ayant une concentration en étain similaire [9].

### V.2.3. Propriétés magnétiques des composés $\text{YbMn}_6(\text{Ge},\text{Sn},\text{Ga})_6$

#### V.2.3.a. Propriétés thermomagnétiques

Les courbes thermomagnétiques des nouveaux alliages  $\text{YbMn}_6(\text{Ge},\text{Sn},\text{Ga})_6$  sont représentées sur la figure V.4 en compagnie de celles des composés parents  $\text{YbMn}_6(\text{Ge},\text{Sn})_6$  (*cf.* Chapitres II et III). Elles ont été obtenues en mesurant l'aimantation en température décroissante sous un champ appliqué de 0,05 T.

A l'exception de  $\text{YbMn}_6\text{Sn}_{5,2}\text{Ga}_{0,8}$ , tous les nouveaux composés  $\text{YbMn}_6(\text{Ge},\text{Sn},\text{Ga})_6$  se comportent de manière comparable et présentent des courbes thermomagnétiques semblables à celle du composé non substitué  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,05}\text{Sn}_{4,95}$ . Ces matériaux ne subissent que deux transitions magnétiques. Ils s'ordonnent ferromagnétiquement à la température ambiante ou légèrement au-dessus. Il est fort probable que cette mise en ordre n'implique que le sous-réseau de Mn. La seconde transition, qui a l'allure d'une réorientation de spins, se produit à plus basse température ( $50 \text{ K} < T_{\text{Yb}} < 200 \text{ K}$ ). Elle est très certainement liée à la mise en ordre magnétique du sous-réseau d'ytterbium. Les matériaux adoptent alors probablement un arrangement de type ferrimagnétique. On constate donc que, comme attendu, la substitution par le gallium favorise le ferromagnétisme du sous-réseau de Mn : les états de basse aimantation (hélimagnétique ou spirale inclinée), stables aux températures intermédiaires pour les composés non substitués  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{2,2}\text{Sn}_{3,8}$  et  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,8}\text{Sn}_{4,2}$ , ont disparu. Dans les alliages

$\text{RMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$  et  $\text{RMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{Ga}_x$  à terre-rare trivalente, il a été observé que le sous-réseau de Mn devient complètement ferromagnétique au-delà de  $x \sim 0,8$  [11] et  $\sim 0,3$  [7] respectivement.

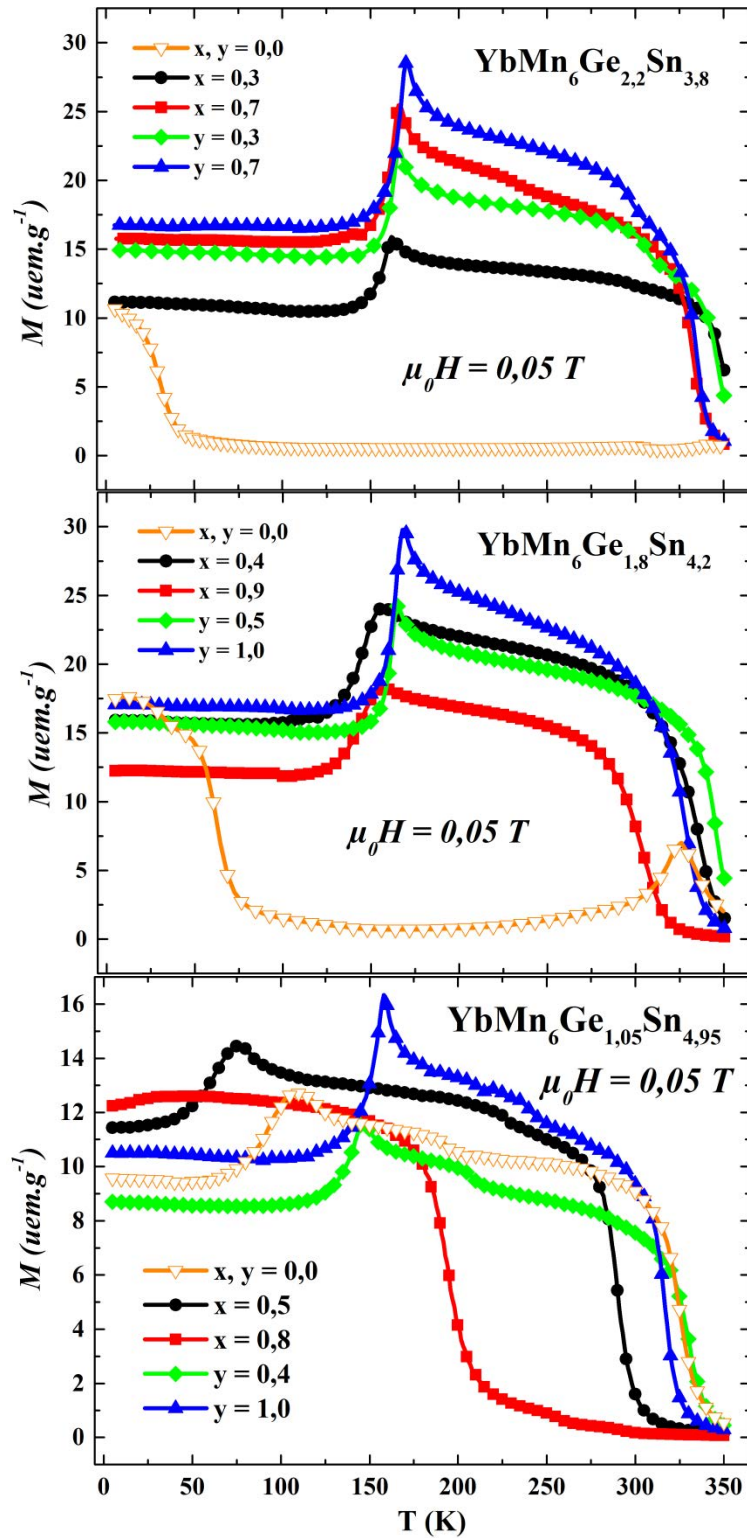


Figure V.4 : Courbes thermomagnétiques ( $\mu_0 H = 0,05 \text{ T}$ ) des composés  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{2,2-x}\text{Sn}_{3,8}\text{Ga}_x$  et  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{2,2}\text{Sn}_{3,8-y}\text{Ga}_y$ ;  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,8-x}\text{Sn}_{4,2}\text{Ga}_x$  et  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,8}\text{Sn}_{4,2-y}\text{Ga}_y$ ;  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,05-x}\text{Sn}_{4,95}\text{Ga}_x$  et  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,05}\text{Sn}_{4,95-y}\text{Ga}_y$ . Les données concernant les composés non substitués  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{2,2}\text{Sn}_{3,8}$  et  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,8}\text{Sn}_{4,2}$  sont issues de [9].

En parfait accord avec les résultats de H. Ihou-Mouko [3], nous n’observons qu’une seule transition ferromagnétique à relativement basse température ( $T_C \sim 195$  K) pour  $\text{YbMn}_6\text{Sn}_{5,2}\text{Ga}_{0,8}$ . Cette transition ne met en jeu que le seul sous-réseau de Mn. Ce composé possède la maille la plus volumineuse des alliages  $\text{YbMn}_6(\text{Ge},\text{Sn},\text{Ga})_6$  étudiés ici (Tableau V.1). En conséquence, l’hybridation  $4f$  est importante et l’ytterbium est alors non magnétique.

Les températures de transition des onze autres alliages étudiés sont rassemblées dans le tableau V.2. Les températures de Curie associées à la mise en ordre ferromagnétique du sous-réseau de Mn sont pour la plupart voisines de  $T_C \sim 330$  K et il est délicat de dégager une systématique concernant l’influence du dopage au gallium. Le composé  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{0,5}\text{Sn}_{5,0}\text{Ga}_{0,5}$  se distingue par une  $T_C$  sensiblement plus basse ( $T_C = 289$  K). L’influence de la substitution au gallium sur la température de réorientation de spin (ou température d’ordre de l’ytterbium  $T_{Yb}$ ) est plus spectaculaire. A l’exception de  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{0,5}\text{Sn}_{5,0}\text{Ga}_{0,5}$ , le dopage au gallium conduit à une forte augmentation de  $T_{Yb}$  par rapport à celle du composé parent  $\text{YbMn}_6(\text{Ge},\text{Sn})_6$ . La température de mise en ordre de l’ytterbium atteint  $T_{Yb} = 170$  K dans  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{2,3}\text{Sn}_{3,0}\text{Ga}_{0,7}$ , valeur remarquable même dans l’hypothèse d’un ytterbium complètement trivalent.

Composition	$x_{\text{Ga}}$ ou $y_{\text{Ga}}$	$T_C \pm 2$ (K)	$T_{Yb} \pm 2$ (K)
$\text{YbMn}_6\text{Ge}_{2,2}\text{Sn}_{3,8}$	$x, y = 0$	$T_N \sim 340$ K	40
$\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,8}\text{Sn}_{3,9}\text{Ga}_{0,3}$	$x = 0,3$	348	162
$\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,5}\text{Sn}_{3,8}\text{Ga}_{0,7}$	$x = 0,7$	332	166
$\text{YbMn}_6\text{Ge}_{2,2}\text{Sn}_{3,5}\text{Ga}_{0,3}$	$y = 0,3$	346	166
$\text{YbMn}_6\text{Ge}_{2,3}\text{Sn}_{3,0}\text{Ga}_{0,7}$	$y = 0,7$	335	170
$\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,8}\text{Sn}_{4,2}$	$x, y = 0$	334	61
$\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,4}\text{Sn}_{4,2}\text{Ga}_{0,4}$	$x = 0,4$	336	156
$\text{YbMn}_6\text{Ge}_{0,9}\text{Sn}_{4,2}\text{Ga}_{0,9}$	$x = 0,9$	303	156
$\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,8}\text{Sn}_{3,7}\text{Ga}_{0,5}$	$y = 0,5$	345	165
$\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,8}\text{Sn}_{3,2}\text{Ga}_{1,0}$	$y = 1,0$	328	168
$\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,05}\text{Sn}_{4,95}$	$x, y = 0$	324	110
$\text{YbMn}_6\text{Ge}_{0,5}\text{Sn}_{5,0}\text{Ga}_{0,5}$	$x = 0,5$	289	75
$\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,1}\text{Sn}_{4,5}\text{Ga}_{0,4}$	$y = 0,4$	330	146
$\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,0}\text{Sn}_{4,0}\text{Ga}_{1,0}$	$y = 1,0$	315	157

Tableau V.2 : Températures des transitions magnétiques dans les composés  $\text{YbMn}_6(\text{Ge},\text{Sn},\text{Ga})_6$ . Les données concernant les composés non substitués  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{2,2}\text{Sn}_{3,8}$  et  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,8}\text{Sn}_{4,2}$  sont issues de [9].

Afin d'apprécier plus finement l'influence du dopage au gallium sur les propriétés thermomagnétiques de ces phases, nous présentons sur la figure V.5 la variation thermique de l'aimantation du composé  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,75}\text{Sn}_{4,25}$  en compagnie de celles de ses deux dérivés faiblement dopés ( $x, y \sim 0,05$ ). Ces faibles taux de substitution suffisent déjà à élargir l'étendue du domaine ferromagnétique mais surtout permettent d'exalter significativement la température de mise en ordre de l'ytterbium ( $T_{\text{Yb}} \sim 71$  K dans le composé non substitué  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,75}\text{Sn}_{4,25}$  puis  $T_{\text{Yb}} \sim 118$  K et  $\sim 108$  K pour  $x \sim 0,05$  et  $y \sim 0,05$  respectivement).

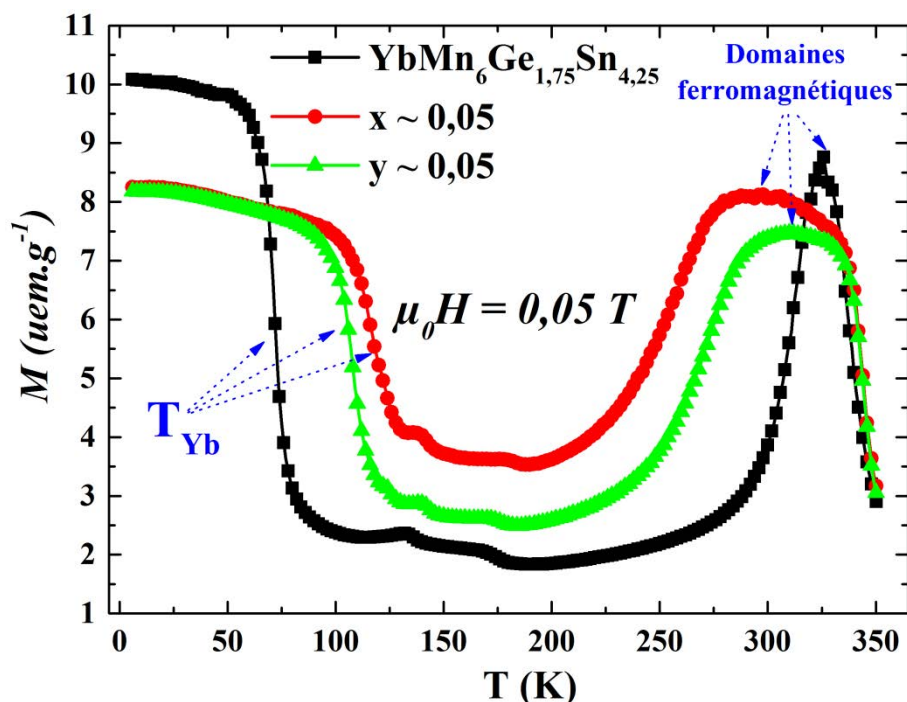


Figure V.5 : Courbes thermomagnétiques ( $\mu_0 H = 0,05$  T) des composés faiblement substitués  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,75-x}\text{Sn}_{4,25}\text{Ga}_x$  et  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,75}\text{Sn}_{4,25-y}\text{Ga}_y$ .

### V.2.3.b. Etude par diffraction des neutrons

Des diffractogrammes neutroniques ( $\lambda = 2,52$  Å) ont été enregistrés entre 2 K et 300 K pour chacun des onze alliages présentant une réorientation de spin (Figure V.6.a). Ces données confirment que ces onze alliages se comportent de manière semblable. Tous les pics de diffraction peuvent être indexés en se basant sur la maille type  $\text{HfFe}_6\text{Ge}_6$ , ce qui indique que la périodicité de la structure magnétique est identique à la périodicité chimique à toutes températures. Notons que pour éviter d'avoir un trop grand nombre de paramètres influant sur l'intensité des pics, nous avons fixé les taux d'occupation de Sn et de l'ensemble Ge/Ga à ceux obtenus par diffraction des rayons X. En outre, le contraste existant entre Ga, Ge et Sn est assez faible par diffraction des neutrons ( $b_{\text{Ga}} = 7,288$  fm,  $b_{\text{Ge}} = 8,185$  et  $b_{\text{Sn}} = 6,225$  fm) et permet



difficilement de les distinguer. La contribution nucléaire de l'oxyde  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  a aussi été prise en compte lors l'affinement des données.

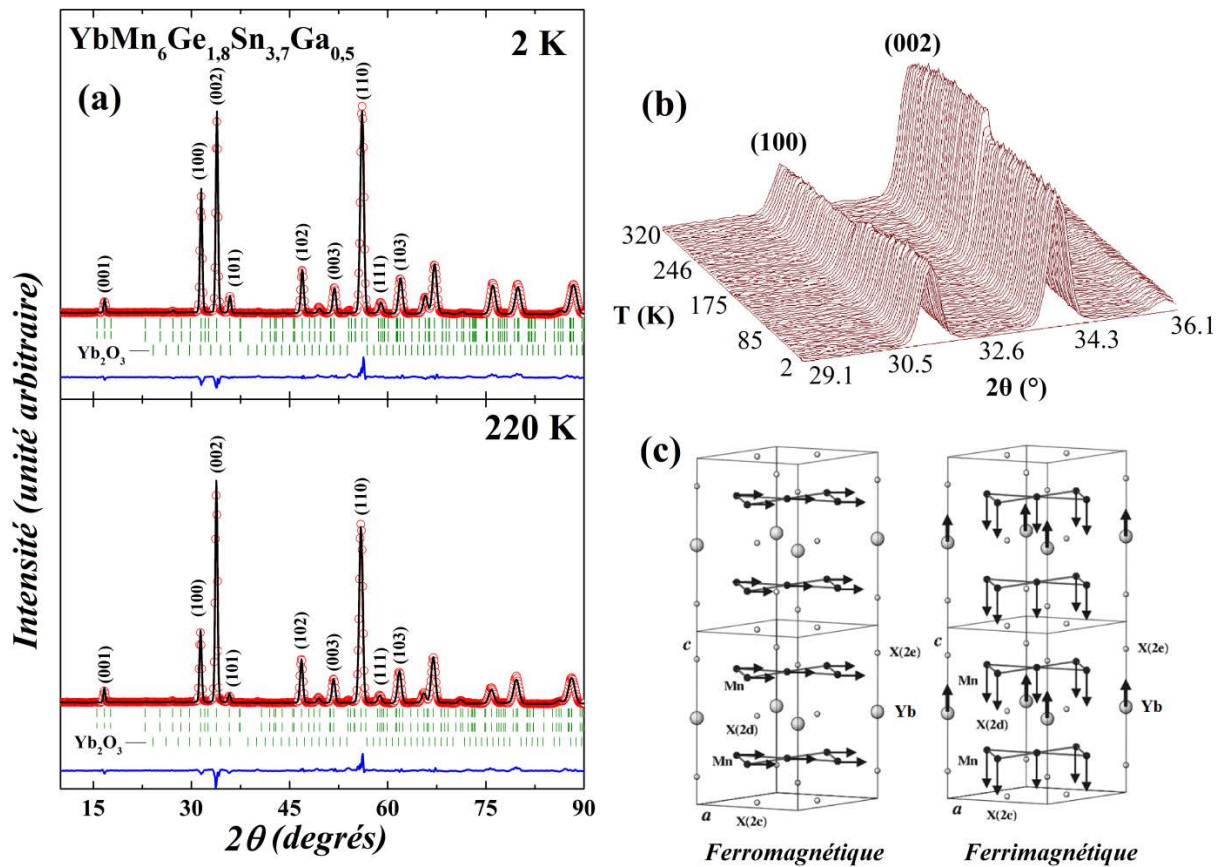


Figure V.6 : (a) Affinement des diffractogrammes neutroniques de  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1.8}\text{Sn}_{3.7}\text{Ga}_{0.5}$  à 220 K et 2 K ; (b) région angulaire restreinte du thermogramme neutronique du composé  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1.8}\text{Sn}_{3.7}\text{Ga}_{0.5}$ ; (c) représentation schématique des deux structures magnétiques présent dans les composés  $\text{YbMn}_6(\text{Ge},\text{Sn},\text{Ga})_6$ .

Pour les températures supérieures à  $T_{\text{Yb}}$ , l'analyse des données de diffraction des neutrons confirme que seul le sous-réseau de Mn est ordonné et qu'il adopte une structure ferromagnétique planaire (Figure V.6.c), identique à celle adoptée par les composés non substitués  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1.8}\text{Sn}_{4.2}$  (entre 334 K et 300 K) et  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1.05}\text{Sn}_{4.95}$  (entre 324 K et 110 K). En-dessous de  $T_{\text{Yb}}$ , on observe une nette diminution de l'intensité des pics (00l) (Figure V.6.b) qui s'accompagne d'une augmentation de l'intensité de la raie (100), ce qui indique que l'orientation des moments magnétiques dévie du plan de base. Les affinements confirment que cette transition est liée à la mise en ordre magnétique du sous-réseau Yb et montrent que les moments sont orientés suivant l'axe  $c$ . La structure magnétique correspond alors à l'arrangement ferrimagnétique déjà observé à basse température pour les composés  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1.8}\text{Sn}_{4.2}$  et  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1.05}\text{Sn}_{4.95}$ . Il est construit à partir de plans (001) ferromagnétiques de Mn et Yb couplés antiparallèlement (Figure V.6.c). Le dopage au gallium n'influe donc pas sur la

direction de facile aimantation qui reste suivant l'axe c. Notons toutefois qu'en dessous de  $T_{Yb}$ ,  $YbMn_6Ge_{2,2}Sn_{3,8}$  adopte une structure conique axiale [9] alors que ses dérivés au gallium sont ferrimagnétiques. Les valeurs de moments magnétiques issues des affinements des données neutroniques sont répertoriées dans le tableau V.3.

Composition	$x_{Ga}$ ou $y_{Ga}$	$T$ (K)	$m_{Mn}$ ( $\mu_B$ )	$m_{Yb}$ ( $\mu_B$ )	$R_n; R_m; R_{wp}; R_{exp}$ (%)
$YbMn_6Ge_{2,2}Sn_{3,8}$	$x, y = 0$	2 (conique)	2,23(8)	1,75(22)	
$YbMn_6Ge_{1,8}Sn_{3,9}Ga_{0,3}$	$x = 0,3$	225 (ferro)	1,76(5)	-	4,0; 5,8; 4,9; 0,5
		2 (ferri)	2,29(3)	1,29(7)	5,5; 3,9; 5,2; 0,5
$YbMn_6Ge_{1,5}Sn_{3,8}Ga_{0,7}$	$x = 0,7$	225 (ferro)	1,74(6)	-	4,2; 3,7; 5,1; 0,5
		2 (ferri)	2,32(3)	1,60(8)	5,0; 6,5; 5,3; 0,4
$YbMn_6Ge_{2,2}Sn_{3,5}Ga_{0,3}$	$y = 0,3$	225 (ferro)	1,71(6)	-	4,3; 10,7; 4,9; 0,4
		2 (ferri)	2,15(6)	2,07(8)	5,1; 8,3; 4,9; 0,4
$YbMn_6Ge_{2,3}Sn_{3,0}Ga_{0,7}$	$y = 0,7$	225 (ferro)	1,61(6)	-	5,2; 11,3; 4,7; 0,6
		2 (ferri)	2,03(3)	2,28(7)	5,8; 10,7; 4,7; 0,5
$YbMn_6Ge_{1,8}Sn_{4,2}$	$x, y = 0$	2 (ferri)	2,36(8)	1,67(8)	
$YbMn_6Ge_{1,4}Sn_{4,2}Ga_{0,4}$	$x = 0,4$	220 (ferro)	1,70(5)	-	7,4; 12,3; 5,8; 1,0
		2 (ferri)	2,54(3)	1,02(6)	6,5; 6,4; 5,9; 1,0
$YbMn_6Ge_{0,9}Sn_{4,2}Ga_{0,9}$	$x = 0,9$	200 (ferro)	1,84(4)	-	7,3; 11,7; 5,1; 1,3
		2 (ferri)	2,55(2)	1,04(6)	7,3; 7,3; 5,2; 1,1
$YbMn_6Ge_{1,8}Sn_{3,7}Ga_{0,5}$	$y = 0,5$	220 (ferro)	1,77(4)	-	6,4; 8,6; 5,2; 1,0
		2 (ferri)	2,40(2)	1,71(5)	5,9; 6,8; 5,0; 1,0
$YbMn_6Ge_{1,8}Sn_{3,2}Ga_{1,0}$	$y = 1,0$	220 (ferro)	1,73(4)	-	6,6; 11,4; 5,6; 1,1
		2 (ferri)	2,43(3)	1,77(6)	7,2; 7,8; 6,2; 1,1
$YbMn_6Ge_{1,05}Sn_{4,95}$	$x, y = 0$	2 (ferri)	2,25(3)	0,29(9)	5,4; 3,4; 3,4; 0,1
$YbMn_6Ge_{0,5}Sn_{5,0}Ga_{0,5}$	$x = 0,5$	110 (ferro)	2,14(4)	-	4,9; 4,2; 2,4; 0,3
		2 (ferri)	2,29(3)	-	7,9; 5,4; 2,9; 0,3
$YbMn_6Ge_{1,1}Sn_{4,5}Ga_{0,4}$	$y = 0,4$	165 (ferro)	1,93(8)	-	5,5; 10,5; 2,9; 0,3
		2 (ferri)	2,52(6)	1,12(13)	7,8; 10,0; 3,0; 0,3
$YbMn_6Ge_{1,0}Sn_{4,0}Ga_{1,0}$	$y = 1,0$	180 (ferro)	1,88(5)	-	5,8; 6,4; 2,5; 0,3
		2 (ferri)	2,48(4)	1,73(8)	8,9; 9,9; 2,3; 0,3

Tableau V.3 : Propriétés magnétiques des composés  $YbMn_6(Ge,Sn,Ga)_6$ . Les résultats concernant les composés non substitués  $YbMn_6Ge_{2,2}Sn_{3,8}$  et  $YbMn_6Ge_{1,8}Sn_{4,2}$  sont issus de [9].

