



HAL
open science

Nouveaux systèmes intermétalliques 3d-4f à valence intermédiaire

Pauline Haraux

► **To cite this version:**

Pauline Haraux. Nouveaux systèmes intermétalliques 3d-4f à valence intermédiaire. Chimie. Université de Lorraine, 2022. Français. NNT : 2022LORR0033 . tel-03780668

HAL Id: tel-03780668

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-03780668v1>

Submitted on 19 Sep 2022

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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

Thèse

Présentée par

Pauline HARAUX

En vue de l'obtention du titre de

Docteur de l'Université de LorraineSpécialité : **Chimie du Solide**

Nouveaux Systèmes Intermétalliques 3d – 4f à Valence Intermédiaire

*Thèse soutenue publiquement le 05 avril 2022 à Nancy***Membres du jury :**

Emilie Gaudry	Professeur, IJL, Université de Lorraine	Président
Claire Colin	MCF HDR, Institut Néel, Université de Grenoble	Rapporteur
Olivier Tougait	Professeur, UCCS, Université de Lille	Rapporteur
Pierric Lemoine	Chargé de Recherche HDR, ISCR, Université de Rennes	Examineur
Thomas Mazet	Professeur, IJL, Université de Lorraine	Directeur
Lucas Eichenberger	MCF, IJL, Université de Lorraine	Co-Directeur

Institut Jean Lamour – UMR 7198 – Université de Lorraine
P2M – Equipe 103 – Composés Intermétalliques et Matériaux HybridesCampus ARTEM – 2 allée André Guinier
54011 – Nancy

Remerciements

Cette aventure inoubliable arrive à son terme. Je voudrais ici remercier l'ensemble des personnes ayant contribué, de loin ou de près, à ce travail et sans qui je ne serais pas parvenue à son aboutissement.

J'aimerais tout d'abord adresser mes plus sincères remerciements à Thomas Mazet pour avoir accepté de m'encadrer tout au long de ces trois années de thèse. Merci pour sa pédagogie, ses explications et sa patience au quotidien qui m'ont été profitable.

Je souhaite également remercier Lucas Eichenberger d'avoir co-encadré cette thèse. Son savoir-faire et ses nombreux conseils m'ont été très précieux. Merci pour tous ces moments partagés ainsi que sa confiance en mon travail (première stagiaire et première doctorante) !

Je tiens tout particulièrement à adresser tous mes remerciements à Emilie Gaudry qui m'a fait l'honneur de présider ce jury de thèse. Un grand merci à Claire Colin et Olivier Tougait qui ont accepté d'être rapporteurs ainsi qu'à Pierric Lemoine pour avoir été examinateur.

Mes remerciements s'adressent également à l'ensemble de l'équipe « Composés intermétalliques et matériaux hybrides » dans laquelle j'ai pu avancer et m'épanouir durant ces trois années. Une équipe vraiment exceptionnelle où la coopération est le maître-mot.

Un grand merci notamment à Thierry Schweitzer et à Anne Vernière pour m'avoir accompagnée, conseillée et formée lors de diverses expériences. Leur savoir-faire a été pour moi très enrichissant.

Merci également à Bernard Malaman, Michel François pour m'avoir accordée du temps et des connaissances pour l'étude de mes monocristaux, ainsi que Léopold Diop et Nicolas Martin pour tous leurs précieux conseils techniques au quotidien et surtout informatiques !

Je souhaite aussi remercier toutes les personnes qui ont collaboré à cette thèse, Lucie Nataf et François Baudalet de la ligne ODE de SOLEIL ainsi que Christophe Candolfi, Bertrand Lenoir et Philippe Masschelein pour la réalisation des mesures thermoélectriques.

Merci à tous les membres des Centres de compétences du laboratoire avec lesquelles j'ai eu l'occasion de travailler, notamment Ghouti Medjahdi, Stéphane Suire et Christine Gendarme (clin d'œil à nos petits fous rires à la microsonde) mais aussi Olivier Rouer du laboratoire GeoRessources.