À 2 K, l'amplitude des moments magnétiques portés par les atomes de Mn dans les composés substitués reste assez proche de celle des composés parents. Pour les substitutions réalisées sur  $YbMn_6Ge_{2,2}Sn_{3,8}$  ( $m_{Mn} \sim 2,2 \mu_B$ ), les valeurs des moments sont comprises entre  $2,0 \mu_B < m_{Mn} < 2,3 \mu_B$ , pour  $YbMn_6Ge_{1,8}Sn_{4,2}$  ( $m_{Mn} \sim 2,4 \mu_B$ ) entre  $2,4 \mu_B < m_{Mn} < 2,5 \mu_B$ , et pour  $YbMn_6Ge_{1,8}Sn_{4,2}$  ( $m_{Mn} \sim 2,3 \mu_B$ ) entre  $2,3 \mu_B < m_{Mn} < 2,5 \mu_B$ .



Le moment magnétique porté par Yb ( $m_{Yb}$ ) est quant à lui modifié différemment selon le type de substitution, mais son amplitude reste néanmoins toujours inférieure à celle de l'ion libre ( $4 \mu_B$ ). Lorsque Ga substitue Sn (notation y),  $m_{Yb}$  prend une valeur supérieure à celle du composé initial. Cette augmentation est nettement plus marquée lorsqu'on est proche de la composition critique du système  $YbMn_6(Ge,Sn)_6$ , *i.e.* pour  $YbMn_6Ge_{1,05}Sn_{4,95}$ . Il augmente de  $m_{Yb} \sim 0,3 \mu_B$  dans le composé sans Ga à  $m_{Yb} \sim 1,7 \mu_B$  pour  $y = 1,0$ . Lorsque Ga substitue Ge (notation x), la valeur de  $m_{Yb}$  est alors inférieure à celle du composé initial. Notons que, pour le composé  $YbMn_6Ge_{0,5}Sn_{5,0}Ga_{0,5}$ , l'affinement des données de diffraction des neutrons aboutit aux mêmes problèmes que ceux rencontrés dans le chapitre III pour les compositions très proches de l'instabilité magnétique de l'ytterbium du système  $YbMn_6(Ge,Sn)_6$ . En effet, le moment magnétique porté par Yb est trop faible pour être détecté, mais la mise en ordre du sous-réseau d'ytterbium est très certainement à l'origine de la réorientation de spin détectée par mesures magnétiques (Figures V.7 et V.4).

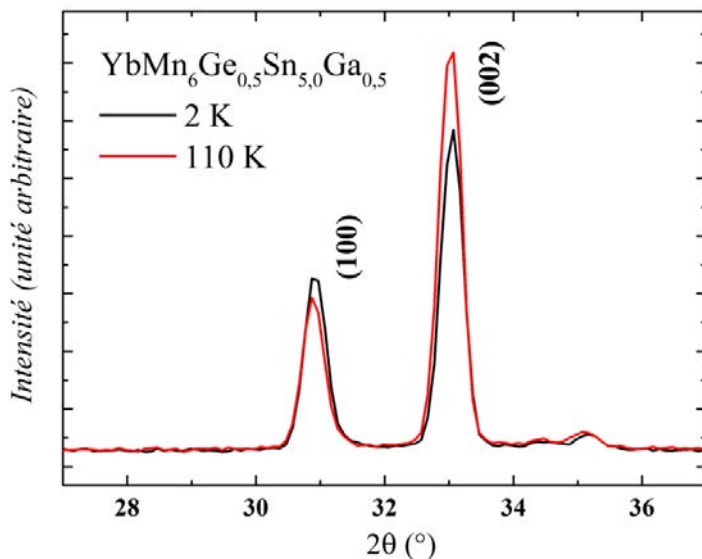


Figure V.7 : Diffractogrammes neutroniques au voisinage des raies (100) et (002) du composé  $YbMn_6Ge_{0,5}Sn_{5,0}Ga_{0,5}$  à 110 K et 2 K.

#### V.2.4. Etat de valence de l'ytterbium dans les composés $YbMn_6(Ge,Sn,Ga)_6$

Un moment magnétique réduit par rapport à celui de l'ion libre est souvent la conséquence de l'écrantage Kondo ou d'effets de champ cristallin [12–15]. Dans les composés  $YbMn_6(Ge,Sn)_6$  et  $YbMn_6(Ge,Sn,Ga)_6$ , l'influence du champ cristallin sur l'amplitude du moment magnétique porté par l'ytterbium doit être négligeable en raison du fort champ d'échange créé par le sous-réseau de manganèse. Il est donc raisonnable de faire l'hypothèse que l'hybridation  $4f-sd$  est à l'origine de la réduction du moment magnétique de l'ytterbium. Dans cette hypothèse, la substitution de Ge par Ga (notation x), qui entraîne une diminution de l'amplitude du moment magnétique porté par Yb, correspond à un renforcement de l'écrantage Kondo donc à une

réduction de la valence de l'ytterbium. Le contraire se produit lors de la substitution de Sn par Ga (notation y) : elle s'accompagne d'une augmentation du moment magnétique de l'ytterbium.

Des mesures de spectroscopie d'absorption X (XANES) au voisinage du seuil  $L_3$  de l'ytterbium ont été réalisées, en utilisant la ligne ODE du synchrotron SOLEIL, sur les composés des séries  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,8-x}\text{Sn}_{4,2}\text{Ga}_x$  et  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,8}\text{Sn}_{4,2-y}\text{Ga}_y$ , afin d'y déterminer la valence de l'ytterbium (Figure V.8) et de vérifier l'hypothèse précédente. Dans ces quatre composés, l'ytterbium est de valence intermédiaire, bien qu'il soit pratiquement trivalent dans  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,8}\text{Sn}_{3,2}\text{Ga}_{1,0}$ . Conformément à l'hypothèse précédente, la valence de l'ytterbium diminue lors de la substitution de Ge par Ga alors qu'elle augmente lorsque Ga remplace Sn. L'hybridation  $4f\text{-}sd$  et l'écrantage Kondo sont donc renforcés lorsque Ga substitue Ge et inversement lorsque Ga remplace Sn.

Notons que les variations de valence avec la concentration en Ga sont clairement perceptibles sur les spectres d'absorption présentés en figure V.8. Cependant, les valeurs issues de nos ajustements ne peuvent pas être directement comparées à celles obtenues pour le composé non substitué  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{0,8}\text{Sn}_{4,2}$  par PFY XAS et RIXS dans la référence [16] ( $\nu \sim 2,94$  à 300 K). En effet, les techniques de mesure et d'ajustement sont différentes et il est sûrement plus judicieux de comparer ces valeurs à celle du composé voisin  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{0,75}\text{Sn}_{4,25}$  ( $\nu \sim 2,97$ ) du présent travail.

On peut supposer que les modifications de valence de l'ytterbium induites par le dopage au gallium restent valables pour les autres séries de composés étudiés dans ce chapitre. Il est donc fort probable que l'ytterbium soit trivalent dans la série  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{2,2}\text{Sn}_{3,8-y}\text{Ga}_y$ .

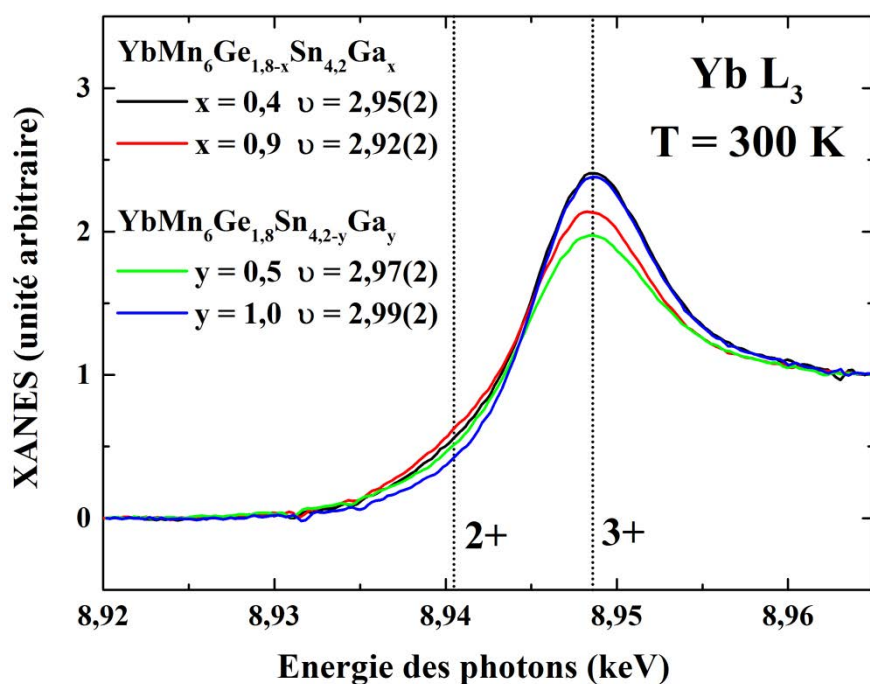


Figure V.8 : Spectres XANES au seuil  $L_3$  de l'ytterbium pour les composés  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,8-x}\text{Sn}_{4,2}\text{Ga}_x$  et  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,8}\text{Sn}_{4,2-y}\text{Ga}_y$ .

### V.2.5. Discussion

Comme évoqué dans la présentation de cette section (V.2), on peut s'attendre à ce que la substitution partielle de Ge ou Sn par Ga puisse influencer sur les propriétés physiques des alliages via des effets de pression chimique et/ou par modification de la structure électronique (au moins de la CEV). Le rayon du gallium est intermédiaire à ceux du germanium et de l'étain. La substitution de Ge par Ga entraîne une dilatation de la maille donc une réduction de la pression chimique. A l'inverse, lorsque Ga remplace Sn, la maille se contracte ce qui correspond à une augmentation de la pression chimique. Dans les deux cas, un métalloïde tétravalent (Ge ou Sn) est remplacé par un métalloïde trivalent (Ga). La substitution conduit donc à une diminution de la CEV qui peut s'accompagner d'autres modifications de la structure électronique (distribution de charges différente, modification de la densité d'états ...).

Pour ce qui est de la valence de l'ytterbium et de l'amplitude de son moment magnétique, deux grandeurs étroitement liées, il apparaît que les effets de pression chimique prédominent et suffisent à expliquer qualitativement les évolutions observées.

Pour les trois séries d'alliages  $\text{YbMn}_6(\text{Ge},\text{SnGa})_6$ , la substitution de Sn par Ga (notation  $y$ ) conduit à une augmentation de  $m_{\text{Yb}}$ . Pour la série  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,8}\text{Sn}_{4,2-y}\text{Ga}_y$ , nous avons vérifié que la substitution de Sn par Ga s'accompagne d'une augmentation de la valence de l'ytterbium (figure V.8). Ces évolutions peuvent s'interpréter simplement : la contraction de la maille liée au remplacement partiel de Sn par Ga augmente la pression chimique, ce qui réduit l'hybridation  $4f$ , donc l'écrantage Kondo, en conséquence de quoi l'amplitude du moment magnétique porté par Yb croît (tableau V.3). Au contraire, la substitution de Ge par Ga conduit à la réduction de la pression chimique, ce qui favorise l'état divalent (Figure V.8), donc augmente l'hybridation  $4f$  ce qui exalte l'écrantage Kondo et conduit à la réduction du moment magnétique porté par Yb (tableau V.3).

L'influence du dopage au gallium sur  $m_{\text{Yb}}$  est particulièrement spectaculaire pour les dérivés de  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,05}\text{Sn}_{4,95}$ , celui des trois composés parents le plus proche du point critique du diagramme de phase magnétique ( $x, T$ ) du système  $\text{YbMn}_6(\text{Ge},\text{Sn})_6$  (cf. Chapitre III). C'est au voisinage de l'instabilité magnétique de l'ytterbium que  $m_{\text{Yb}}$  est le plus sensible aux variations d'hybridation (cf. Chapitre III, Figure III.14). Lorsque Ga remplace Sn,  $m_{\text{Yb}}$  augmente de  $\sim 0,3 \mu_B$  dans  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,05}\text{Sn}_{4,95}$  à  $\sim 1,7 \mu_B$  pour  $y = 1,0$ . Lorsque Ga se substitue à Ge,  $m_{\text{Yb}}$  est tellement réduit pour  $x = 0,5$  qu'il est indétectable par diffraction des neutrons sur poudre (mais la réorientation de spin à basse température est prise comme une indication de la mise en ordre du sous-réseau d'ytterbium, Figure V.7). Dans  $\text{YbMn}_6\text{Sn}_{5,2}\text{Ga}_{0,8}$ , l'hybridation  $4f$  est suffisamment augmentée pour que l'ytterbium ne soit plus magnétique (*i.e.* on est au-delà du point critique).

Qu'elle concerne l'étain ou le germanium, la substitution par le gallium a globalement le même effet sur la nature de l'ordre magnétique du sous-réseau de Mn et la température d'ordre magnétique de l'ytterbium ( $T_{Yb}$ ). Cela suggère que les effets électroniques prédominent et que les effets liés à la modification des distances interatomiques ne jouent qu'un rôle secondaire.

Comme attendu, la diminution de la CEV causée par le dopage au gallium favorise le ferromagnétisme du sous-réseau de Mn. A fort taux de dopage ( $x, y \sim 0,5$  et  $\sim 1,0$ ), le sous-réseau de Mn est ferromagnétique sur l'ensemble du domaine ordonné (Figure. V.4). Des taux de dopage aussi faibles que  $x, y \sim 0,05$  suffisent à élargir significativement le domaine ferromagnétique stable sur quelques dizaines de degrés immédiatement en-dessous de la température de Curie de  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,75}\text{Sn}_{4,25}$  (Figure. V.5).

Le dopage au gallium entraîne une impressionnante augmentation de  $T_{Yb}$ , mis à part pour  $\text{YbMn}_6\text{Sn}_{5,2}\text{Ga}_{0,8}$  (Yb non magnétique) et  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{0,5}\text{Sn}_{5,0}\text{Ga}_{0,5}$  ( $T_{Yb} \sim 75$  K). Pour tous les autres alliages dopés au gallium (avec  $x, y \sim 0,5$  et  $\sim 1,0$ ) la température d'ordre est comprise entre 148 K et 170 K. Elle est nettement supérieure à celle des composés parents  $\text{YbMn}_6(\text{Ge},\text{Sn})_6$  et, pour les hautes teneurs en gallium, dépend assez peu de la concentration en Ga bien que le moment magnétique évolue, lui, fortement ( $1,0 \mu_B < m_{Yb} < 2,3 \mu_B$ ). Les expériences menées sur les dérivés de  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,75}\text{Sn}_{4,25}$  faiblement substitués ( $x, y \sim 0,05$ ), montrent que de faibles niveaux de substitution suffisent à augmenter  $T_{Yb}$  de 40 K à 50 K (Figure V.5). Ces températures d'ordre du sous-réseau d'ytterbium apparaissent remarquablement élevées, d'autant plus que, dans la majorité des cas, l'ordre concerne un ytterbium de valence intermédiaire. Cette augmentation de la température de mise en ordre du sous-réseau d'ytterbium avec la teneur apparaît déjà dans la série  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$  [17], mais l'ytterbium y est trivalent comme le montre la figure V.9 représentant le spectre XANES Yb- $L_3$  du composé  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_5\text{Ga}_1$ . La plus faible valeur de  $T_{Yb}$  pour  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{0,5}\text{Sn}_{5,0}\text{Ga}_{0,5}$  ( $\sim 75$  K) s'explique très probablement par la proximité du point critique : moment magnétique réduit de l'ytterbium ( $< 0,3 \mu_B$ ) et écroulement de la température d'ordre au voisinage du point critique conformément au diagramme de Doniach [18] (cf. Chapitre II, figure II.1).

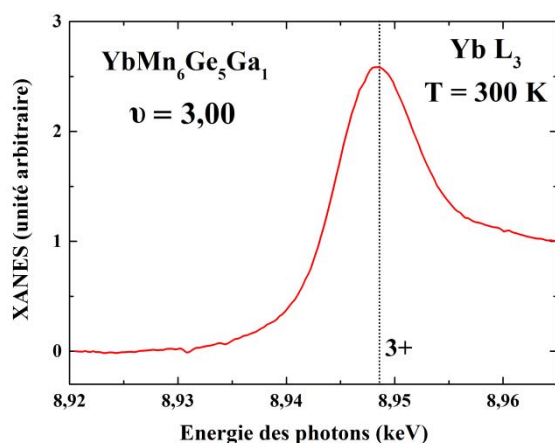


Figure V.9 : Spectres XANES au seuil  $L_3$  de l'ytterbium du composé  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_5\text{Ga}_1$ .

## V.2.6. Cycles d'hystérésis à 5 K

Les affinements des données neutroniques ont montré que le dopage au gallium ne modifie pas l'anisotropie magnétocristalline de l'ytterbium : les composés sont tous des ferrimagnétiques d'axe facile. Autrement dit, la substitution de Sn ou Ge par le gallium ne change pas le signe des paramètres de champ cristallin. En revanche, comme le révèlent les cycles d'hystérésis de la figure V.10, l'amplitude de ces paramètres de champ cristallin est affectée par le dopage au gallium, plus ou moins amplement selon que la substitution concerne Sn ou Ge et que l'alliage parent est proche du point critique. Ces cycles pour la plupart ouverts, à champ coercitif  $H_c$  non nul (Tableau V.4), suggèrent fortement que même à l'état de valence intermédiaire l'ytterbium porte un moment magnétique orbital non nul, comme dans le système  $\text{YbMn}_6(\text{Ge,Sn})_6$ .

Composition	$x_{\text{Ga}}$ ou $y_{\text{Ga}}$	$M_{\text{max}}$ à 5 K ( $\mu_B/\text{u.f.}$ )	$\mu_0 H_c$ (mT)
$\text{YbMn}_6\text{Ge}_{2,2}\text{Sn}_{3,8}$	$x, y = 0$	10,6	30
$\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,8}\text{Sn}_{3,9}\text{Ga}_{0,3}$	$x = 0,3$	9,4	500
$\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,5}\text{Sn}_{3,8}\text{Ga}_{0,7}$	$x = 0,7$	9,1	270
$\text{YbMn}_6\text{Ge}_{2,2}\text{Sn}_{3,5}\text{Ga}_{0,3}$	$y = 0,3$	9,8	780
$\text{YbMn}_6\text{Ge}_{2,3}\text{Sn}_{3,0}\text{Ga}_{0,7}$	$y = 0,7$	9,5	1540
$\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,8}\text{Sn}_{4,2}$	$x, y = 0$	9,3	30
$\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,4}\text{Sn}_{4,2}\text{Ga}_{0,4}$	$x = 0,4$	9,9	240
$\text{YbMn}_6\text{Ge}_{0,9}\text{Sn}_{4,2}\text{Ga}_{0,9}$	$x = 0,9$	10,1	160
$\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,8}\text{Sn}_{3,7}\text{Ga}_{0,5}$	$y = 0,5$	8,8	320
$\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,8}\text{Sn}_{3,2}\text{Ga}_{1,0}$	$y = 1,0$	8,9	1050
$\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,05}\text{Sn}_{4,95}$	$x, y = 0$	11,1	40
$\text{YbMn}_6\text{Ge}_{0,5}\text{Sn}_{5,0}\text{Ga}_{0,5}$	$x = 0,5$	11,9	5
$\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,1}\text{Sn}_{4,5}\text{Ga}_{0,4}$	$y = 0,4$	9,5	70
$\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,0}\text{Sn}_{4,0}\text{Ga}_{1,0}$	$y = 1,0$	9,4	30

Tableau V.4 : Caractéristiques magnétiques des composés  $\text{YbMn}_6(\text{Ge,Sn,Ga})_6$ . Les données concernant les composés non substitués  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{2,2}\text{Sn}_{3,8}$  et  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,8}\text{Sn}_{4,2}$  sont issues de [9].

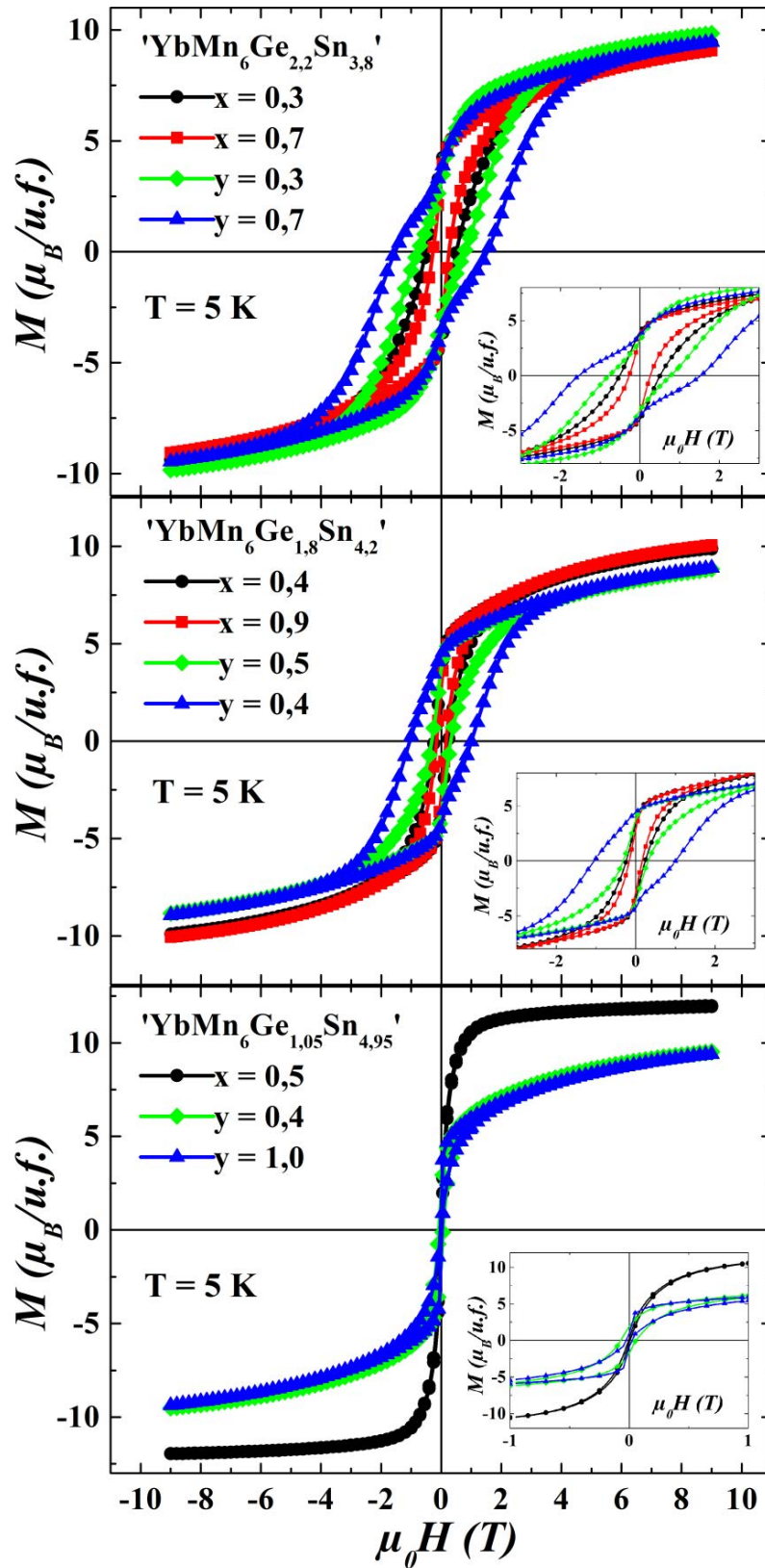


Figure V.10 : Courbes d'aimantation isotherme à  $T = 5$  K des composés  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{2,2-x}\text{Sn}_{3,8}\text{Ga}_x$  et  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{2,2}\text{Sn}_{3,8-y}\text{Ga}_y$  ;  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,8-x}\text{Sn}_{4,2}\text{Ga}_x$  et  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,8}\text{Sn}_{4,2-y}\text{Ga}_y$  ;  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,05-x}\text{Sn}_{4,95}\text{Ga}_x$  et  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,05}\text{Sn}_{4,95-y}\text{Ga}_y$ . Les inserts permettent de mieux apprécier les données en champs faibles.

En dehors des dérivés de  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,05}\text{Sn}_{4,95}$  (le composé parent le plus proche du point critique), le dopage au gallium conduit à une augmentation marquée du champ coercitif qui peut atteindre  $\sim 1,5$  T. Il est intéressant de noter que cette exaltation se manifeste lors du remplacement de Ge par Ga bien que cela conduise à réduire  $m_{\text{Yb}}$ . L'augmentation de l'intensité de champ cristallin doit alors plus que compenser la probable réduction du moment orbital. Les homologues où Ga remplace Sn ont des champs coercitifs encore plus élevés très certainement car l'ytterbium y porte un moment magnétique plus grand. Ces différences entre les deux types de substitution pourraient aussi provenir pour partie de la localisation des atomes de gallium (Figure V.3). Ces derniers se localisent majoritairement sur le site  $2c$  lorsque Ga remplace Ge alors qu'ils semblent se répartir sur le site  $2c$  et le site  $2d$  (coplanaire des atomes d'ytterbium) quand Ga remplace Sn. Les dérivés de  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,05}\text{Sn}_{4,95}$  conservent des champs coercitifs relativement modestes même lorsque Ga remplace Sn c'est-à-dire même lorsque le dopage au gallium conduit à une augmentation de  $m_{\text{Yb}}$ .

### V.2.7. Bilan

Nous avons étudié l'influence du dopage au gallium sur l'état de valence de l'ytterbium et les propriétés magnétiques de  $\text{YbMn}_6(\text{Ge},\text{Sn})_6$ . Pour ce faire, nous avons remplacé une partie des atomes de germanium ou d'étain dans trois alliages initiaux ( $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{2,2}\text{Sn}_{3,8}$ ,  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,8}\text{Sn}_{4,2}$  et  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,05}\text{Sn}_{4,95}$ ). Les modifications de la pression chimique permettent d'expliquer qualitativement l'évolution de la valence et du moment magnétique de l'ytterbium. La dilatation de la maille, induite par le remplacement de Ge par Ga, augmente l'hybridation  $4f$  et conduit à la réduction de la valence et du moment magnétique de l'ytterbium. L'inverse se produit quand Ga substitue Sn. Dans la plupart des cas l'ytterbium est de valence intermédiaire, sauf probablement lorsque Ga remplace Sn dans l'alliage parent  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{2,2}\text{Sn}_{3,8}$ . L'amplitude du moment magnétique de l'ytterbium est toujours inférieure à celle de l'ion libre ( $4 \mu_B$ ). Les cycles d'hystérésis ouverts de la plupart des composés  $\text{YbMn}_6(\text{Ge},\text{Sn},\text{Ga})_6$  indiquent que la contribution orbitale au moment magnétique porté par Yb est loin d'être négligeable, même à l'état de valence intermédiaire. Indépendamment du type de substitution, les champs coercitifs des dérivés au gallium sont supérieurs à ceux des composés parents. Cela suggère que la modification de la distribution de charges, induite par la substitution d'un métalloïde tétravalent (Ge ou Sn) par le gallium trivalent, a intensifié les paramètres de champs cristallins, sans en changer le signe puisque la direction de facile aimantation le long de l'axe  $c$  est conservée. Les effets électroniques interviennent clairement au niveau de l'ordre magnétique des sous-réseaux d'ytterbium et de manganèse. Lorsque le taux de dopage est suffisant, le sous-réseau de Mn est ferromagnétique sur l'ensemble du domaine ordonné. Même pour de faibles concentrations en

gallium, la température d'ordre du sous-réseau d'ytterbium est notablement supérieure à celle des composés parents. Elle atteint  $T_{Yb} \sim 170$  K dans  $YbMn_6Ge_{2,3}Sn_{3,0}Ga_{0,7}$ . Ces températures d'ordre particulièrement élevées sont très certainement la conséquence de l'interaction avec le sous-réseau magnétique de Mn, interaction qui pourrait être renforcée en raison du caractère partiellement délocalisé des états 4f de l'ytterbium qui s'hybrident avec les états de conduction.

### V.3. Etude des nouveaux composés $Yb_{1-x}Lu_xMn_6Sn_6$

#### V.3.1. Introduction

Les études précédentes [19–23] ont clairement montré que dans les composés  $RMn_6Sn_6$  impliquant un élément R non magnétique, l'ordre magnétique du sous-réseau de Mn dépend de la valence de l'élément R. Le sous-réseau de Mn est ferromagnétique lorsque R est divalent (= Mg, Ca) alors qu'il est antiferromagnétique et/ou héli-magnétique lorsque R est tri- (= Sc, Y, Lu) ou tétravalent (= Zr, Hf). Dans tous les cas le moment magnétique du Mn est proche de  $\sim 2,2 \mu_B$  et les structures magnétiques sont construites à partir de plans (001) ferromagnétiques de Mn avec les moments dans le plan de base. Le couplage Mn-Mn interplanaire est toujours ferromagnétique dans la tranche Mn-Sn(2e)-Sn(2c)-Sn(2e)-Mn, alors que dans la tranche Mn-[R,Sn(2d)]-Mn le couplage est soit parallèle (état ferromagnétique), soit non colinéaire (état héli-magnétique), soit antiparallèle (état antiferromagnétique AF2) (Figure V.11).

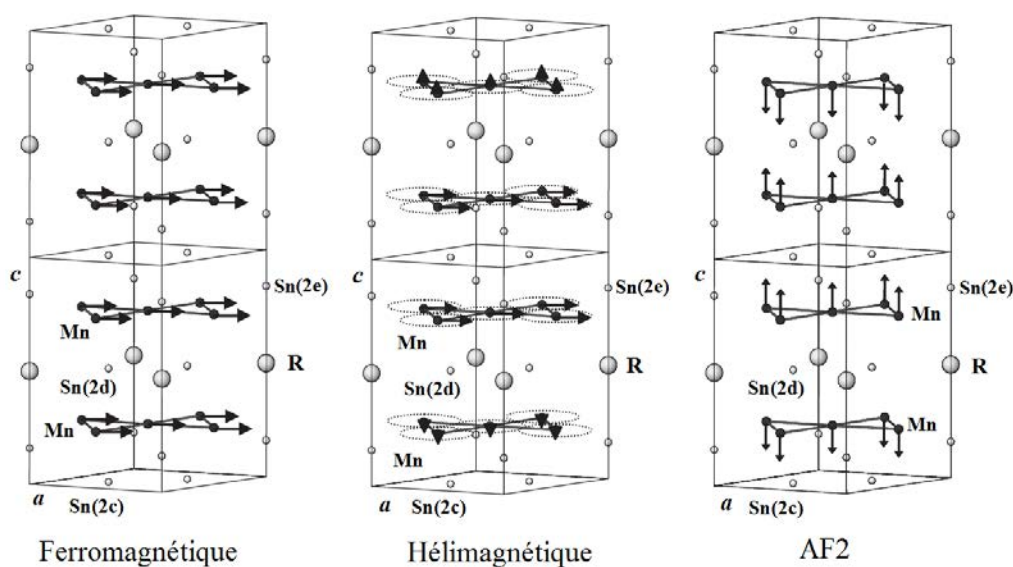


Figure V.11 : Représentation schématique des structures magnétiques existant dans les composés  $RMn_6Sn_6$  impliquant un élément R non magnétique.



Par le passé, les tentatives de stabilisation de solutions solides du type  $Mg_{1-x}R'_xMn_6Sn_6$  où  $R'$  est un élément trivalent (= Sc, Y, Lu) se sont révélées infructueuses. Une démixtion est observée : le magnésium divalent n'est pas miscible avec les éléments trivalents sur le site R [10,24]. Nous avons à notre tour tenté de synthétiser ce type de solution solide. Nos essais confirment la démixtion observée lors des travaux antérieurs. Ce type de solution solide aurait permis d'apprécier l'évolution du ferromagnétisme vers l'hélimagnétisme ou l'antiferromagnétisme. Une telle évolution de magnétisme du sous-réseau de Mn est rendue possible dans les solutions solides  $RMn_6Sn_{6-x}Ga_x$  ou  $RMn_6Sn_{6-x}In_x$  à R tri- ou tétravalents [2,6]. Cela permet de mettre en évidence des transitions de type métamagnétique auxquelles sont associés des phénomènes de magnéto-résistance géante [2,6,7,25].

Depuis qu'il a été stabilisé [10], le composé  $YbMn_6Sn_6$  est supposé contenir de l'ytterbium divalent en raison des paramètres de maille anormalement gros de  $YbMn_6Sn_6$  et du ferromagnétisme du sous-réseau de Mn. Les mesures de XANES réalisées dans le présent travail (Chapitre III) ont montré que c'est loin d'être le cas, la valence de l'ytterbium étant de  $\sim 2,6$ . Il nous est apparu intéressant de tenter de stabiliser des composés où l'ytterbium est partiellement substitué par un élément R trivalent et non magnétique. En cas de succès cela permettrait pour la première fois d'observer le passage du ferromagnétisme à l'hélimagnétisme ou l'antiferromagnétisme par substitution sur le site R. Dans la suite de ce chapitre, nous présentons les résultats de notre étude de la solution solide  $Yb_{1-x}Lu_xMn_6Sn_6$ .

### V.3.2. Synthèse et cristallographie des composés $Yb_{1-x}Lu_xMn_6Sn_6$

Tous les composés de la série ont été synthétisés en suivant le protocole A (*cf.* Chapitre I). Nos investigations ont permis de stabiliser les nouveaux composés  $Yb_{1-x}Lu_xMn_6Sn_6$  et indiquent que la solution solide est continue. Il apparaît donc que le caractère incomplètement divalent de l'ytterbium le rend miscible avec les éléments R trivalents.

Le tableau V.5 répertorie les compositions précises, déterminées par des mesures à la microsonde électronique de Castaing, ainsi que les caractéristiques cristallographiques issues des affinements Rietveld des données de diffraction des rayons X (Figure V.12). L'utilisation du protocole A ne permet pas d'éviter la présence d'impuretés ( $Yb_2O_3$ ,  $Lu_2O_3$ ,  $\beta$ -Sn,  $MnSn_2$  et  $Mn_{2-x}Sn$ ) en quantité non négligeable. Cependant, la phase principale représente au minimum  $\sim 80$  % en masse de l'échantillon.

Le composé  $YbMn_6Sn_6$  cristallise dans la structure partiellement désordonnée type  $SmMn_6Sn_6$ . Tous les autres représentants de la série cristallisent dans la structure  $HfFe_6Ge_6$ . La substitution de l'ytterbium par le lutécium favorise donc la distribution ordonnée de l'élément R dans une tranche Mn-Sn-Mn sur deux.

Composition	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$c/a$	$R_{Bragg}$ ; $R_{wp}$ ; $R_e$ (%)
$x = 0,00$	5,550(1)	9,040(1)	241,2(1)	1,629	17,3 ; 5,7 ; 2,3
$x = 0,15$	5,545(1)	9,032(1)	240,5(1)	1,629	4,5 ; 4,3 ; 2,7
$x = 0,25$	5,537(1)	9,024(1)	239,6(1)	1,630	4,1 ; 5,4 ; 2,6
$x = 0,50$	5,525(1)	9,012(1)	238,2(1)	1,631	4,2 ; 4,5 ; 2,8
$x = 0,70$	5,515(1)	9,002(1)	237,1(1)	1,632	5,9 ; 5,1 ; 2,6
$x = 1,00$	5,505(1)	8,988(1)	235,9(1)	1,633	8,1 ; 4,9 ; 1,5

Tableau V.5 : Caractéristiques cristallographiques des composés  $\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Mn}_6\text{Sn}_6$ .

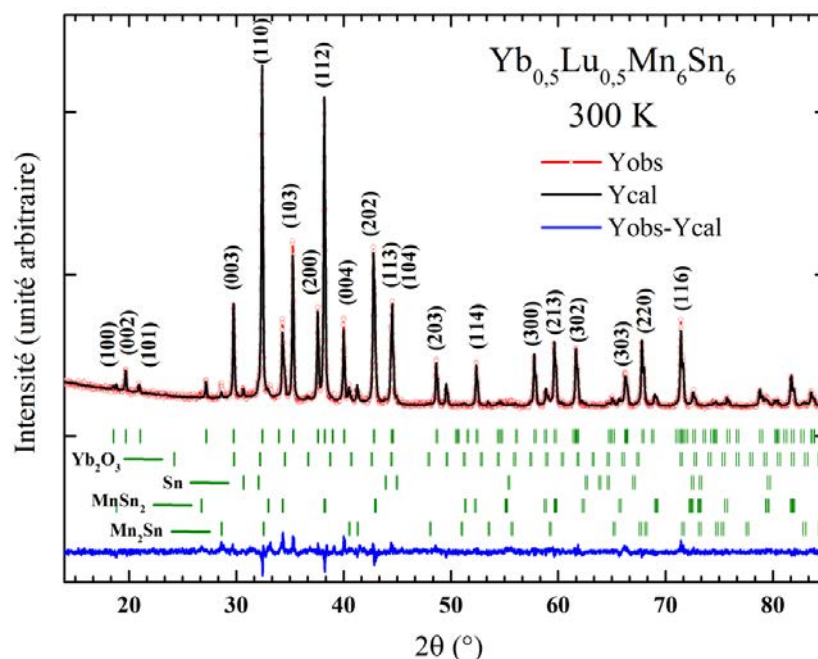


Figure V.12 : Diffractogramme de rayons X du composé  $\text{Yb}_{0,5}\text{Lu}_{0,5}\text{Mn}_6\text{Sn}_6$ .

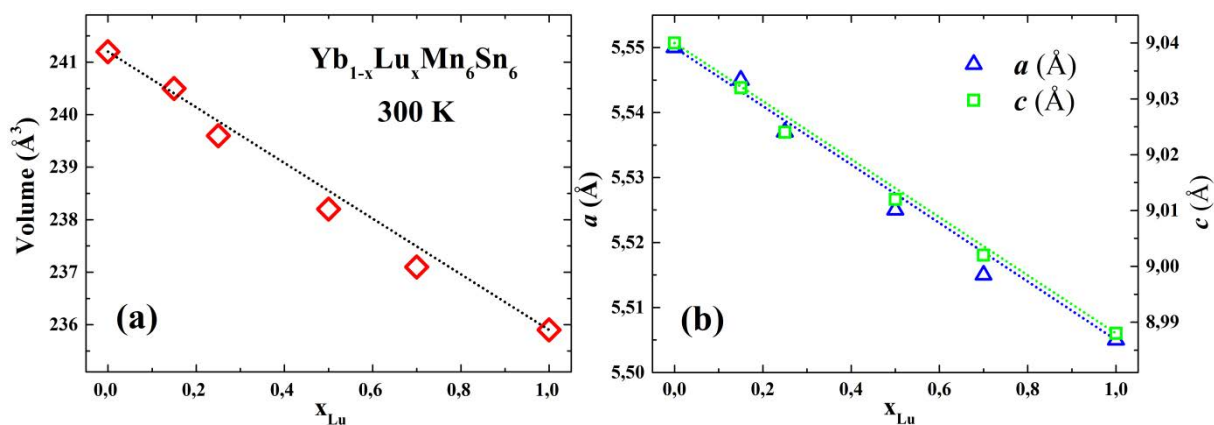


Figure V.13 : (a) Evolution du volume de maille et (b) évolution des paramètres de maille  $a$  (triangles bleus, échelle de gauche) et  $c$  (carrés verts, échelle de droite) en fonction de la concentration en Lu dans la série  $\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Mn}_6\text{Sn}_6$ .

Comme attendu, les valeurs du volume et des paramètres de maille diminuent lorsque Yb est remplacé par Lu (Figure V.13), les atomes d'ytterbium de valence intermédiaire étant sensiblement plus volumineux que ceux de lutécium. Cette évolution est linéaire, essentiellement isotrope puisque le rapport  $c/a$  n'augmente que faiblement avec la teneur en Lu.

### V.3.3. Etat de valence de l'ytterbium dans la série $\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Mn}_6\text{Sn}_6$

Les spectres d'absorption X (XANES) au seuil  $L_3$  de l'ytterbium, enregistrés sur la ligne ODE du synchrotron SOLEIL, sont présentés sur la figure V.14. Faute de temps, seuls les composés avec  $x = 0,50$  et  $x = 0,70$  ont été mesurés en plus du ternaire  $\text{YbMn}_6\text{Sn}_6$  ( $x = 0,00$ ) déjà présenté dans le chapitre III. Les spectres obtenus pour  $x = 0,50$  et  $x = 0,70$  sont mal résolus, en raison de la plus faible teneur en ytterbium de ces composés. L'erreur sur la mesure de la valence est donc plus importante. Cependant, ces mesures montrent clairement que l'ytterbium conserve un état de valence intermédiaire, même dans les composés les plus substitués, avec la présence des composantes divalente (2+) et trivalente (3+) sur les spectres XANES. En outre, bien qu'elles manquent de précision, les données XANES suggèrent que la substitution au lutécium s'accompagne d'une légère augmentation de la valence de l'ytterbium. Une nouvelle fois, on peut attribuer cette évolution de la valence comme résultant d'un accroissement de la pression chimique. Le remplacement d'une partie de l'ytterbium de valence intermédiaire par du lutécium de moindre volume atomique tend à réduire les distances interatomiques.

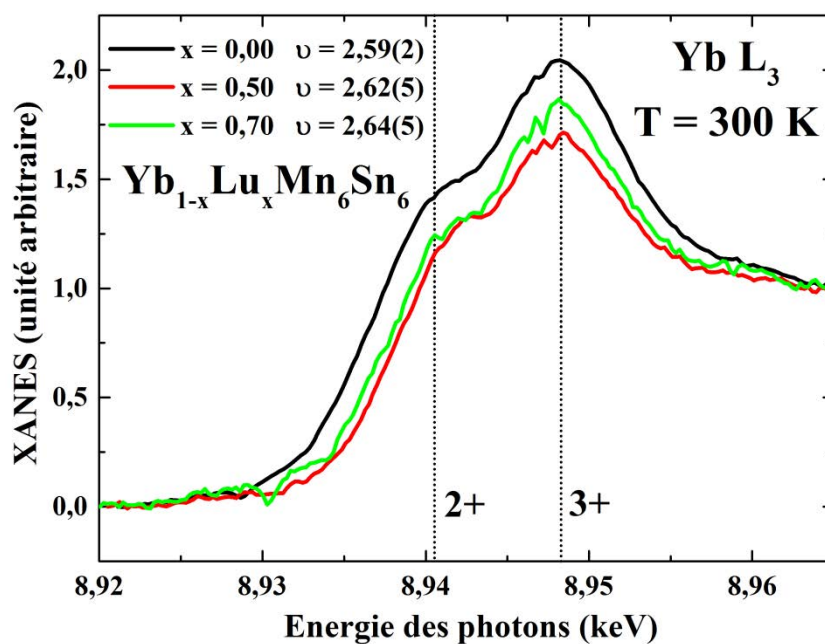


Figure V.14 : Spectres XANES au seuil  $L_3$  de l'ytterbium pour trois composés de la série  $\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Mn}_6\text{Sn}_6$ .