Je voudrais aussi remercier tous les membres des équipes 102, 201, 202, 205, 206 et 401 du laboratoire que j'ai pu côtoyer au cours de ma thèse et lors de mon parcours universitaire.

Merci également à Christian Bayer et Christine Sartori pour leur aide dans la « paperasse administrative » ainsi qu'aux préparateurs de la plateforme de TP du département de chimie de la Faculté des Sciences et Technologies avec lesquels j'ai eu l'occasion de passer de très bons moments lors de mes enseignements.

Je remercie également les membres de mon comité de suivi, Sébastien Cahen et Sabine Bonnet, pour m'avoir accompagnée et soutenue.

Je remercie tous les doctorants et post-doctorants/ATER avec qui j'ai partagé les joies du doctorat et quelques pauses café bien méritées : Nawal Berrada, Lilian Moumaneix, Thomas Girardet, Thomas Clause, Sébastien Geiskopf, Arnaud Magnette, Sara Aarras, Thomas Pierron, Bodry Tegomo-Chiogo, Cécile Rampelberg, Melissa Fauchard, Mickael Bolmont, Thomas Perez ainsi que tous ceux que j'aurais pu oublier.

Enfin, je terminerai par remercier Yohann, ma famille et mes amies Julie et Marine pour leur soutien sans pareil.

Merci à tous !

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : METHODES DE SYNTHESE ET DE CARACTERISATION	5
I.1. METHODES DE SYNTHESE	5
I.1.1. Synthèse en ampoule de silice	5
I.1.2. Synthèse en creuset de molybdène	6
I.1.3. Synthèse en flux d'étain.....	7
I.1.4. Synthèse au four à induction haute fréquence.....	8
I.1.5. Synthèse SPS	9
I.1.5.a. Principe du frittage SPS	9
I.1.5.b. Protocole expérimental	9
I.2. METHODES DE CARACTERISATION.....	11
I.2.1. Diffraction des rayons X sur poudre	11
I.2.2. Diffraction des rayons X sur monocristal	12
I.2.3. Microsonde électronique de Castaing.....	13
I.2.4. Mesures magnétiques macroscopiques	14
I.2.4.a. Descriptifs des appareils de mesures magnétiques.....	14
I.2.4.b. Détails des mesures magnétiques effectuées.....	15
I.2.5. Mesures de chaleur spécifique	17
I.2.5.a. Principe de la mesure	17
I.2.5.b. Descriptif du protocole expérimental.....	18
I.2.6. Mesures thermoélectriques à basse température	19
I.2.6.a. Principe des mesures.....	19
I.2.6.b. Descriptif du protocole expérimental.....	21
I.2.7. Diffraction des neutrons sur poudre	24
I.2.7.a. Principe	24
I.2.7.b. Mesures : diffractomètre D1b	25
I.2.7.c. Traitement des données.....	26
I.2.8. Absorption X et dichroïsme circulaire magnétique au seuil L_3 de l'ytterbium	28
I.2.8.a. Descriptif du dispositif expérimental	28
I.2.8.b. Traitement des données expérimentales	30
I.3. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	37
CHAPITRE II : ETAT DE L'ART	39
II.1. GENERALITES SUR LE COMPORTEMENT DE L'YTTERBIUM ET DU CERIUM DANS LES SOLIDES	39
II.1.1. Introduction	39
II.1.2. Effet Kondo, Interaction RKKY et diagramme de Doniach	40
II.1.3. Fermions lourds.....	42
II.1.4. Valences intermédiaires.....	43
II.1.5. Criticité quantique	43
II.2. LE SYSTEME $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$	44
II.3. OBJECTIFS	51
II.4. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	53