### V.3.4. Propriétés magnétiques et magnétocaloriques

Les courbes thermomagnétiques des nouveaux pseudo-ternaires  $\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Mn}_6\text{Sn}_6$  ( $0 < x < 1$ ) et des ternaires  $\text{YbMn}_6\text{Sn}_6$  et  $\text{LuMn}_6\text{Sn}_6$ , enregistrées au refroidissement sous 0,05 T, sont présentées sur la figure V.15. Tous les composés contenant de l'ytterbium s'ordonnent ferromagnétiquement avec une température de Curie qui augmente avec la teneur en lutécium (Tableau V.6). Le ternaire  $\text{LuMn}_6\text{Sn}_6$  est connu pour s'ordonner antiferromagnétiquement avec une température de Néel  $T_N \sim 353$  K [19] légèrement supérieure à la température maximale de mesure (350 K). Alors que l'état ferromagnétique du composé  $\text{YbMn}_6\text{Sn}_6$  est stable sur l'ensemble du domaine ordonné, tous les pseudo-ternaires se caractérisent par une baisse importante de l'aimantation en dessous de  $T_{AF}$ . Cela suggère que l'arrangement magnétique du sous-réseau de Mn évolue vers l'hélimagnétisme ou l'antiferromagnétisme. De tels comportements ont été observés dans les alliages  $\text{RMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{Ga}_x$  impliquant un élément R tri- ou tétravalent [2,6]. La température de transition  $T_{AF}$  augmente avec la teneur en lutécium (Tableau V.6) : le renforcement des interactions interplanaires Mn-Mn antiferromagnétiques est d'autant plus important que la teneur en Lu est grande, comme attendu dans ces systèmes lorsque la CEV augmente [10,22]. Notons que le saut d'aimantation visible vers 250 K sur les courbes des échantillons avec  $x = 0,25$  ;  $x = 0,70$  et  $x = 1,00$  a pour origine la mise en ordre de l'impureté ferromagnétique  $\text{Mn}_{2-x}\text{Sn}$ , celle-ci étant absente ou présente en quantité négligeable pour  $x = 0,00$  ;  $x = 0,15$  et  $x = 0,50$ .

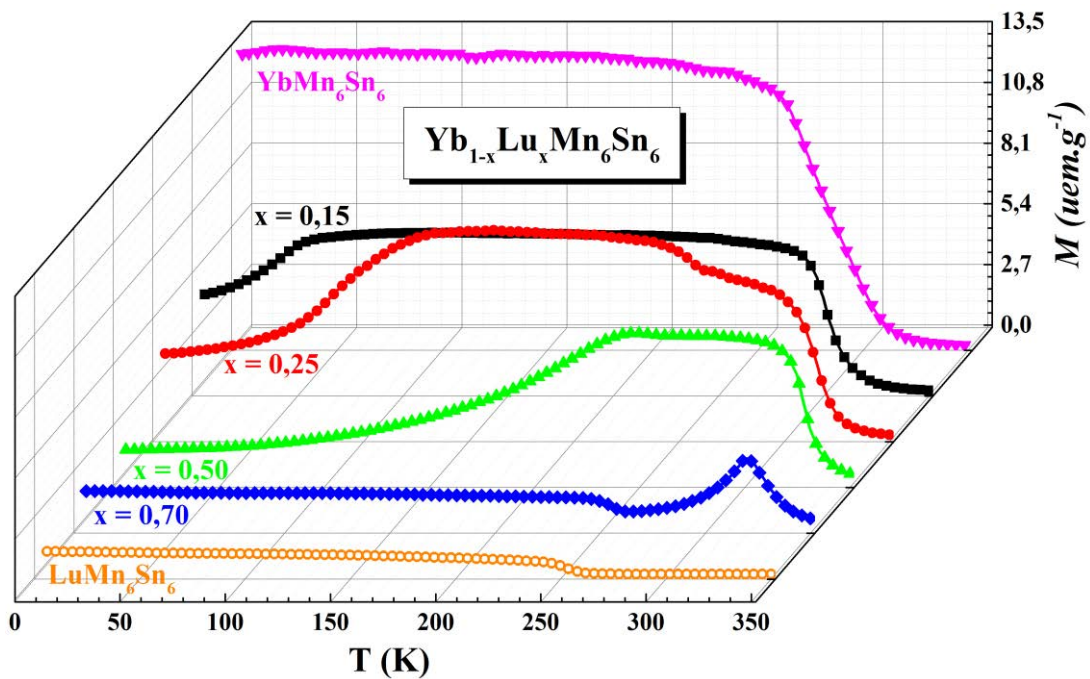


Figure V.15 : Courbes thermomagnétiques ( $\mu_0 H = 0,05$  T) des composés de la série  $\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Mn}_6\text{Sn}_6$ .

Composition	$T_C \pm 2$ (K)	$T_{AF} \pm 2$ (K)	$M_{max}$ à 5 K ( $\mu_B/u.f.$ )
x = 0,00	284	-	13,6
x = 0,15	300	44	12,0
x = 0,25	315	85	11,4
x = 0,50	327	221	11,2
x = 0,70	328	316	9,2
x = 1,00	-	$T_N \sim 353$ K	5,6

Tableau V.6 : Caractéristiques magnétiques des composés  $Yb_{1-x}Lu_xMn_6Sn_6$ . La température de Néel de  $LuMn_6Sn_6$  provient de la référence [19].

Le diagramme de phase magnétique ( $x, T$ ) de la solution solide  $Yb_{1-x}Lu_xMn_6Sn_6$  représenté sur la figure V.16 a été construit à partir des résultats des mesures thermomagnétiques macroscopiques. Il conviendra de préciser ces résultats par diffraction des neutrons, en particulier pour la région antiferromagnétique qui peut receler des structures hélimagnétique et/ou antiferromagnétique colinéaire. En effet, au sein du ternaire  $LuMn_6Sn_6$ , il a été observé que le sous-réseau de Mn s'ordonne en dessous du point de Néel selon l'arrangement antiferromagnétique colinéaire (vecteur de propagation  $\mathbf{k} = (0, 0, 1/2)$ ), avant d'évoluer, en dessous de  $T_t \sim 208$  K, vers une structure hélimagnétique incommensurable de vecteur de propagation  $\mathbf{k} = (0, 0, q_z \sim 0,33)$  [20,23].

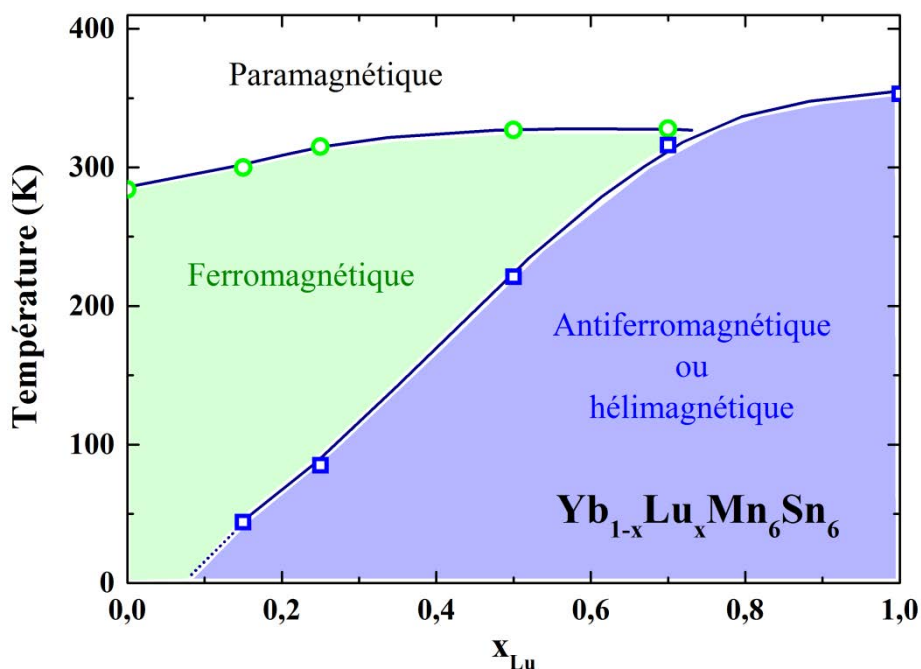


Figure V.16 : Diagramme de phase magnétique ( $x, T$ ) de la série  $Yb_{1-x}Lu_xMn_6Sn_6$ . Les carrés bleus repèrent les températures de transition antiferromagnétique ou hélimagnétique ( $T_{AF}$  ou  $T_N$ ) alors que les cercles verts repèrent les températures de mise en ordre ferromagnétique ( $T_C$ ) du sous-réseau de Mn.

L'intensification des interactions antiferromagnétiques lorsque la teneur en Lu augmente se manifeste également sur les isothermes magnétiques basses températures et dans les propriétés magnétocaloriques.

Les isothermes magnétiques enregistrées à 5 K en champ croissant et en champ décroissant ( $\mu_0 H_{\max} = 9$  T) sont représentées sur la figure V.17. Alors que le ternaire  $\text{YbMn}_6\text{Sn}_6$  se comporte comme un simple ferromagnétique doux, les dérivés pseudo-ternaires présentent une transition de type métamagnétique avec une valeur de champ seuil qui augmente avec la teneur en lutécium pendant que l'aimantation maximale mesurée sous 9 T se réduit (Tableau V.6). L'hystérèse magnétique entre les courbes enregistrées en champ croissant et celles obtenues en champ décroissant est faible et ne persiste pas en champ nul. Les processus d'aimantation sont donc faiblement irréversibles.

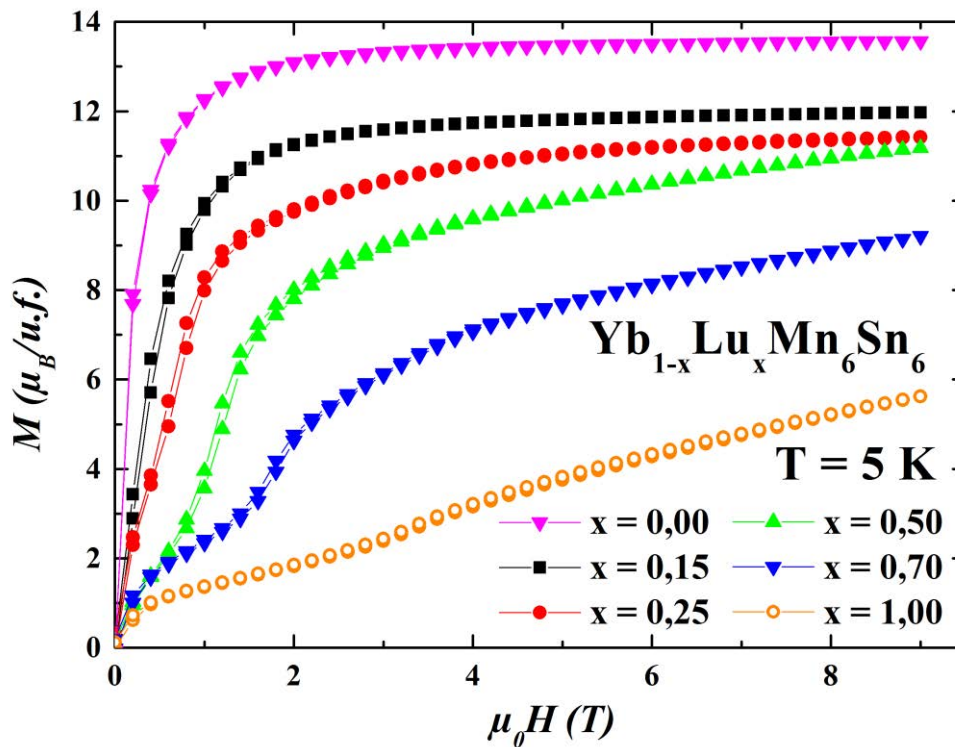


Figure V.17 : Courbes d'aimantation isotherme à  $T = 5$  K des composés de la série  $\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Mn}_6\text{Sn}_6$ .

Les courbes de variations d'entropie magnétique  $\Delta S_M(T)$  représentées sur la figure V.18 ont été calculées à partir d'isothermes magnétiques enregistrées sous un champ maximal de 2,4 T (cf. Chapitre I, section I.2.3.b.).

La variation d'entropie magnétique est maximale au voisinage de  $T_C$  dans  $\text{YbMn}_6\text{Sn}_6$  ( $-\Delta S_M^{\max} \sim 9,2$  mJ.cm<sup>-3</sup>.K<sup>-1</sup> pour  $\mu_0 \Delta H = 2,4$  T). L'amplitude maximale tend à diminuer lorsque la concentration en lutécium augmente. Pour des teneurs suffisantes en lutécium, l'effet magnétocalorique change de signe en dessous de  $T_{AF}$ , comportement caractéristique de la



présence d'interactions antiferromagnétiques [3,26]. Comme cela a déjà été souligné [3], les composés  $\text{RMn}_6\text{Sn}_6$  et leurs dérivés à transition du second ordre présentent peu d'intérêt pour les applications (*cf.* Chapitre VI). D'une part l'amplitude de l'effet est modérée et facilement outrepassée par d'autres composés à transition du second ordre comme  $\text{Y}_2\text{Fe}_{17}$  ( $-\Delta S_M^{\text{max}} \sim 20 \text{ mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$  pour  $\mu_0\Delta H = 2,4 \text{ T}$ ,  $T_c \sim 300 \text{ K}$ ) [27] ou encore  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{16}\text{Al}$  ( $-\Delta S_M^{\text{max}} \sim 15 \text{ mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$  pour  $\mu_0\Delta H = 2,0 \text{ T}$ ,  $T_c \sim 361 \text{ K}$ ) [28]. D'autre part, ce sont des alliages complexes souvent constitués d'éléments chimiques onéreux (ici Yb et/ou Lu).

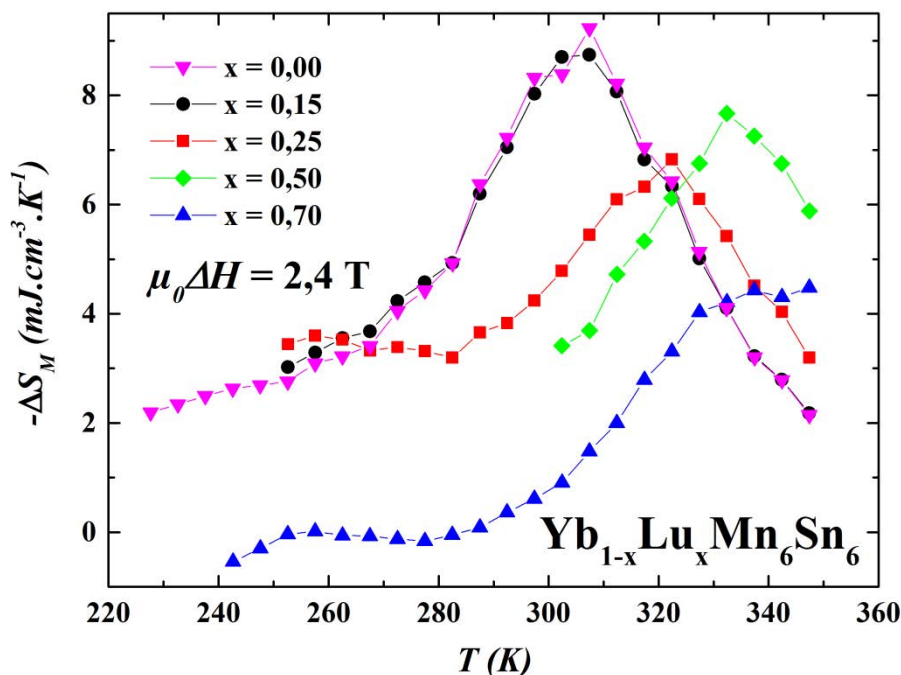


Figure V.18 : Evolution thermique de la variation d'entropie magnétique dans la série  $\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Mn}_6\text{Sn}_6$  pour une variation de champ de 2,4 T.

### V.3.5. Bilan et perspectives

Nos investigations ont permis de stabiliser les nouveaux composés  $\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Mn}_6\text{Sn}_6$ . Ce système constitue, à notre connaissance, la première mise en évidence de l'évolution de la structure magnétique du sous-réseau de Mn du ferromagnétisme vers l'antiferromagnétisme sous l'effet de la substitution chimique sur le site R. Alors que des éléments R divalents (= Mg, Ca) ne sont pas miscibles avec les éléments R trivalents (= Sc, Y, Lu), le caractère incomplètement divalent de l'ytterbium dans  $\text{YbMn}_6\text{Sn}_6$  ( $u \sim 2,6$ ) permet de le substituer par le lutécium trivalent et la solution solide  $\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Mn}_6\text{Sn}_6$  est continue. Lorsque la concentration en lutécium croît, les interactions Mn-Mn antiferromagnétiques se renforcent ce qui se traduit par la stabilisation d'états de faible aimantation (antiferromagnétique ou héli magnétique), à une

température d'autant plus élevée que  $x$  est grand, par des comportements de type métamagnétique en champ faible et par un changement de signe de l'effet magnétocalorique. Il conviendrait désormais de préciser les phénomènes en réalisant des expériences de diffraction des neutrons, en particulier dans la région antiferromagnétique du diagramme de phase  $(x, T)$  au sein de laquelle on peut s'attendre à observer des transitions magnétiques au refroidissement, d'une structure commensurable (C) vers une structure incommensurable (I), comme c'est le cas dans  $\text{LuMn}_6\text{Sn}_6$  ( $T_t \sim 208$  K). En général, les transitions de type C-I consistent en l'évolution d'une structure haute température hélimagnétique incommensurable vers une structure commensurable basse température, la structure commensurable étant favorisée par l'accroissement de l'anisotropie magnétique à basse température [29]. Dans les composés  $\text{RMn}_6\text{Sn}_6$ , la situation inverse se produit avec la stabilisation d'une structure I à basse température. Cette situation est peu fréquente et en général révélatrice de systèmes proches d'un point de Lifshitz [30,31], comme c'est le cas dans  $\text{NiBr}_2$  [32]. Un point de Lifshitz est un point critique d'un diagramme de phase magnétique  $(x, P)$  ( $P$  étant un paramètre externe comme la pression, le champ magnétique ou la composition) où les phases paramagnétique, commensurable et incommensurable se rencontrent. Des points triples où états paramagnétique, commensurable et incommensurable coexistent ont été mis en évidence dans le système  $\text{ZrMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{Ga}_x$  [3].

Enfin, il serait intéressant d'étudier les propriétés magnétorésistives des nouveaux alliages  $\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Mn}_6\text{Sn}_6$  au voisinage des transitions métamagnétiques. En effet des phénomènes de magnétorésistance géante ont été observés aux transitions métamagnétiques des composés  $\text{RMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{X}'_x$  ( $\text{X}'$  Ga ou In) [2,6,7,25].



## V.4. Références bibliographiques

- [1] T. Mazet, *Doctorat de l'Université Nancy I*, Nancy (2000).
- [2] C. Lefèvre, *Doctorat de l'Université Nancy I*, Nancy (2004).
- [3] H. Ihou-Mouko, *Doctorat de l'Université Nancy I*, Nancy (2006).
- [4] E. Teatum, K. Gschneidner, J. Waber, *Report LA-2345* (U.S. Department of Commerce, Washington DC, 1960).
- [5] L. Zhang, J.C.P. Klaasse, E. Brück, K.H.J. Buschow, F.R. De Boer, S. Yoshii, K. Kindo, C. Lefèvre, G. Venturini, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 224425.
- [6] F. Canepa, R. Duraj, C. Lefèvre, B. Malaman, A. Mar, T. Mazet, M. Napoletano, A. Szytula, J. Tobola, G. Venturini, A. Vernière, *J. Alloys Compd.* 383 (2004) 10.
- [7] S. Zhang, P. Zhao, Z. Cheng, R. Li, J. Sun, H. Zhang, B. Shen, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 212404.
- [8] G. Venturini, *J. Alloys Compd.* 314 (2001) 42.
- [9] T. Mazet, H. Ihou-Mouko, D.H. Ryan, C.J. Voyer, J.M. Cadogan, B. Malaman, *J. Phys. Condens. Matter* 22 (2010) 116005.
- [10] T. Mazet, R. Welter, B. Malaman, *J. Magn. Magn. Mater.* 204 (1999) 11.
- [11] C. Lefèvre, G. Venturini, B. Malaman, *J. Alloys Compd.* 343 (2002) 38.
- [12] P. Bonville, J. Hammann, J.A. Hodges, P. Imbert, G.J. Jéhanno, *Phys. Rev. Lett.* 57 (1986) 2733.
- [13] P. Bonville, G. Polatsek, J.A. Hodges, P. Imbert, G. LeBras, *Phys. B* 186-188 (1993) 254.
- [14] L.C. Andreani, E. Pavarini, E. Livioti, P. Santini, G. Amoretti, *Phys. B* 230-232 (1997) 523.
- [15] P. Bonville, E. Vincent, E. Bauer, *Eur. Phys. J. B* 8 (1999) 363.
- [16] T. Mazet, D. Malterre, M. François, L. Eichenberger, M. Grioni, C. Dallera, G. Monaco, *Phys. Rev. B* 92 (2015) 075105.
- [17] C. Lefèvre, G. Venturini, *J. Alloys Compd.* 340 (2002) 43.
- [18] S. Doniach, *Phys. B* 91 (1977) 231.
- [19] G. Venturini, B. Chafik El Idrissi, B. Malaman, *J. Magn. Magn. Mater.* 94 (1991) 35.
- [20] G. Venturini, D. Fruchart, B. Malaman, *J. Alloys Compd.* 236 (1996) 102.
- [21] D.M. Clatterbuck, K.A. Gschneidner Jr., *J. Magn. Magn. Mater.* 207 (1999) 78.
- [22] T. Mazet, R. Welter, B. Malaman, *J. Alloys Compd.* 284 (1999) 54.
- [23] G. Venturini, B. Malaman, *J. Magn. Magn. Mater.* 377 (2015) 159.
- [24] T. Mazet, *communication privée*.
- [25] T. Mazet, H. Ihou-Mouko, J.F. Marêché, B. Malaman, *Eur. Phys. J. B* 74 (2010) 487.
- [26] A.M. Tishin, Y.I. Spichkin, *The Magnetocaloric Effect and Its Applications* (Institute of Physics Publishing, 2003).
- [27] K. Mandal, A. Yan, P. Kersch, A. Handstein, O. Gutfleisch, K.-H. Müller, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 37 (2004) 2628.
- [28] R. Guetari, R. Bez, A. Belhadj, K. Zehani, A. Bezerghéanu, N. Mliki, L. Bessais, C.B. Cizmas, *J. Alloys Compd.* 588 (2014) 64.
- [29] J. Rossat-Mignod, *Methods of Experimental Physics: Neutron Scattering, Vol. 3* (Academic Press, New York, 1987).
- [30] R.M. Hornreich, M. Luban, S. Shtrikman, *Phys. Rev. Lett.* 35 (1975) 1678.

- [31] R.M. Hornreich, J. Magn. Magn. Mater. 15-18 (1980) 387.
- [32] A. Adam, D. Billerey, C. Terrier, R. Mainard, L.P. Regnault, J. Rossat-Mignod, P. Mériel, Solid State Commun. 35 (1980) 1.

# Chapitre VI

## Matériaux magnétocaloriques pour les applications à haute température

### IV.1. Généralités sur l'effet magnétocalorique

#### VI.1.1. Historique

L'effet magnétocalorique (EMC) correspond à un changement de température ou d'entropie d'un solide placé dans un champ magnétique variable [1]. Bien que souvent attribuée à l'allemand Emil Warburg [2,3], la découverte expérimentale de l'effet magnétocalorique est en fait à mettre au crédit de Pierre Weiss et Auguste Piccard [4]. En 1917, ils observèrent un changement de température mesurable et réversible, en appliquant un champ magnétique sur le nickel à une température proche de sa température de Curie ( $T_c \sim 354 \text{ °C}$ ). La température du métal augmenta de  $0,7 \text{ °C}$  pour un champ magnétique appliqué de  $1,5 \text{ T}$ . La réversibilité du processus a permis de dissocier ce phénomène de la chaleur dissipée lors d'un cycle d'hystérésis, qui est égale à l'aire comprise dans le cycle dans le diagramme M-H, d'après la loi émise par Warburg [2].

Le principe fondamental et les explications thermodynamiques du phénomène ont ensuite été développés indépendamment par Debye en 1926, puis Giauque en 1927 [5,6]. Ils suggérèrent l'utilisation de l'EMC dans des procédés permettant d'atteindre de très basses températures par un processus de désaimantation adiabatique, c'est la réfrigération magnétique. Le premier prototype fut réalisé, quelques années plus tard, par Giauque et MacDougall, en utilisant le sel paramagnétique de gadolinium  $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  sous un champ de  $0,8 \text{ T}$ . Il permit d'atteindre une température de  $0,25 \text{ K}$  à partir d'une température initiale de  $1,5 \text{ K}$  [7].

La réfrigération magnétique s'est ensuite fortement répandue dans le domaine des très basses températures, et ce n'est que dans les années soixante-dix qu'elle se développa aux alentours de la température ambiante. En 1976, Brown créa un prototype travaillant à la température ambiante et permettant d'atteindre une différence de température de  $47 \text{ K}$  entre l'échangeur chaud (à  $319 \text{ K}$ ) et l'échangeur froid (à  $272 \text{ K}$ ), en utilisant du gadolinium et un

champ magnétique de 7 T [8]. Puis, la découverte en 1997 d'un EMC géant dans le composé  $Gd_5(Si_2Ge_2)$  par Pecharsky et Gschneidner [9] entraîna une intense activité de recherche pour exploiter cet effet dans diverses applications telles que : la production de froid (réfrigération magnétique), la production de chaleur (pompes à chaleur) ou la conversion d'énergie. Le but est, d'une part, d'identifier des matériaux magnétocaloriques performants, non toxiques et le moins coûteux possible et, d'autre part, d'optimiser le fonctionnement des machines magnétocaloriques.

### VI.1.2. Définition et approche thermodynamique

#### - L'effet magnétocalorique

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

L'application d'un champ magnétique aligne les moments magnétiques qui sont initialement désordonnés par l'agitation thermique. Ceci a pour conséquence une diminution de la valeur de l'entropie magnétique ( $\Delta S_M < 0$ ). Si cette opération est réalisée de façon adiabatique, *i.e.* 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 ( $\Delta T_{ad} > 0$ ). Si le processus est réversible, une désaimantation adiabatique provoquera une diminution de la température jusqu'à sa valeur initiale [1]. Dans le cas d'un système antiferromagnétique, l'application du champ magnétique peut conduire à l'effet inverse ( $\Delta S_M > 0$  ;  $\Delta T_{ad} < 0$ ), puisque le champ magnétique appliqué tend à désordonner l'arrangement antiparallèle des moments.

L'effet magnétocalorique est donc défini comme la variation adiabatique de température ( $\Delta T_{ad}$ ) ou à la variation isotherme d'entropie ( $\Delta S_M$ ) d'un solide placé dans un champ magnétique variable [1]. Il passe en général par des extrema aux températures de transitions magnétiques. 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 [1].

- Approche thermodynamique

Thermodynamiquement, l'expression de l'entropie d'un matériau magnétique à pression constante dépend du champ magnétique  $H$  et de la température  $T$ , on la note  $S(T, H)_P$ . Comme nous l'avons évoqué précédemment, elle comprend une contribution magnétique ( $S_M$ ) et deux termes relatifs à la température : l'entropie de réseau ( $S_R$ ) et l'entropie électronique ( $S_E$ ) [1].

$$S(T, H)_P = S_M(T, H)_P + S_R(T)_P + S_E(T)_P \quad \text{VI.1}$$

Lorsque l'on effectue une variation de champ de  $H_0$  à  $H_1$  ( $H_1 > H_0$ ) de façon adiabatique et réversible (*i.e.* quand l'entropie totale du système reste constante), un système ferromagnétique subit une augmentation de température  $\Delta T_{ad}$  et une diminution de l'entropie magnétique  $\Delta S_M$ . Ces deux grandeurs physiques permettent de quantifier l'ampleur de l'effet magnétocalorique. Elles peuvent être déterminées à partir des courbes d'entropie en fonction de la température  $S(T)$  comme l'illustre la figure VI.1. L'élévation de température  $\Delta T_{ad}$  est égale à la différence isentropique des courbes  $S(T)$  à  $H_0$  et  $H_1$ . La différence entre les courbes d'entropie à  $H_0$  et  $H_1$  à une température donnée correspond quant à elle à la variation de l'entropie magnétique  $\Delta S_M$ . Expérimentalement, il est possible d'évaluer indirectement ces grandeurs par des mesures d'aimantation et/ou de chaleur spécifique, à partir des relations thermodynamiques décrites dans les paragraphes suivants.

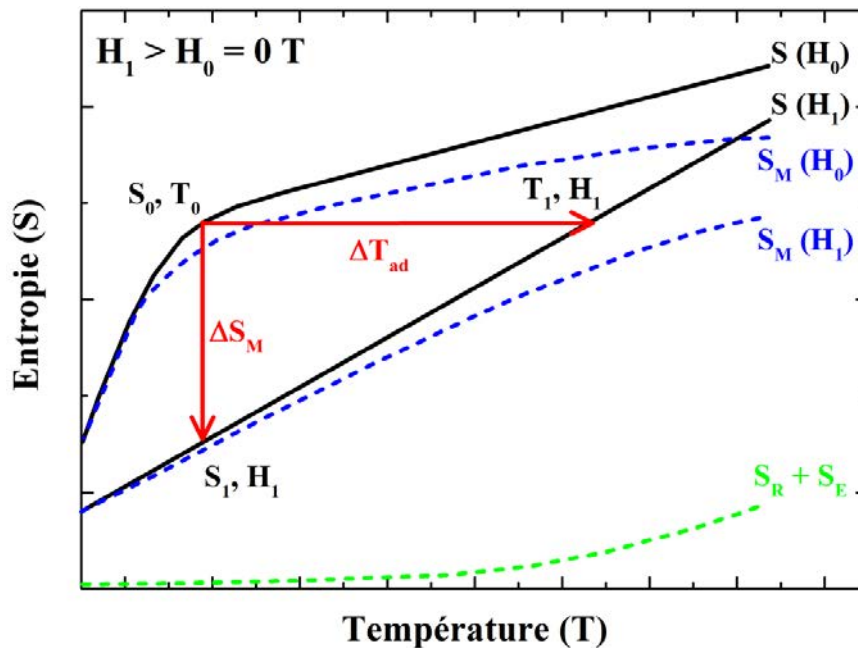


Figure VI.1 : Exemple de courbes d'entropie à basse température d'après la référence [1]. Détermination graphique des grandeurs  $\Delta T_{ad}$  et  $\Delta S_M$ .

- Relation entre la variation d'entropie magnétique  $\Delta S_M$  et l'aimantation  $M$

Les propriétés thermodynamiques d'un système, lorsque la température  $T$  et la pression  $P$  sont imposées, sont décrites par l'énergie libre de Gibbs  $G$ . Pour un système magnétique, elle est définie à pression constante par une fonction de la température  $T$ , de la pression  $P$  et du champ  $H$  :

$$G = U - TS + PV - MH \quad \text{VI.2}$$

$U$  est l'énergie interne du système,  $S$  l'entropie et  $M$  l'aimantation. Sa dérivée totale s'écrit :

$$dG = VdP - SdT - MdH \quad \text{VI.3}$$

Les variables intensives de l'énergie libre de Gibbs que sont l'entropie  $S$ , l'aimantation  $M$  et le volume  $V$ , conjugués aux variables extensives  $T$ ,  $P$  et  $H$ , sont liées par les relations suivantes, déduites de l'expression VI.3 :

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

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

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

A partir des expressions VI.4 et VI.5, il est possible d'obtenir l'une des relations de Maxwell [1] qui relie la variation d'entropie  $\Delta S_M$  à l'aimantation  $M$ , au champ magnétique  $H$  et à la température  $T$  :

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

Pour une transformation adiabatique, l'intégration de cette relation entre deux valeurs du champ magnétique ( $H_i$  et  $H_f$ ) donne :

$$\Delta S_M(T, \Delta H) = \int_{H_i}^{H_f} \left( \frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH \quad \text{VI.8}$$

L'équation VI.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'expression se réduit à :

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

On peut donc déterminer expérimentalement la variation d'entropie magnétique  $\Delta S_M$  si l'on connaît la dépendance en champ et en température de l'aimantation  $M$ . L'équation VI.9 est à l'origine de la méthode de détermination de  $\Delta S_M$ , proposée par Pecharsky et Gschneidner [10], et décrite dans le chapitre I (Section I.2.3.b.).

- Relation entre  $\Delta S_M$ ,  $\Delta T_{ad}$  et la chaleur spécifique  $C_p$

La chaleur spécifique  $C_p$  d'un matériau est définie comme la quantité de chaleur  $\delta Q$  à lui apporter pour élever sa température d'un degré. A pression constante, on peut écrire :

$$C_p = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_p \quad \text{VI.10}$$

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

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad \text{VI.11}$$

En considérant l'entropie à  $T = 0$  K comme nulle, on peut écrire :

$$S(T) = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \quad \text{VI.12}$$

Après avoir effectué des mesures de chaleur spécifique  $C_p(T)$  sous deux champs magnétiques  $H_0$  et  $H_1$  (avec  $H_0 < H_1$ ) et à l'aide des courbes d'entropie en fonction de la température  $S(T)$ , obtenues après intégration (équation VI.12) pour les deux valeurs de champ, on détermine  $\Delta S_M$  à l'aide de la relation suivante [10,11]:

$$\Delta S_M = \int_0^T \left( \frac{C_p(T, H_1) - C_p(T, H_0)}{T} \right) dT \quad \text{VI.13}$$

Ou encore :

$$\Delta S_M(\Delta H, T) = S(H_1, T) - S(H_0, T) \quad \text{VI.14}$$

$\Delta T_{ad}$  est quant à lui obtenu à l'aide de la relation suivante :

$$\Delta T_{ad}(\Delta H, T) = T(H_1, S) - T(H_0, S) \quad \text{VI.15}$$

Les différences isothermes (équation VI.14) et isentropiques (équation VI.15) entre les courbes d'entropie  $S(T)$  pour deux champs magnétiques  $H_0$  et  $H_1$ , calculées à partir des courbes de chaleur spécifique  $C_p(T)$ , permettent d'accéder aux deux paramètres caractérisant l'EMC d'un composé ( $\Delta S_M$  et  $\Delta T_{ad}$ ).

Les mesures de chaleur spécifique sont néanmoins plus longues et plus complexes à mettre en place que les mesures d'aimantation en fonction du champ. Les calculs de  $\Delta T_{ad}$  sont donc moins fréquents dans la littérature et sont en général effectués après que la détermination de  $\Delta S_M$  par mesures magnétiques a révélé des propriétés magnétocaloriques intéressantes. Les valeurs de  $\Delta T_{ad}$  sont généralement comprises entre quelques K et quelques dizaines de K et celles de  $\Delta S_M$  entre quelques dizaines de  $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$  et quelques centaines de  $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$ .

Notons que certains dispositifs, auxquels nous n'avons pas accès au laboratoire, permettent une estimation directe de l'EMC. Ils mesurent la différence entre la température finale et la température initiale d'un échantillon soumis à une variation de champ magnétique.

Dans ce travail, tous les matériaux magnétocaloriques ont été étudiés en comparant les variations isothermes d'entropie  $\Delta S_M$  obtenues à partir de mesures d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué (cf. Chapitre I, section I.2.3.b.).

### VI.1.3. Evaluation de la performance d'un matériau magnétocalorique

Les deux principaux critères auxquels les matériaux magnétocaloriques doivent répondre pour envisager leur utilisation dans les applications sont :

- une variation d'entropie magnétique  $\Delta S_M(T)$  élevée,
- une variation de température  $\Delta T_{ad}$  élevée et une faible capacité calorifique.

Ces deux grandeurs physiques sont étroitement liées à la nature de la transition magnétique correspondante, qui peut être du premier ordre ou du second ordre (Figure VI.2).



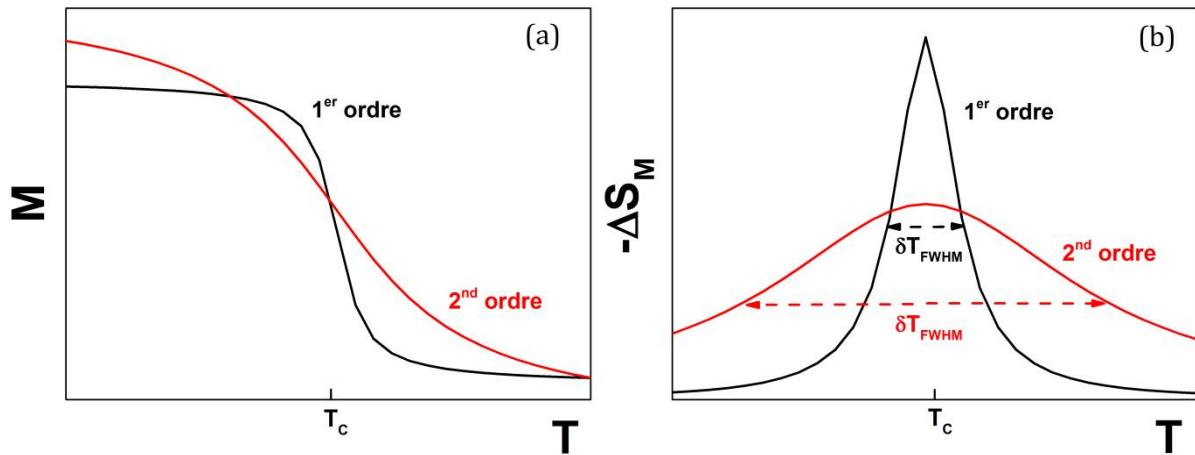


Figure VI.2 : Représentation schématique des réponses magnétiques (a) et magnétocaloriques (b) de matériaux à transition du premier ordre (courbes noires) et du second ordre (courbes rouges).

Les matériaux possédant une transition de phase du premier ordre présentent de fortes variations d'entropie magnétique  $\Delta S_M(T)$  et de température  $\Delta T_{ad}$ , mais qui ne s'étendent que sur un faible domaine de température  $\delta T_{FWHM}$ . C'est dans cette situation que l'on retrouve les matériaux à EMC géant. Cependant, il est nécessaire de rappeler que l'irréversibilité des phénomènes peut entraîner des artefacts de mesure. La relation de Maxwell  $\left(\frac{\partial S(T,H)}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial M(T,H)}{\partial T}\right)_H$  [1], utilisée pour déterminer la valeur de  $\Delta S_M$  à partir des mesures d'aimantation (cf. Chapitre I, section I.2.3.b.), n'est applicable que dans le cas d'un système à l'équilibre, son utilisation pour une transition du premier ordre peut conduire à des surestimations de  $\Delta S_M$  [12,13]. Ces matériaux à transition du premier ordre présentent également quelques inconvénients d'ordre technique. Les pertes par hystérèse (thermique ou magnétique) ainsi que la cinétique de transformation parfois lente pourraient réduire l'efficacité des matériaux à EMC géant dans les systèmes utilisant des cycles thermodynamiques rapides [14]. De plus, les modifications structurales accompagnant la plupart de ces transitions peuvent être à l'origine d'un vieillissement précoce des matériaux [15].

Pour les matériaux du second ordre, les amplitudes de  $\Delta S_M(T)$  et  $\Delta T_{ad}$  sont en général plus faibles mais l'effet s'étale sur un plus large domaine de température  $\delta T_{FWHM}$  et est exempt des phénomènes pénalisants tels que l'hystérèse, la cinétique lente et les modifications structurales.

Pour évaluer précisément et comparer les performances magnétocaloriques d'un matériau, une étude indépendante de  $\Delta S_M(T)$  et  $\Delta T_{ad}$  est insuffisante. Il est nécessaire d'introduire d'autres critères comme la capacité de réfrigération  $q$  ou le pouvoir de refroidissement relatif  $RCP$  (Relative Cooling Power) afin d'obtenir une estimation complète des propriétés magnétocaloriques [1,14] :

- La capacité de réfrigération  $q$  correspond à l'aire sous la courbe de variation d'entropie magnétique  $\Delta S_M(T)$  entre deux températures choisies autour du maximum de la variation d'entropie (en général à  $\Delta T = \pm 30$  K de la température de Curie  $T_C$ ) (Figure VI.3.a). Elle prend donc en compte à la fois la forme et la largeur du pic :

$$q = \int_{T_C - \Delta T}^{T_C + \Delta T} \Delta S_M(T) dT$$

Cette grandeur équivaut à la quantité de chaleur qui peut être transmise pendant un cycle thermodynamique. Elle permet de comparer les performances de différents matériaux sur un même intervalle de température, quelle que soit la forme du pic de variation d'entropie magnétique.

- Le pouvoir de refroidissement relatif, ou  $RCP$  (Relative Cooling Power), est défini comme le produit de la variation d'entropie maximale  $-\Delta S_M^{max}$  et de la largeur à mi-hauteur  $\delta T_{FWHM}$  du pic d'entropie magnétique (Figure VI.3.b) :

$$RCP(S) = -\Delta S_M^{max} \times \delta T_{FWHM}$$

Il est possible d'élargir l'emploi de la  $RCP$  aux courbes de variation de température adiabatique  $\Delta T_{ad}$  [16]. En travaillant de façon similaire sur ces courbes on obtient alors :

$$RCP(T) = -\Delta T_{ad}^{max} \times \delta T_{FWHM}$$

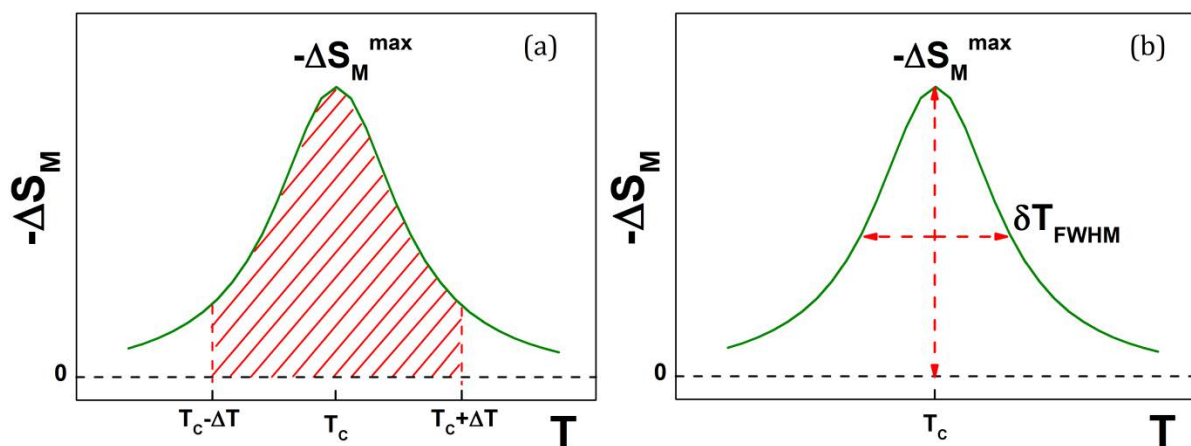


Figure VI.3 : Représentation graphique de la capacité de réfrigération  $q$  (a) et du pouvoir de refroidissement relatif  $RCP$  (b).

Pour des réponses magnéto-caloriques classiques des matériaux à transition du second ordre, les valeurs de  $q$  valent environ trois-quarts des valeurs de  $RCP$ . En tenant compte de ces différents aspects, la différence de performance entre les matériaux à transition du premier ordre et du second ordre est nettement réduite.

#### VI.1.4. Applications

Comme nous l'avons évoqué précédemment, la majeure partie des travaux de recherche sur les matériaux magnéto-caloriques s'est concentrée sur la réfrigération magnétique. Au début du siècle dernier, elle a été envisagée et utilisée avec succès pour atteindre les très basses températures [5-7], plus tard, les études se sont fortement développées aux alentours de la température ambiante [8,9]. Le principe de la réfrigération magnétique peut être comparé à celui de la méthode traditionnelle par compression de vapeur (Figure VI.4). L'idée est de remplacer les cycles de compression-détente de gaz réfrigérants, toxiques pour l'environnement (gaz de type CFC, HCFC ou HFC), par des cycles d'aimantation-désaimantation d'un matériau magnéto-calorique. La technologie est fonctionnelle [17-20] et écologique étant donné l'absence de gaz nocifs ainsi que le meilleur rendement énergétique des systèmes magnéto-caloriques par rapport à celui des systèmes actuels [1]. A ce jour, les coûts élevés, des matériaux magnéto-caloriques performants d'une part, et du système à mettre en place d'autre part (source de champ, mise en forme des matériaux ...), sont le principal frein à la commercialisation à grande échelle de cette technologie. Toutefois, la commercialisation des premières unités de froid magnétique, sous forme de cave à vin, serait imminente [21,22]. La recherche est toujours active dans ce domaine, qu'il s'agisse de découvrir de nouvelles familles de matériaux magnéto-caloriques, d'améliorer les propriétés de ceux déjà identifiés ou encore d'optimiser les systèmes de réfrigération (cycles thermodynamiques, source de champ magnétique).

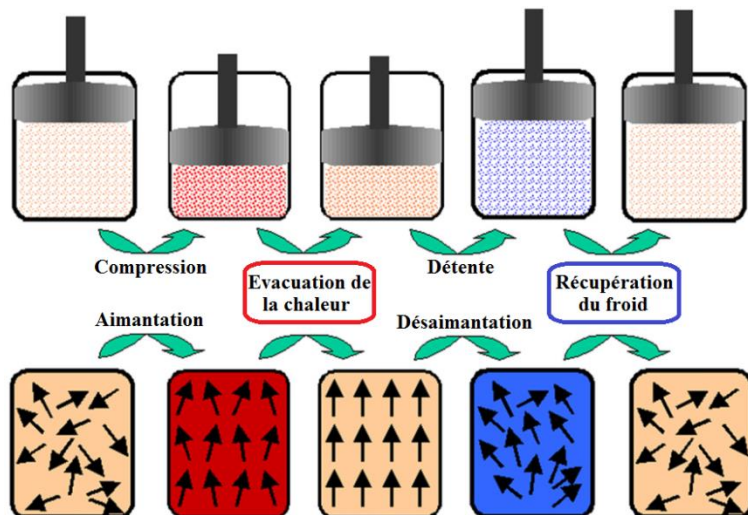


Figure VI.4 : Comparaison entre les cycles d'aimantation-désaimantation (réfrigération magnétique) et de compression-détente (réfrigération traditionnelle) [20].

Depuis plus récemment, l'EMC est étudié pour être mis à profit dans d'autres applications, plus particulièrement dans des technologies travaillant à des températures supérieures à la température ambiante [23]. On trouve parmi celles-ci la production de chaleur (pompes à chaleur) [24,25], la réfrigération haute température [25] ou encore la conversion d'énergie [26–29]. Cette dernière technique vise à convertir la chaleur en énergie mécanique ou électrique via l'effet magnétocalorique (qu'on nomme aussi 'effet thermomagnétique'). Il s'agit de cycler thermiquement un matériau de part et d'autre de sa température de Curie en présence d'un champ magnétique afin de convertir de la chaleur en énergie mécanique ou électrique. Les systèmes peuvent être rotatifs (roue de Curie) ou statiques (systèmes à induction). Comme le principe de fonctionnement repose essentiellement sur la forte variation de l'aimantation, on parle de générateur thermomagnétique. Cette technologie devrait permettre de valoriser les chaleurs fatales de bas niveau ( $< 500$  K) issues de certains procédés industriels [30]. Elle s'inspire de travaux sur les générateurs pyromagnétiques, réalisés par Tesla et Edison et datant de la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle [31,32]. La technologie de conversion de chaleur nécessite des matériaux possédant un EMC significatif et pouvant travailler à haute température, *i.e.* avec une température de Curie supérieure à la température ambiante (l'EMC est en général maximal pour des températures proches de la  $T_C$ ).

### **VI.1.5. Les matériaux**

Pour répondre aux besoins de la réfrigération magnétique à température ambiante, les recherches menées essentiellement ces vingt dernières années ont conduit à la découverte de nombreux matériaux magnétocaloriques performants fonctionnant autour de 300 K. Citons simplement les deux familles de matériaux les plus prometteuses que sont  $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$  et  $\text{MnFe}(\text{As},\text{P})$  [14,33]. Présentement, seul un faible pourcentage des travaux est consacré aux applications à haute température, si bien que l'on recense très peu de matériaux magnétocaloriques pouvant travailler à des températures supérieures à 350 K. Le développement des applications à haute température passe donc par la découverte de matériaux stables, constitués d'éléments non toxiques et peu chers, et possédant de bonnes propriétés magnétocaloriques à des températures élevées ( $\sim 330 - 500$  K). Il est rare qu'un composé à base de terres rares présente une température de transition magnétique supérieure à 350 K. Les candidats les plus prometteurs sont donc les matériaux à base de métaux de transition. En effet, ceux-ci sont abondants et donnent souvent lieu à des transitions magnétiques au-dessus de la température ambiante. Dans ce chapitre, nous étudions l'EMC de composés intermétalliques à base de métaux de transition et possédant des  $T_C$  élevées.

## IV.2. Propriétés magnétiques et magnétocaloriques des nouveaux composés $\text{Mn}_{4-x}\text{Fe}_x\text{Ga}_2\text{Sn}$

### VI.2.1. Introduction

Au cours de sa thèse, H. Ihou-Mouko a stabilisé le composé intermétallique  $\text{Mn}_{4-x}\text{Ga}_2\text{Sn}$  [34,35]. Il cristallise dans une structure hexagonale lacunaire, isotype de  $\eta\text{-Fe}_{2-x}\text{Ge}$  (aussi appelée  $\text{Fe}_{6,5}\text{Ge}_4$ ) de groupe d'espace  $P6_3/mmc$ . Ce type structural est obtenu en doublant le paramètre  $a$  de la structure type  $\text{Ni}_2\text{In}$ .  $\text{Mn}_{4-x}\text{Ga}_2\text{Sn}$  s'ordonne ferromagnétiquement à  $T_C \sim 322$  K et subit une seconde transition à  $T_t \sim 55$  K. Cette transition basse température est liée à une réorientation de la direction de facile aimantation : les moments magnétiques sont alignés suivant l'axe  $c$  à haute température et s'en écartent en dessous de  $T_t$ , sans pour autant rejoindre le plan de base. Le moment magnétique moyen par atome de manganèse est de  $\sim 1,8 \mu_B$ .

La transition de second d'ordre qui a lieu à  $T_C \sim 322$  K donne naissance à un EMC modéré. Au voisinage de la  $T_C$ , la valeur maximale de la variation d'entropie magnétique est égale à  $-\Delta S_M \sim 25 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$  pour une variation de champ de 5 T [34,35]. Dans ce travail, nous étudions l'effet de la substitution chimique partielle du manganèse par le fer (élément moins coûteux). La littérature rapporte que ce type de substitution peut modifier les propriétés magnétiques et magnétocaloriques des matériaux. C'est le cas dans les familles  $\text{Mn}_{5-x}\text{Fe}_x\text{Si}_3$  [36] ou  $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_{11,7}\text{Si}_{1,3}\text{H}_8$  [37].

### VI.2.2. Synthèse et cristallographie des composés $\text{Mn}_{4-x}\text{Fe}_x\text{Ga}_2\text{Sn}$

Tous les alliages ont été synthétisés en suivant le protocole A (*cf.* Chapitre I, section I.1.1.) et en effectuant les recuits à une température de 550 °C. Nos investigations ont permis de stabiliser les nouveaux composés de la solution solide  $\text{Mn}_{4-x}\text{Fe}_x\text{Ga}_2\text{Sn}$  avec  $x = 0 ; 0,1 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,8$ . Les mesures effectuées à la microsonde électronique montrent que les compositions réelles des phases sont très proches des compositions nominales.

Les affinements Rietveld réalisés sur les données de diffraction des rayons X (Figure VI.5) indiquent que tous les alliages sont isotypes de  $\eta\text{-Fe}_{2-x}\text{Ge}$ . On relève la présence de quelques raies de diffraction supplémentaires dues aux impuretés  $\text{MnO}$  et/ou  $\text{MnSn}_2$ , mais dont la proportion ne dépasse jamais quelques % en masse. Les principaux paramètres cristallins du composé  $\text{Mn}_4\text{Ga}_2\text{Sn}$  issus des affinements Rietveld sont répertoriés dans le tableau VI.1. La composition déduite des taux d'occupation affinés est égale à  $\text{Mn}_{3,8\pm 0,2}\text{Ga}_{2\pm 0,1}\text{Sn}_{1\pm 0,1}$ . Elle est en

accord avec la composition nominale ainsi qu'avec celle obtenue à la microsonde. La densité théorique calculée est égale à  $\sim 6,15 \text{ g.cm}^{-3}$ .

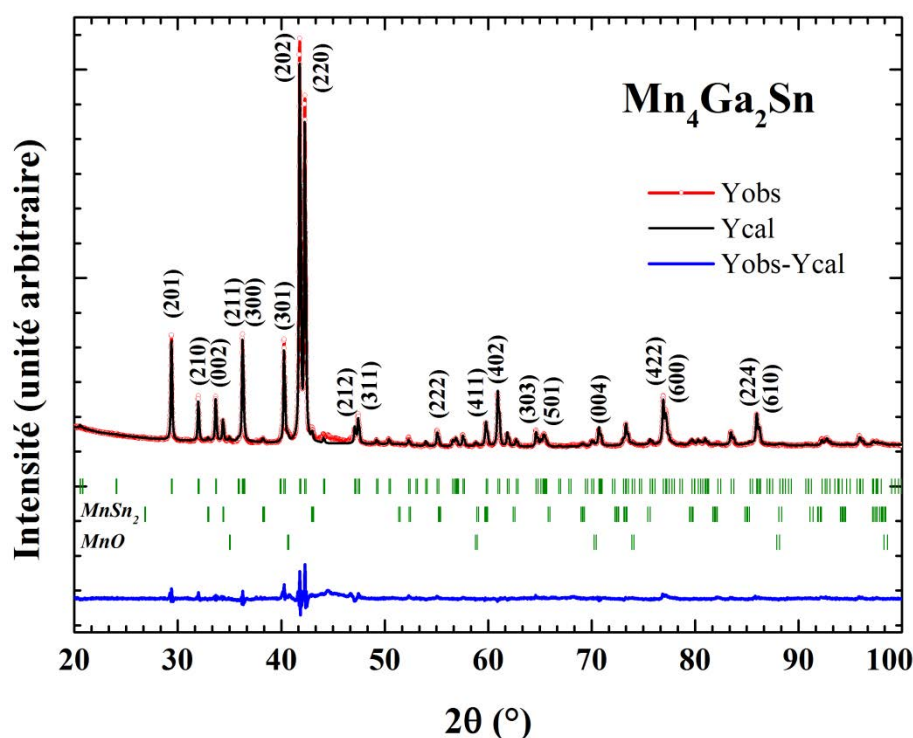


Figure VI.5 :  
Diffractogramme de  
rayons X du composé  
 $\text{Mn}_4\text{Ga}_2\text{Sn}$ .

Atome	Position	x	y	z	Occupation
Mn <sub>1</sub>	6g	1/2	0	0	0,90(6)
Mn <sub>2</sub>	6h	0,1562(1)	0,3125(3)	1/4	0,79(5)
Sn <sub>1</sub>	2a	0	0	0	0,44(2)
Sn <sub>2</sub>	2c	2/3	1/3	3/4	0,66(4)
Ga <sub>3</sub>	6h	0,1989(1)	0,3978(2)	3/4	0,92(4)
Sn <sub>3</sub>	6h	0,1989(1)	0,3978(2)	3/4	0,08(4)

$R_{\text{Bragg}} = 8,8 \%$  ;  $R_{\text{wp}} = 10,9 \%$

Tableau VI.1 : Résultats de l'affinement du diffractogramme de rayons X du composé  $\text{Mn}_4\text{Ga}_2\text{Sn}$ .

D'après les résultats des affinements des données de diffraction X, les atomes de metalloïde Ga et Sn se répartissent sur les sites 2a, 2c et 6h (voir Tableau VI.1). Cette technique ne permet pas de distinguer les éléments Mn et Fe étant donné la proximité de leurs numéros atomiques ( $Z = 25$  pour Mn et  $Z = 26$  pour Fe). Il n'est donc pas possible de déterminer la distribution des atomes de fer sur les deux sites cristallographiques d'accueil du métal de transition (6g et 6h). Le tableau VI.2 montre que la substitution de Mn par Fe s'accompagne d'une contraction des paramètres de maille en raison de la différence entre les rayons atomiques des deux éléments mis en jeu ( $r_{\text{Fe}} = 1,274 \text{ \AA} < r_{\text{Mn}} = 1,304 \text{ \AA}$  [38]). Notons que les tentatives de synthèse du composé

avec  $x = 1$  ont échoué. L'échantillon final obtenu est multiphasé et contient au moins une impureté non identifiée. Ces observations laissent penser que la limite de la solution solide  $\text{Mn}_{4-x}\text{Fe}_x\text{Ga}_2\text{Sn}$  se situe au voisinage de  $x \sim 0,9$ .

Composé	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )
$\text{Mn}_4\text{Ga}_2\text{Sn}$	8,548(1)	5,325(1)	337,0(1)
$\text{Mn}_{3,9}\text{Fe}_{0,1}\text{Ga}_2\text{Sn}$	8,517(1)	5,301(1)	333,1(1)
$\text{Mn}_{3,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Ga}_2\text{Sn}$	8,516(1)	5,288(1)	332,1(1)
$\text{Mn}_{3,4}\text{Fe}_{0,6}\text{Ga}_2\text{Sn}$	8,499(1)	5,271(1)	329,7(1)
$\text{Mn}_{3,2}\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_2\text{Sn}$	8,488(1)	5,259(1)	328,1(1)

Tableau VI.2 : Paramètres et volume de maille affinés, à partir des données de diffraction X, pour les composés  $\text{Mn}_{4-x}\text{Fe}_x\text{Ga}_2\text{Sn}$  ( $P6_3/mmc$ ).

### VI.2.3. Propriétés magnétiques macroscopiques

Les courbes thermomagnétiques des cinq composés étudiés sont représentées sur la figure VI.6. Elles ont été obtenues en mesurant l'aimantation en température décroissante sous un champ appliqué de 0,05 T. Nous avons utilisé le VSM ADE pour les hautes températures (de 300 K à 600 K) et le PPMS 9T pour les basses températures (de 5 K à 350 K).

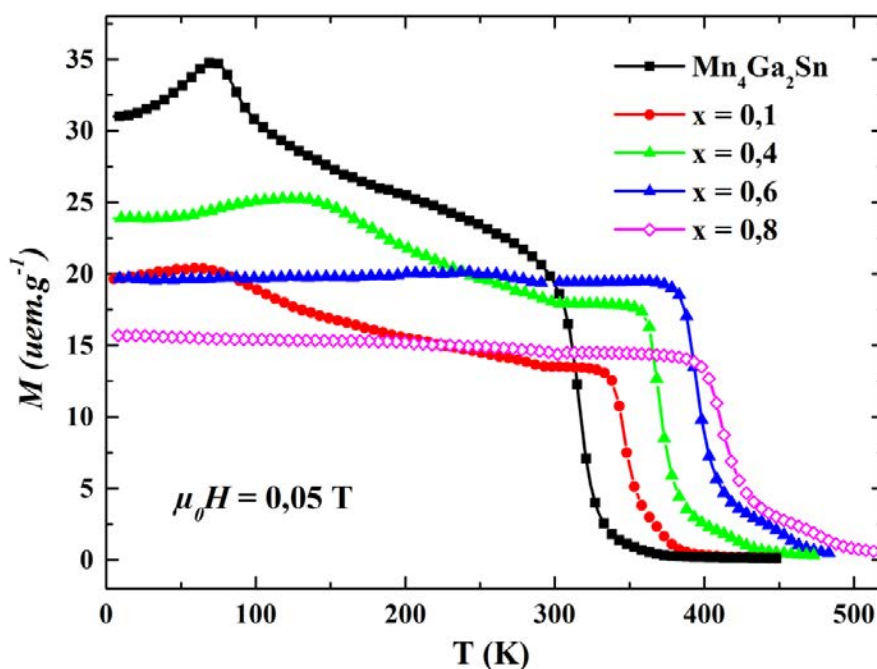


Figure VI.6 : Courbes thermomagnétiques ( $\mu_0 H = 0,05$  T) des composés  $\text{Mn}_{4-x}\text{Fe}_x\text{Ga}_2\text{Sn}$  ( $x = 0 ; 0,1 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,8$ ).



Pour le composé non substitué  $\text{Mn}_4\text{Ga}_2\text{Sn}$ , la température de Curie  $T_C \sim 317$  K est très proche de celle donnée dans les références [34,35] ( $T_C \sim 322$  K). La valeur de  $T_t$  est quant à elle légèrement supérieure dans notre étude ( $\sim 71$  K contre  $\sim 55$  K dans [34,35]), très probablement en raison de faibles écarts entre la composition chimique exacte des deux échantillons. Notons que la valeur de  $T_t$  est prise au maximum du pic correspondant à la réorientation de spin à basse température sur les courbes thermomagnétiques (Figure VI.6).

La substitution de Mn par Fe entraîne des modifications significatives des températures des deux transitions magnétiques. D'une part, la température de Curie augmente en remplaçant Mn par Fe, elle atteint  $T_C \sim 411$  K pour l'alliage le plus substitué  $x = 0,8$ . D'autre part, la température de la réorientation de spin a d'abord tendance à croître lorsque la concentration en Fe augmente ( $T_t \sim 125$  K pour  $x = 0,4$ ), puis cette transition magnétique disparaît pour les teneurs en Fe supérieures. Les valeurs de  $T_C$  et  $T_t$  de chacun des composés sont regroupées dans le tableau VI.3.

La figure VI.7 représente les isothermes magnétiques enregistrées en champ croissant et en champ décroissant ( $\mu_0 H_{max} = 9$  T) à une température de 5 K. Tous les composés se comportent comme de simples ferromagnétiques doux. L'aimantation sature rapidement, l'hystérèse magnétique est négligeable et aucune transition de type métamagnétique n'est observée. La valeur de l'aimantation à saturation reste quasiment constante et proche de  $7,4 \mu_B$  pour tous les alliages de la série (Tableau VI.3). Ces résultats permettent de faire l'hypothèse que, dans ces composés, l'amplitude de  $m_{Fe}$  est assez proche de celle de  $m_{Mn}$  ( $m_{Mn} \sim m_{Fe} \sim 1,8 \mu_B$ ), comme c'est souvent le cas dans ce type de matériaux intermétalliques pseudo-binaires [39].

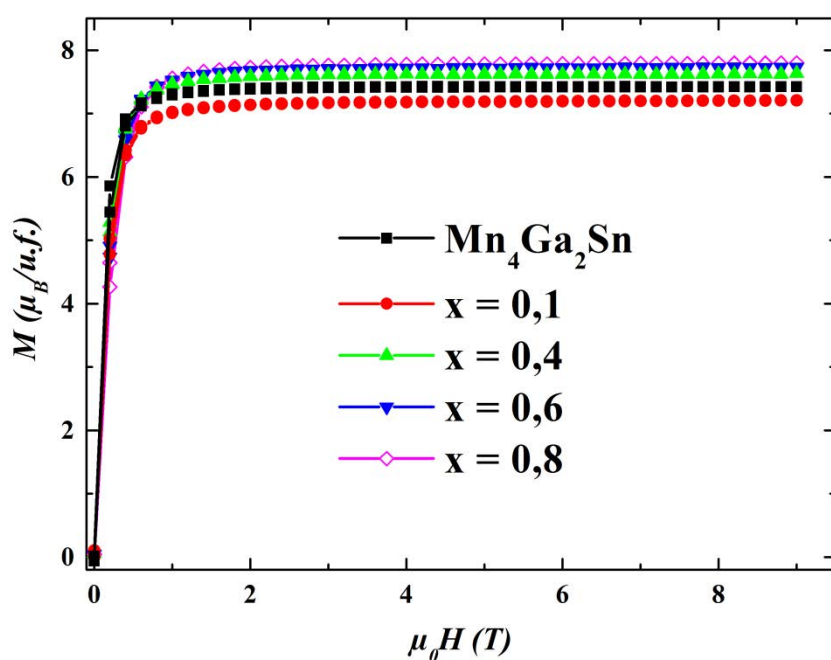


Figure VI.7 : Courbes d'aimantation isotherme à 5 K des composés  $\text{Mn}_{4-x}\text{Fe}_x\text{Ga}_2\text{Sn}$  ( $x = 0 ; 0,1 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,8$ ).



Composé	$T_C \pm 5$ (K)	$T_t \pm 5$ (K)	$M_{max}$ à 5 K ( $\mu_B/u.f.$ )	$-\Delta S_M^{max}$ ( $mJ.cm^{-3}.K^{-1}$ )	RCP ( $mJ.cm^{-3}$ )
Mn <sub>4</sub> Ga <sub>2</sub> Sn	317	71	7,4	12,4	651
Mn <sub>3,9</sub> Fe <sub>0,1</sub> Ga <sub>2</sub> Sn	347	75	7,2	12,2	674
Mn <sub>3,6</sub> Fe <sub>0,4</sub> Ga <sub>2</sub> Sn	368	125	7,6	13,2	637
Mn <sub>3,4</sub> Fe <sub>0,6</sub> Ga <sub>2</sub> Sn	393	-	7,7	11,0	669
Mn <sub>3,2</sub> Fe <sub>0,8</sub> Ga <sub>2</sub> Sn	411	-	7,8	9,6	719

Tableau VI.3 : Propriétés magnétiques et magnétocaloriques des composés Mn<sub>4-x</sub>Fe<sub>x</sub>Ga<sub>2</sub>Sn : température de Curie ( $T_C$ ), température de la réorientation de spin ( $T_t$ ), aimantation à saturation à 5 K sous 9 T ( $M_{max}$ ), valeur maximale de  $-\Delta S_M$  ( $-\Delta S_M^{max}$ ) et pouvoir de refroidissement relatif (RCP) pour une variation de champ de 2,4 T.

#### VI.2.4. Propriétés magnétocaloriques

Les performances magnétocaloriques des alliages de la solution solide Mn<sub>4-x</sub>Fe<sub>x</sub>Ga<sub>2</sub>Sn ont été évaluées en considérant l'évolution thermique de la variation d'entropie magnétique  $\Delta S_M(T)$ . Elle est calculée (cf. Chapitre I, section I.2.3.b.) à partir des isothermes magnétiques enregistrées sous un champ maximal de 2,4 T et représentées sur la figure VI.8 pour le composé Mn<sub>4</sub>Ga<sub>2</sub>Sn. Cette figure met en évidence le changement progressif de comportement magnétique, de para- à ferromagnétique, lorsque l'on diminue la température au voisinage de  $T_C$ .

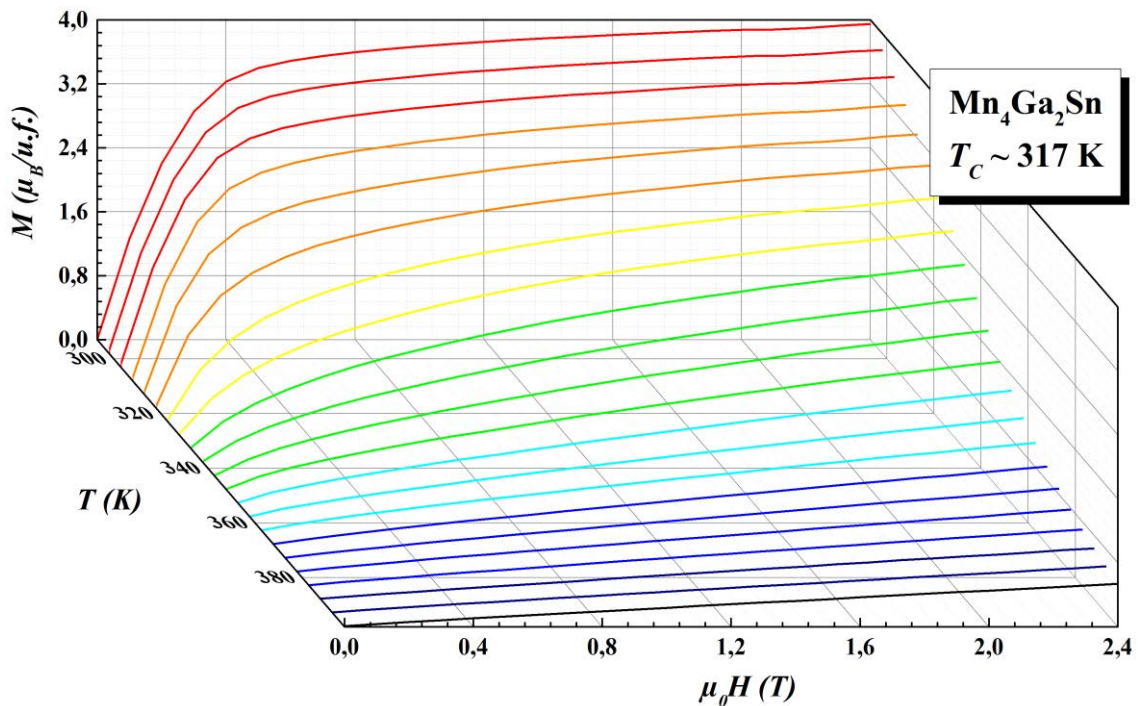


Figure VI.8 : Courbes d'aimantation isotherme de Mn<sub>4</sub>Ga<sub>2</sub>Sn entre 290 et 400 K.

La figure VI.9 représente les courbes de  $\Delta S_M(T)$  au voisinage de la température de Curie pour chacun des composés du système  $Mn_{4-x}Fe_xGa_2Sn$ . La forme des courbes est caractéristique d'une transition du second ordre. L'amplitude du maximum de  $\Delta S_M(T)$  est modérée et garde une valeur approximativement constante comprise entre  $\sim 9,6 \text{ mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$  et  $\sim 13,2 \text{ mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$  (Tableau VI.3).

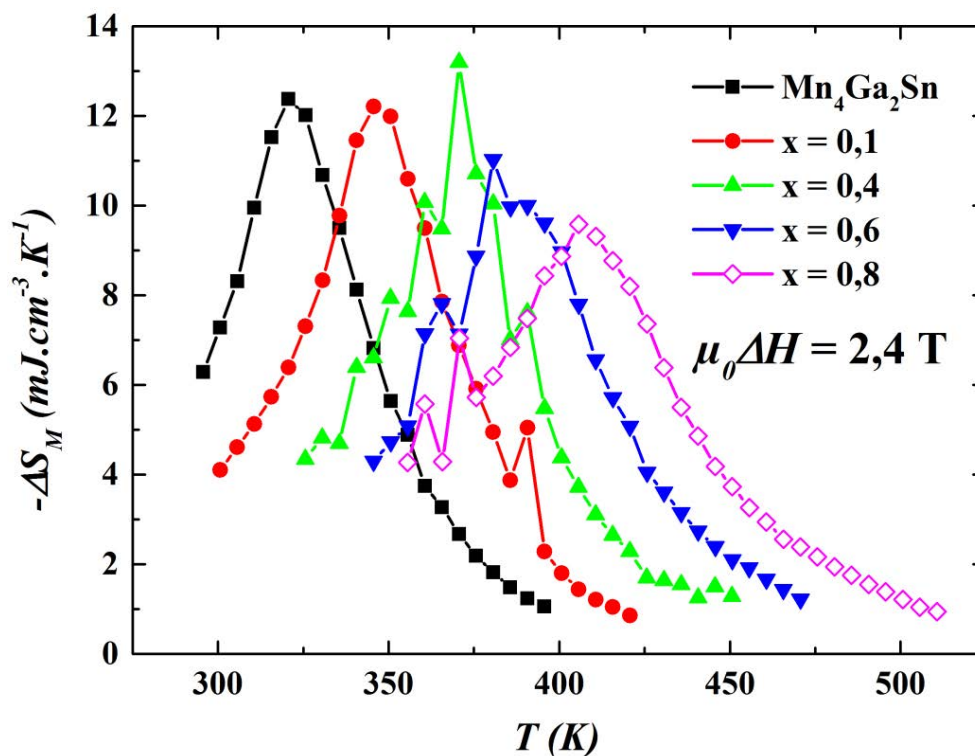


Figure VI.9 : Evolution thermique de la variation d'entropie magnétique des composés  $Mn_{4-x}Fe_xGa_2Sn$ .

Afin d'évaluer de façon plus complète les propriétés magnétocaloriques de ces phases, nous avons calculé le pouvoir de refroidissement relatif ( $RCP$ ). Il est défini comme le produit de la variation d'entropie maximale  $-\Delta S_M^{max}$  et de la largeur à mi-hauteur  $\delta T_{FWHM}$  du pic d'entropie magnétique (voir section VI.1.3.) et donne une estimation de la quantité de chaleur qui peut être échangée pendant un cycle de réfrigération/chauffage [16]. Les résultats sont répertoriés dans le tableau VI.3 et montrent que le  $RCP$  est proche de  $\sim 650 \text{ mJ.cm}^{-3}$  ( $\sim 100 \text{ J.kg}^{-1}$ ) dans cette série. Seul le composé  $x = 0,8$  présente un  $RCP$  légèrement supérieur ( $\sim 720 \text{ mJ.cm}^{-3}$ ) malgré une valeur de  $-\Delta S_M^{max}$  inférieure. Cela est dû à l'élargissement du pic de variation d'entropie magnétique qui trouve très probablement son origine dans des effets d'alliages.

L'amplitude maximale de la variation d'entropie magnétique des alliages  $Mn_{4-x}Fe_xGa_2Sn$  est considérablement plus faible que celle des matériaux à transition du premier ordre présentant un EMC géant. Pour les composés pouvant fonctionner au-dessus de 350 K, on peut par exemple citer :  $MnFe(P,Si)$  ( $-\Delta S_M^{max} \sim 115 \text{ mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$  pour  $\mu_0 \Delta H = 2 \text{ T}$ ) [27], ou encore

$\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{40}(\text{Sn},\text{In})_{10}$  ( $-\Delta S_M^{max} \sim 140 \text{ mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$  pour  $\mu_0\Delta H = 3 \text{ T}$ ) [29,40]. Ces matériaux à transition du premier ordre présentent néanmoins certains inconvénients évoqués dans la section VI.1.3., à savoir des effets d'hystérèse thermique et magnétique ainsi qu'un vieillissement précoce, préjudiciables pour les applications. Il est donc plus pertinent de comparer les performances magnéto-caloriques de nos composés à celles de matériaux à transition du second ordre fonctionnant au-dessus de la température ambiante. Dans cette situation, les valeurs maximales de  $\Delta S_M$  obtenues au cours de notre étude sont comparables à celles de  $\text{Fe}_5\text{Si}_3$  ( $-\Delta S_M^{max} \sim 7 \text{ mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$  pour  $\mu_0\Delta H = 2 \text{ T}$ ,  $T_C \sim 375 \text{ K}$ ) [36] ou de  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{16}\text{Al}$  ( $-\Delta S_M^{max} \sim 15 \text{ mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$  pour  $\mu_0\Delta H = 2 \text{ T}$ ,  $T_C \sim 361 \text{ K}$ ) [41]. L'EMC des phases  $\text{Mn}_{4-x}\text{Fe}_x\text{Ga}_2\text{Sn}$  est également d'amplitude comparable à celui d'autres alliages à base de Mn [42] ou Fe [33] possédant une  $T_C$  élevée.

## IV.3. Propriétés magnéto-caloriques de $\text{Fe}_3\text{Sn}_2$

### VI.3.1. Le composé $\text{Fe}_3\text{Sn}_2$

Une étude bibliographique a été menée dans le but de recenser les matériaux qui possèdent des températures de Curie élevée, puis d'en évaluer l'EMC si cela n'avait pas déjà été fait. Certains essais furent infructueux mais ces investigations ont tout de même permis d'obtenir des résultats sur le composé  $\text{Fe}_3\text{Sn}_2$ . Ce dernier fut découvert par B. Malaman *et al.* en 1976 [43] et nous a semblé prometteur étant donné sa température de Curie de  $T_C \sim 660 \text{ K}$  [44,45].  $\text{Fe}_3\text{Sn}_2$  cristallise dans un système rhomboédrique ( $R\bar{3}m$ ;  $a = b = 5,344 \text{ \AA}$  et  $c = 19,845 \text{ \AA}$ ) et présente une seconde transition magnétique entre 250 K et 60 K, en plus de la mise en ordre ferromagnétique du sous-réseau de Fe à  $T_C$ . Au-dessus de 250 K, les moments magnétiques sont alignés suivant l'axe  $c$ , puis la direction de facile aimantation se réoriente et rejoint le plan de base en dessous de 60 K.

Pour notre étude,  $\text{Fe}_3\text{Sn}_2$  a été synthétisé par fusion HF (*cf.* Chapitre I, section I.1.3.). L'échantillon a ensuite été recuit deux fois une semaine à 720 °C. Avant chaque recuit, l'échantillon est broyé, compacté sous forme de pastille puis enfermé dans une ampoule de silice scellée sous atmosphère d'argon. A la sortie du four, le produit subit une trempe thermique rapide à l'eau.

Nous avons dans un premier temps cherché à évaluer les propriétés magnéto-caloriques de ce composé. De la même façon que dans le paragraphe précédent, nous avons ensuite tenté de réaliser des substitutions sur le métal de transition, en remplaçant partiellement les atomes de

fer par des atomes de manganèse. Cependant tous les essais de stabilisation des phases  $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{Sn}_2$  ( $0,2 \leq x \leq 0,8$ ) se sont révélés vains : un mélange de  $\text{Fe}_3\text{Sn}_2$  et des binaires  $\text{Mn}_{2-x}\text{Sn}$  et  $\text{MnSn}_2$  est obtenu. Nous avons donc restreint l'étude au seul binaire  $\text{Fe}_3\text{Sn}_2$ .

### VI.3.2. Propriétés magnétocaloriques

La courbe thermomagnétique de  $\text{Fe}_3\text{Sn}_2$  est représentée sur la figure VI.10. Elle a été obtenue en mesurant l'aimantation en température décroissante sous un champ appliqué de 0,05 T en utilisant le VSM ADE. Cette mesure fait apparaître la mise en ordre ferromagnétique du sous-réseau de Fe à  $T_c \sim 660$  K.

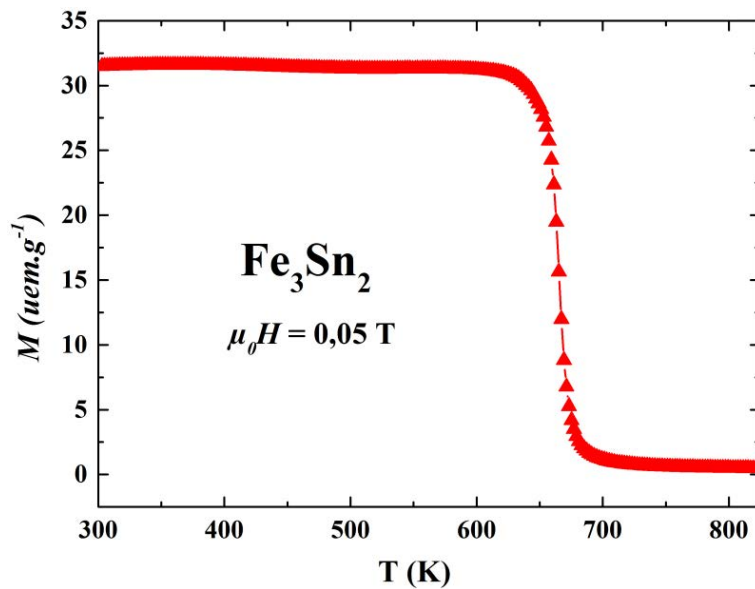


Figure VI.10 : Courbe thermomagnétique ( $\mu_0 H = 0,05$  T) de  $\text{Fe}_3\text{Sn}_2$ .

Les performances magnétocaloriques ont ensuite été évaluées en s'appuyant sur l'évolution thermique de la variation d'entropie magnétique  $\Delta S_M(T)$ . Cette dernière est calculée à partir des isothermes magnétiques enregistrées sous un champ maximal de 2,4 T (Figure VI.11), de la même façon que pour les alliages  $\text{Mn}_{4-x}\text{Fe}_x\text{Ga}_2\text{Sn}$ . L'évolution thermique de la variation d'entropie magnétique  $\Delta S_M(T)$  de  $\text{Fe}_3\text{Sn}_2$  (Figure VI.12) passe par un maximum au voisinage de la température de Curie. La forme de la courbe est caractéristique d'une transition du second ordre. L'amplitude du pic ( $\sim 11,7$   $\text{mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$  pour  $\mu_0 \Delta H = 2,4$  T) ainsi que le RCP ( $\sim 780$   $\text{mJ.cm}^{-3}$ ) sont du même ordre de grandeur que ceux des composés  $\text{Mn}_{4-x}\text{Fe}_x\text{Ga}_2\text{Sn}$ .  $\text{Fe}_3\text{Sn}_2$  donne lui aussi naissance un EMC modéré mais présente une température de travail significativement plus haute que la plupart des composés magnétocaloriques existants.

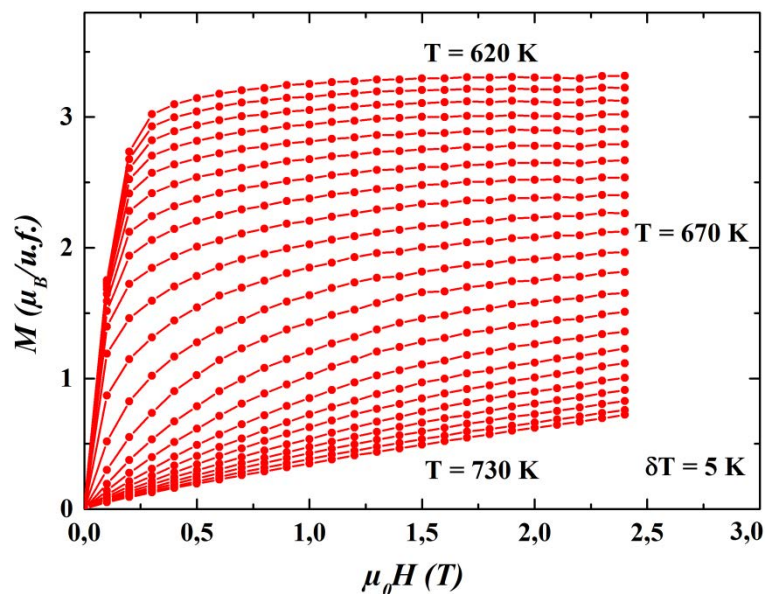


Figure VI.11 : Courbes d'aimantation isotherme de  $\text{Fe}_3\text{Sn}_2$  entre 620 et 730 K.

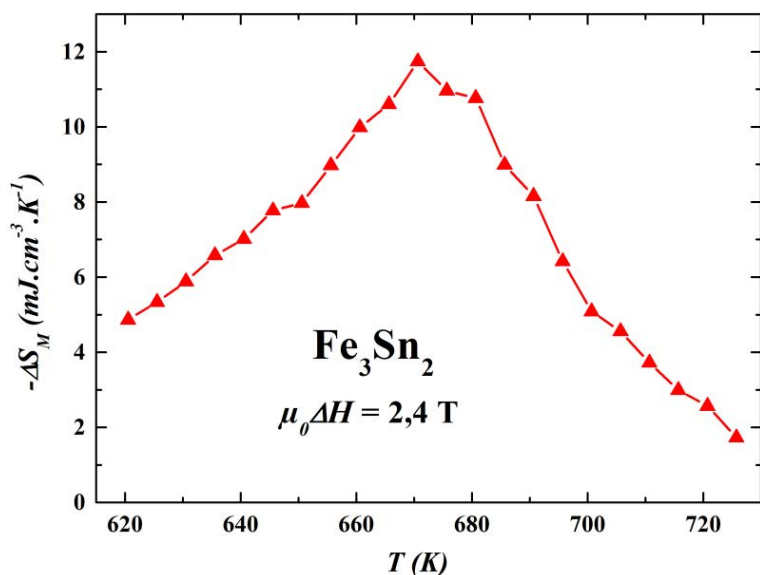


Figure VI.12 : Evolution thermique de la variation d'entropie magnétique de  $\text{Fe}_3\text{Sn}_2$ .

#### IV.4. Bilan

Les deux familles que nous avons étudiées ( $\text{Mn}_{4-x}\text{Fe}_x\text{Ga}_2\text{Sn}$  et  $\text{Fe}_3\text{Sn}_2$ ) présentent un effet magnétocalorique modéré ( $-\Delta S_M^{\text{max}} \sim 12 \text{ mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$  pour  $\mu_0\Delta H = 2,4 \text{ T}$ ) d'amplitude voisine de celui des autres matériaux magnétocaloriques à transition du second ordre ayant une température de Curie proche de 400 K.

Dans  $\text{Mn}_{4-x}\text{Fe}_x\text{Ga}_2\text{Sn}$ , le remplacement du manganèse par du fer a permis d'augmenter la température de mise en ordre ferromagnétique du sous-réseau de métal de transition, tout en conservant un EMC constant. Elle est de  $T_c \sim 317 \text{ K}$  pour  $x = 0$  et atteint  $T_c \sim 411 \text{ K}$  pour l'alliage le plus substitué  $x = 0,8$ . Cette modification progressive de la  $T_c$  dans les phases  $\text{Mn}_{4-x}\text{Fe}_x\text{Ga}_2\text{Sn}$

peut être utilisée pour améliorer l'efficacité des appareils exploitant l'EMC [30]. En effet, cela permet de mettre en place un matériau constitué de couches successives d'alliages ayant des  $T_c$  différentes entre l'échangeur chaud et l'échangeur froid. Ainsi, chaque alliage travaille dans le domaine de température pour lequel il est le plus efficace (*i.e.* autour de sa  $T_c$ ). La structure cristalline type  $\eta$ - $\text{Fe}_{2-x}\text{Ge}$  de ces alliages (hautement lacunaire et recelant de nombreux sites cristallographiques) permet d'envisager un grand nombre de substitutions chimiques qui devraient permettre d'élargir un peu plus la gamme de températures de travail, voire d'augmenter l'amplitude de l'effet. Pour les applications éventuelles, il sera impératif de réduire la teneur en Ga, élément particulièrement cher.

Le binaire  $\text{Fe}_3\text{Sn}_2$  est lui constitué d'éléments plus abondants et nettement moins onéreux. Sa température de transition magnétique est un peu trop élevée ( $T_c \sim 660$  K) par rapport aux températures des chaleurs fatales de bas niveau. Nos essais de synthèse montrent qu'il est difficile de substituer le Fe par Mn dans  $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{Sn}_2$ , au moins pour les taux de substitution relativement élevés que nous avons testés ( $x \geq 0,2$ ). Il faudrait envisager des taux de dopage plus faibles et de diversifier la nature chimique des éléments substitutifs.

## IV.5. Références bibliographiques

- [1] A.M. Tishin, Y.I. Spichkin, *The Magnetocaloric Effect and Its Applications* (Institute of Physics Publishing, 2003).
- [2] E. Warburg, *Ann. Phys.* 249 (1881) 141.
- [3] A. Smith, *Eur. Phys. J. H* 38 (2013) 507.
- [4] P. Weiss, A. Piccard, *J. Phys. Théorique Appliquée* 7 (1917) 103.
- [5] P. Debye, *Ann. Phys.* 386 (1926) 1154.
- [6] W.F. Giauque, *J. Am. Chem. Soc.* 49 (1927) 1864.
- [7] W.F. Giauque, D.P. MacDougall, *Phys. Rev.* 44 (1933) 235.
- [8] G.V. Brown, *J. Appl. Phys.* 47 (1976) 3673.
- [9] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner Jr., *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997) 4494.
- [10] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner Jr., *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 565.
- [11] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner Jr., *J. Appl. Phys.* 90 (2001) 4614.
- [12] G.J. Liu, J.R. Sun, J. Shen, B. Gao, H.W. Zhang, F.X. Hu, B.G. Shen, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 032507.
- [13] J.S. Amaral, V.S. Amaral, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 042506.
- [14] K.A. Gschneidner Jr., V.K. Pecharsky, A.O. Tsokol, *Reports Prog. Phys.* 68 (2005) 1479.
- [15] C. Zimm, S.A. Jacobs, *J. Appl. Phys.* 113 (2013) 17A908.
- [16] K.A. Gschneidner Jr., V.K. Pecharsky, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 30 (2000) 387.
- [17] W.A. Steyert, *J. Appl. Phys.* 49 (1978) 1216.
- [18] L.D. Kirol, M.W. Dacus, *Rotary Recuperative Magnetic Heat Pump* (Cryogenic Engineering Conference, St Charles IL, 1987).
- [19] C. Zimm, A. Boeder, J. Chell, A. Sternberg, A. Fujita, S. Fujieda, K. Fukamichi, *Int. J. Refrig.* 29 (2006) 1302.
- [20] S. Russek, C. Zimm, *Int. J. Refrig.* 29 (2006) 1366.
- [21] <https://www.youtube.com/watch?v=jnl9m0rSE7U>
- [22] [http://www.haier.com/pk/newspress/pressreleases/201502/t20150209\\_260818.shtml](http://www.haier.com/pk/newspress/pressreleases/201502/t20150209_260818.shtml)
- [23] A. Kitanovski, P.W. Egolf, *Int. J. Refrig.* 33 (2010) 449.
- [24] D. Vuarnoz, A. Kitanovski, M. Diebold, F. Gendre, P.W. Egolf, *Phys. Status Solidi C* 4 (2007) 4552.
- [25] B. Yu, M. Liu, P.W. Egolf, A. Kitanovski, *Int. J. Refrig.* 33 (2010) 1029.
- [26] C.J. Hsu, S.M. Sandoval, K.P. Wetzlar, G.P. Carman, *J. Appl. Phys.* 111 (2012) 059902.
- [27] N.H. Dung, Z.Q. Ou, L. Caron, L. Zhang, D.T.C. Thanh, G.A. de Wijs, R.A. de Groot, K.H.J. Buschow, E. Brück, *Adv. Energy Mater.* 1 (2011) 1215.
- [28] T. Christiaanse, E. Brück, *Metall. Mater. Trans. E* 1 (2014) 36.
- [29] V. Srivastava, Y. Song, K. Bhatti, R.D. James, *Adv. Energy Mater.* 1 (2011) 97.
- [30] D. Vuarnoz, A. Kitanovski, C. Gonin, Y. Borgeaud, M. Delessert, M. Meinen, P.W. Egolf, *Appl. Energy* 100 (2012) 229.
- [31] N. Tesla, U.S. Patent 428,057 (1890).
- [32] T.A. Edison, U.S. Patent 476,983 (1892).

- [33] V. Franco, J.S. Blázquez, B. Ingale, A. Conde, *Annu. Rev. Mater. Res.* 42 (2012) 305.
- [34] H. Ihou-Mouko, *Doctorat de l'Université Nancy I*, Nancy (2006).
- [35] T. Mazet, H. Ihou-Mouko, Q. Recour, B. Malaman, *Proc. Conf. Matériaux*, Dijon (2006) 817.
- [36] Songlin, Dagula, O. Tegus, E. Brück, J.C.P. Klaasse, F.R. de Boer, K.H.J. Buschow, *J. Alloys Compd.* 334 (2002) 249.
- [37] B.G. Shen, J.R. Sun, F.X. Hu, H.W. Zhang, Z.H. Cheng, *Adv. Mater.* 21 (2009) 4545.
- [38] E. Teatum, K. Gschneidner, J. Waber, *Report LA-2345* (U.S. Department of Commerce, Washington DC, 1960).
- [39] Q. Recour, V. Ban, Z. Gercsi, T. Mazet, M. François, B. Malaman, *Phys. Rev. B* 88 (2013) 054429.
- [40] Z. Guo, L. Pan, M. Yasir Rafique, X. Zheng, H. Qiu, Z. Liu, *J. Alloys Compd.* 577 (2013) 174.
- [41] R. Guetari, R. Bez, A. Belhadj, K. Zehani, A. Bezerghéanu, N. Mliki, L. Bessais, C.B. Cizmas, *J. Alloys Compd.* 588 (2014) 64.
- [42] M.H. Phan, S.C. Yu, *J. Magn. Magn. Mater.* 308 (2007) 325.
- [43] B. Malaman, B. Roques, A. Courtois, J. Protas, *Acta Crystallogr.* 32 (1976) 1348.
- [44] G. Le Caër, B. Malaman, B. Roques, *J. Phys. F Met. Phys.* 8 (1978) 323.
- [45] B. Malaman, D. Fruchart, G. Le Caër, *J. Phys. F Met. Phys.* 8 (1978) 2389.



# Conclusion générale

Ce travail de thèse contribue à une meilleure compréhension des propriétés des alliages  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$  et apporte quelques résultats nouveaux relatifs aux matériaux magnétocaloriques à haute température de travail. Pour mener à bien cette étude, il a fallu se familiariser à de nombreuses techniques expérimentales en particulier et pour la première fois au sein de l'équipe 'Composés Intermetalliques et Matériaux Hybrides', l'absorption X (XANES) et le dichroïsme circulaire magnétique des rayons X (XMCD). Ces deux techniques ont apporté des informations cruciales pour la compréhension du système  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$  si riche de phénomènes physiques qui n'avaient pour certains jamais été observés auparavant.

Dans la suite de cette conclusion générale, nous effectuons une synthèse des résultats présentés dans les chapitres précédents et évoquons quelques-unes des pistes de recherche qu'il nous semblerait bon de poursuivre à court et moyen terme.

## ***$\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ et ses dérivés***

Nous avons d'abord montré que dans la partie riche en Sn du diagramme de phase pseudo-binaire  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_6 - \text{YbMn}_6\text{Sn}_6$ , il existe un domaine de températures relativement restreint ( $700^\circ\text{C} \lesssim T_{\text{recuit}} \lesssim 800^\circ\text{C}$ ) pour lequel la solution solide  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$  est continue. Cela nous a permis de compléter la partie du diagramme de phase magnétique ( $x, T$ ) établi précédemment où figurait la lacune de miscibilité ( $4,6 < x < 5,3$ ) séparant les alliages à Yb magnétique de ceux où l'ytterbium n'est plus magnétique. La partie basse température de cette région du diagramme de phase magnétique ressemble étroitement au diagramme de Doniach. La synthèse de nombreux échantillons dans cette gamme de compositions nouvellement accessible et l'emploi combiné des mesures magnétiques macroscopiques, de la diffraction des neutrons et surtout du dichroïsme circulaire magnétique des rayons X nous ont permis de localiser précisément l'instabilité magnétique de l'ytterbium. Elle se situe vers  $x \sim 5,20$  et se produit lorsque la valence de l'ytterbium est proche de  $\nu \sim 2,8$ . Dans les systèmes intermetalliques où l'ytterbium de valence intermédiaire est allié à des éléments non magnétiques, comme  $\text{YbRh}_2\text{Si}_2$ , l'instabilité magnétique se produit lorsque l'ytterbium est pratiquement trivalent. Les alliages  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$  se distinguent aussi des systèmes Kondo habituels par les températures d'ordre nettement plus élevées du sous-réseau

d'ytterbium (jusqu'à  $T_{Yb} \sim 125$  K dans  $YbMn_6Ge_{1,35}Sn_{4,65}$ ). Cette exaltation de la température d'ordre de l'ytterbium et le fait que l'instabilité magnétique se produise pour des états  $4f$  nettement plus hybridés (i.e. pour un ytterbium plus divalent) sont très certainement la conséquence du fort champ moléculaire généré par le sous-réseau de Mn au site de l'ytterbium. Les interactions R-Mn (R = une terre rare) sont en général plus intenses que les interactions RKKY agissant dans les systèmes métalliques où seul l'élément R est magnétique. Même à proximité de l'instabilité magnétique, où son moment magnétique est très faible ( $< 0,3 \mu_B$ ), l'anisotropie magnétocristalline de l'ytterbium reste suffisante pour induire une réorientation de spin. Cela indique que même à l'état fortement hybridé, la couche  $4f$  de l'ytterbium porte un moment magnétique orbital non négligeable.

Nos travaux confirment que l'évolution de la valence de l'ytterbium dans la série est avant tout due à des effets de pression chimique liés à la substitution de Ge par Sn, élément isovalent mais plus volumineux. Ces effets de pression chimique sont plus accentués quand  $x > 4$ , c'est-à-dire quand les atomes d'étain commencent à substituer les atomes de germanium du site  $2d$  situé dans la même tranche Mn-Mn que le site Yb. En effet, quand  $x$  augmente de 0 à  $\sim 4$ , gamme de compositions où Sn se localise très majoritairement sur les sites  $2e$  puis  $2c$ , la valence de l'ytterbium ne décroît que faiblement de  $v \sim 3$  à  $v \sim 2,9$ , alors que  $v$  diminue beaucoup plus rapidement entre  $x \sim 4$  et  $x = 6$  pour atteindre  $v \sim 2,6$  dans  $YbMn_6Sn_6$ .

La pression externe a globalement le même effet que la pression chimique, même si la première agit sur l'ensemble de la maille alors que l'influence de la seconde est plus locale. Dans les deux cas, l'augmentation de pression augmente le caractère trivalent de l'ytterbium. L'insensibilité de la valence de l'ytterbium des composés les plus riches en étain ( $x \gtrsim 5,3$ ) à l'application de basses pressions, donc à une contraction modérée des paramètres de maille, nous a conduit à proposer que les dissimilitudes entre les couches de valence de Ge ( $4s4p$ ) et Sn ( $5s5p$ ) seraient majoritairement la cause de l'évolution de la valence de l'ytterbium avec  $x$  dans cette gamme de compositions ( $x \gtrsim 5,3$ ). La valence de l'ytterbium des alliages en milieu de série ( $x \sim 4,5-5$ ) est en revanche très sensible à l'application de basses pressions. Les études précédentes ont révélé que dans cette gamme de compositions la valence de l'ytterbium augmente au refroidissement, à l'opposé du comportement habituel. Bien que moins précises que les mesures PFY-XAS et RIXS des études précédentes, les expériences d'absorption X que nous avons réalisées confirment cette évolution thermique inhabituelle. Deux scénarios avaient alors été proposés. Le premier s'appuie sur l'augmentation lors du refroidissement du champ d'échange créé par le sous-réseau de Mn. Le second envisage que la contraction thermique, donc l'augmentation de la pression chimique qui en découle, soit le moteur à l'origine de ce comportement inhabituel. La grande sensibilité de la valence de l'ytterbium à une

faible réduction des distances interatomiques donnent du crédit à la seconde proposition. Mais cela n'exclut pas la possibilité que l'évolution thermique du champ d'échange puisse aussi participer : l'influence de la contraction thermique n'a pas été quantifiée précisément et les champs magnétiques intenses sont connus pour favoriser la trivalence. L'influence comparable de la pression chimique et de la pression physique se manifeste également dans le magnétisme de l'ytterbium. Lorsqu'une pression externe suffisante est appliquée à un alliage où l'ytterbium est non magnétique à pression ambiante, celui-ci devient magnétique. Autrement dit, la pression physique et la pression chimique permettent d'agir de manière comparable sur l'hybridation 4f, laquelle peut être ajustée pour atteindre l'instabilité magnétique de l'ytterbium.

Nous avons étendu l'étude à des dérivés des composés  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$  obtenus par substitution chimique d'éléments non isovalents. Dans les alliages  $\text{YbMn}_6(\text{Ge},\text{Sn},\text{Ga})_6$ , le gallium tétravalent a été employé pour remplacer partiellement Ge ou Sn, éléments trivalents. Ce type de substitution modifie l'état de valence de l'ytterbium, son moment magnétique, sa température d'ordre ainsi que le champ coercitif à basse température. Dans les alliages  $\text{YbMn}_6(\text{Ge},\text{Sn},\text{Ga})_6$ , la modification de la valence de l'ytterbium et de son moment magnétique, deux grandeurs étroitement corrélées, apparaît essentiellement liée à des effets de pression chimique. Quand Ga remplace Sn, la maille se contracte et la valence de l'ytterbium ainsi que son moment magnétique augmentent. A l'inverse, lors de la substitution de Ge par Ga, la maille se dilate. En conséquence, la valence de l'ytterbium et son moment magnétique diminuent. Indépendamment de l'identité de l'élément substitué, le dopage au gallium conduit à une augmentation de  $T_{\text{Yb}}$  et du champ coercitif. Cela suggère que ces évolutions résultent de modifications de la structure électronique (modification de la distribution de charges autour du site Yb, modification de la densité d'états ...). Le dopage au gallium amène la température de mise en ordre magnétique de l'ytterbium de valence intermédiaire à des niveaux particulièrement élevés. Ainsi, dans  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{0,9}\text{Sn}_{4,2}\text{Ga}_{0,9}$ ,  $T_{\text{Yb}}$  atteint  $\sim 160$  K alors que la valence de l'ytterbium est de  $\nu \sim 2,9$ . Dans la solution solide  $\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Mn}_6\text{Sn}_6$ , l'ytterbium de valence intermédiaire n'est pas magnétique. C'est la première fois que des alliages  $\text{RMn}_6\text{Sn}_6$  mêlant deux éléments R de valence différente sont synthétisés avec succès. La variation de la concentration en électrons de valence lors du la substitution de Yb par Lu influence la nature de l'ordre magnétique du sous-réseau de Mn, en accord avec les travaux précédents sur les phases  $\text{RMn}_6\text{Sn}_6$  et  $\text{RMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{X}_x$  ( $\text{X}' = \text{Ga}$  ou  $\text{In}$ ).  $\text{YbMn}_6\text{Sn}_6$  est ferromagnétique,  $\text{LuMn}_6\text{Sn}_6$  est antiferromagnétique alors que les alliages de composition intermédiaire présentent une transition ferromagnétique  $\rightarrow$  antiferromagnétique au refroidissement. Dans l'état antiferromagnétique, l'application d'un champ modéré induit une transition métamagnétique.

A nos yeux, l'un des résultats les plus intrigants est la valence 'anormalement' élevée et le signal XMCD basse température exalté des alliages  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$  à Yb magnétique les plus proches de l'instabilité magnétique. Cette particularité n'est pas liée à la pureté des échantillons ou à la cristallographie des alliages et doit donc être considérée comme intrinsèque à ces compositions. Des phénomènes de criticalité quantique sont attendus au voisinage de l'instabilité magnétique du diagramme de Doniach. Une hypothèse serait donc que la proximité du point critique quantique serait à l'origine de modifications de la structure électronique des alliages  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$  au voisinage de l'instabilité magnétique de l'ytterbium. Cela constituerait un nouveau type de point critique quantique puisqu'il mettrait en jeu un ytterbium particulièrement hybridé ( $\nu \sim 2,8$ ) intégré à une matrice fortement magnétique.

Pour aller plus loin dans la compréhension de la série  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ , en particulier en ce qui concerne l'existence d'un point critique quantique, il serait hautement souhaitable de se rapprocher de théoriciens de la matière condensée. Cette communauté devrait, n'en doutons pas, se montrer intéressée par les propriétés physiques uniques du système  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ . Il conviendra par ailleurs de poursuivre les études expérimentales. Comme cela a été déjà évoqué, il faudra compléter les données XANES et XMCD collectées à basse pression au seuil  $L_3$  de l'ytterbium. Des mesures XANES et XMCD sous pression au seuil K du Mn serviront à vérifier si la chute du signal XMCD de l'ytterbium à haute pression est liée à la disparition du magnétisme du sous-réseau de Mn. Des mesures au seuil  $M_5$  de l'ytterbium devraient permettre de déterminer les contributions orbitale et de spin au moment magnétique de l'ytterbium, donc de connaître la structure du moment magnétique de l'ytterbium particulièrement hybridé. Dans cet objectif, des propositions d'expérience viennent d'être déposées auprès de différents synchrotrons européens. Le rayonnement synchrotron devrait également être mis à profit dans des expériences précises de diffraction X en température et en pression afin de comparer l'évolution des distances interatomiques avec la température, la substitution Ge/Sn ou la pression externe. L'étude pourra également porter sur l'effet d'autres substitutions chimiques, nous pensons en particulier à la substitution partielle de Mn par Fe. Dans les composés 1-6-6 base fer, le sous-réseau de Fe adopte un arrangement antiferromagnétique tel que le champ moléculaire au site R est nul. Ces matériaux pourraient permettre de préciser le rôle du champ moléculaire sur les propriétés physiques particulières du sous-réseau d'ytterbium. Il faudrait essayer d'identifier d'autres composés intermétalliques où l'élément R de valence intermédiaire (Yb, Ce, voire Eu) est soumis à un fort champ moléculaire dû au sous-réseau  $3d$ . Afin de mener des études expérimentales encore plus précises, il serait bon de disposer de monocristaux de bonne taille. Quelques essais de cristallisation

par méthode de flux ont été effectués durant ce travail de thèse. Les cristaux obtenus étaient de petites tailles et leur composition finale n'était pas maîtrisée. Enfin, il serait bon de réaliser des mesures de résistivité et de chaleur spécifique sur les compositions proches de l'instabilité magnétique. Ces deux techniques macroscopiques sont les plus couramment utilisées pour révéler des phénomènes de criticalité quantique.

### ***Matériaux magnétocaloriques haute température***

Dans le dernier chapitre du manuscrit, nous nous sommes intéressés aux matériaux magnétocaloriques. Pour cette étude nous avons cherché à ouvrir le champ d'applications vers les matériaux magnétocaloriques à température de travail élevée. Cette partie de l'étude a d'abord nécessité une recherche bibliographique approfondie afin de cibler les matériaux susceptibles de pouvoir fonctionner à haute température (*i.e.* avec  $T_c > 330$  K). Nous avons présenté les résultats obtenus sur deux types d'intermétalliques :  $Mn_{4-x}Fe_xGa_2Sn$  et  $Fe_3Sn_2$ . Dans les deux cas, l'effet magnétocalorique est modéré ( $-\Delta S_M^{max} \sim 12$  mJ.cm<sup>-3</sup>.K<sup>-1</sup> pour  $\mu_0\Delta H = 2,4$  T). Cependant, bien qu'il soit plus faible que dans les matériaux les plus performants opérant à température ambiante, l'effet magnétocalorique de ces phases est du même ordre de grandeur que celui d'autres matériaux à transition du second ordre fonctionnant à haute température. De plus,  $Mn_{4-x}Fe_xGa_2Sn$  permet de couvrir une large gamme de températures de travail ( $310$  K  $\lesssim T_{travail} \lesssim 420$  K), parfaitement adaptée à la conversion de chaleur fatale de bas niveau.

Bien que l'effet magnétocalorique soit modéré dans les matériaux étudiés dans ce mémoire, les nombreuses substitutions envisageables ouvrent des perspectives d'amélioration. Pour les applications éventuelles, il sera impératif de réduire la teneur en Ga des alliages  $Mn_{4-x}Fe_xGa_2Sn$ , élément particulièrement cher. On peut aussi, par le biais de ces substitutions, espérer élargir un peu plus la gamme de températures de travail, voire augmenter l'amplitude de l'effet.

Pour développer la thématique 'matériaux magnétocaloriques haute température' Il conviendrait d'élargir les investigations à d'autres familles de matériaux. Nous pensons en particulier au composé GdTiGe et à ses dérivés. Dans ce matériau, le Gd s'ordonne à une température particulièrement élevée pour un composé où seule la terre rare est magnétique ( $T_c \sim 380$  K). Nous avons entamé l'étude des propriétés magnétocaloriques de ce type de phases. L'étude encore incomplète n'a pas été présentée dans ce mémoire. La cristallographie et les propriétés magnétiques de ces phases apparaissent très sensibles aux conditions de synthèse et à la pureté des éléments de départ. Même si la présence de Ge, élément particulièrement rare et cher, est très

certainement rédhibitoire pour les applications, une étude systématique de ces systèmes est en cours au sein de l'équipe 'Composés Intermétalliques et Matériaux Hybrides'.

Un autre axe de travail devrait concerner l'identification de matériaux à transition du premier ordre ayant des températures de Curie supérieures à 400 K. Il existe très peu de matériaux de ce type. Même si les matériaux à transition du premier ordre sont souvent le siège de phénomènes pénalisants (hystérèse, cinétique limitée, vieillissement), l'effet est nettement plus ample que celui des matériaux à transition du second ordre.

Enfin, il faudra tirer profit de la roue de Curie en cours de développement au sein de l'équipe pour tester les matériaux *in situ*.







## Résumé

Ce travail de thèse porte principalement sur la synthèse et l'étude des propriétés structurales et magnétiques des composés  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ , ainsi que de quelques-uns de leurs dérivés. Une seconde partie, nettement plus succincte, apporte quelques résultats nouveaux relatifs aux matériaux magnétocaloriques à haute température de travail.

Dans les composés appartenant à la série  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ , l'ytterbium est de valence intermédiaire et s'ordonne magnétiquement à des températures étonnamment élevées (jusqu'à  $T_{\text{Yb}} \sim 125$  K). Ce travail contribue à une meilleure compréhension des propriétés physiques de ces alliages grâce, en particulier, à la stabilisation de nouveaux composés dans la gamme de concentration  $4,6 < x < 5,3$ . Les résultats obtenus à partir de méthodes expérimentales extrêmement sensibles utilisant le rayonnement synchrotron (XANES, XMCD) ont permis de situer l'instabilité magnétique de l'ytterbium vers  $x \sim 5,20$ . Le diagramme de phase magnétique ( $x, T$ ) a ainsi pu être complété. Il montre une étroite ressemblance avec le diagramme de Doniach. Dans les systèmes classiques à base d'ytterbium de valence intermédiaire, les propriétés physiques sont interprétées dans le cadre d'une compétition entre effet Kondo et interactions d'échange RKKY. La particularité des composés  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$  est la présence d'interactions d'échange  $3d \text{ Mn} - 5d \text{ Yb}$  et d'un fort champ d'échange généré par le sous-réseau magnétique de manganèse. Celui-ci est très probablement à l'origine des propriétés magnétiques singulières de l'ytterbium : températures d'ordre particulièrement élevées et existence d'un moment magnétique atomique jusqu'à des valeurs de valence plus basse qu'à l'accoutumée ( $\nu \gtrsim 2,8$ ). L'étude des effets de l'application d'une pression externe permet de souligner l'analogie entre les effets de la pression mécanique et ceux dus à la pression chimique. L'augmentation de pression, chimique ou externe, entraîne la stabilisation du caractère trivalent de l'ytterbium et de son magnétisme.

La dernière partie de ce travail concerne l'étude des propriétés magnétiques et magnétocaloriques de  $\text{Mn}_{4-x}\text{Fe}_x\text{Ga}_2\text{Sn}$  et  $\text{Fe}_3\text{Sn}_2$ . Elle constitue une ouverture vers les matériaux pour les applications magnétocaloriques haute température telles que les pompes à chaleur ou la conversion d'énergie. Les deux composés possèdent des températures de travail nettement supérieures à la température ambiante. Ils présentent un effet magnétocalorique modéré mais cependant comparable à celui d'autres matériaux à transition de second ordre fonctionnant dans la même gamme de température.

**Mots-clés :** intermétalliques, ytterbium, valence intermédiaire, magnétisme, XMCD, XANES, haute pression, effet magnétocalorique

## Abstract

The main part of this work deals with the synthesis and the study of the crystal chemistry and magnetic properties of  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$  compounds as well as some of their derivatives. A brief second part concerns new results on magnetocaloric materials with high Curie temperature.

In the  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$  system, intermediate valent Yb magnetically orders at an astonishingly high temperature (up to  $T_{\text{Yb}} \sim 125$  K). This work aims to improve the understanding of the physical properties of these compounds, with an emphasis on the concentration range  $4.6 < x < 5.3$ . Some results have been obtained thanks to highly sensitive experimental techniques using synchrotron radiation (XANES, XMCD), and allowed us to locate the Yb magnetic instability near  $x \sim 5.2$ . The magnetic phase diagram ( $x, T$ ) has been completed and shows some similarities with the Doniach diagram. In conventional intermediate valent Yb systems, there is a competition between the Kondo screening and the magnetic exchange interactions of RKKY-type. The particularity of  $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$  compounds is related to the strong  $3d \text{ Mn} - 5d \text{ Yb}$  exchange interaction and to the nonzero exchange field at the Yb site generated by the magnetic Mn sublattice. It is most likely responsible of very unusual Yb magnetic properties, in particular the astonishingly high magnetic ordering temperatures of low valence Yb ( $\nu \gtrsim 2.8$ ). External pressure experiments showed an analogy between mechanical and chemical pressure effects. Increasing the pressure favors trivalent state and Yb magnetism.

In the last part, we investigated the magnetic and magnetocaloric properties of  $\text{Mn}_{4-x}\text{Fe}_x\text{Ga}_2\text{Sn}$  and  $\text{Fe}_3\text{Sn}_2$ . High temperature magnetocaloric applications, such as heat pump or heat conversion, need materials with high Curie temperature. These two compounds have working temperatures above 330 K. The magnetocaloric effect has been evaluated : the magnitude is moderate but close to other compounds with a second order transition near this temperature region.

**Keywords :** intermetallics, ytterbium, intermediate valence, magnetism, XMCD, XANES, high pressure, magnetocaloric effect