CHAPITRE III : ETUDES COMPLEMENTAIRES DU SYSTEME $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$	57
III.1. INTRODUCTION	57
III.2. SYNTHESSES ET CARACTERISATIONS CRISTALLOCHIMIQUES ET MAGNETIQUES	58
III.2.1. <i>Echantillons polycristallins</i>	58
III.2.2. ECHANTILLONS MONOCRISTALLINS	61
III.2.2.a. <i>Synthèse et cristallographie</i>	61
III.2.2.b. <i>Mesures magnétiques macroscopiques</i>	62
III.3. MESURES DE CHALEUR SPECIFIQUE	64
III.4. MESURES XANES / XMCD AU SEUIL L_3 DE L'YTTERBIUM EN MILIEU A BAS GRADIENT DE PRESSION	70
III.5. ETUDE THERMOELECTRIQUE.....	75
III.6. CONCLUSION ET PERSPECTIVES	77
III.7. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	79
CHAPITRE IV : ETUDE DU SYSTEME $\text{YbMn}_{6-y}\text{Fe}_y\text{Ge}_{0,85}\text{Sn}_{5,15}$	83
IV.1. INTRODUCTION	83
IV.2. SYNTHESE ET CRISTALLOCHIMIE	84
IV.3. MESURES MAGNETIQUES MACROSCOPIQUES	87
IV.4. DIFFRACTION DES NEUTRONS SUR POUDRES.....	91
IV.4.a. <i>Introduction : les structures de type fan</i>	91
IV.4.b. <i>Le composé $\text{YbMn}_{5,75}\text{Fe}_{0,25}\text{Ge}_{0,85}\text{Sn}_{5,15}$</i>	93
IV.4.c. <i>Le composé $\text{YbMn}_{5,50}\text{Fe}_{0,50}\text{Ge}_{0,85}\text{Sn}_{5,15}$</i>	96
IV.4.d. <i>Les composés $\text{YbMn}_{5,25}\text{Fe}_{0,75}\text{Ge}_{0,85}\text{Sn}_{5,15}$ et $\text{YbMn}_{5,00}\text{Fe}_{1,00}\text{Ge}_{0,85}\text{Sn}_{5,15}$</i>	98
IV.5. MESURES XANES AU SEUIL L_3 DE L'YTTERBIUM	104
IV.6. MESURES DE CHALEUR SPECIFIQUE	107
IV.7. CONCLUSION ET PERSPECTIVES	110
IV.8. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	111
CHAPITRE V : RECHERCHE EXPLORATOIRE	113
PARTIE I : LES ALLIAGES $\text{RMnGe}_{1-x}\text{Si}_x$ (R = Ce, La)	113
V.I.1. INTRODUCTION	113
V.I.2. DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES	114
V.I.2.1. <i>Synthèse et cristallographie</i>	114
V.I.2.1.a. <i>Synthèse</i>	114
V.I.2.1.b. <i>Le type structural CeFeSi</i>	114
V.I.2.2. <i>Etude magnétique des ternaires RMnGe et RMnSi (R = Ce ou La)</i>	116
V.I.3. RESULTATS.....	118
V.I.3.1. <i>Synthèse et cristallographie</i>	118
V.I.3.1.a. <i>Synthèse des composés $\text{RMnGe}_{1-x}\text{Si}_x$ (R = Ce, La)</i>	118
V.I.3.1.b. <i>Cristallographie des composés $\text{RMnGe}_{1-x}\text{Si}_x$ (R = Ce, La)</i>	118
V.I.3.2. <i>Etude magnétique de la solution solide $\text{CeMnGe}_{1-x}\text{Si}_x$</i>	121
V.I.3.3. <i>Mesures de Chaleur Spécifique de la solution solide $\text{CeMn}(\text{Ge-Si})$</i>	123
V.I.4. BILAN ET PERSPECTIVES	126
PARTIE II : LES ALLIAGES $\text{YbMn}_{6-y}\text{Co}_y\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$	127
V.II.1. INTRODUCTION.....	127
V.II.2. ETUDE CRISTALLOCHIMIQUE DU SYSTEME $\text{YbMn}_{6-y}\text{Co}_y\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$	127
V.II.2.1. <i>La structure type CoSn B35</i>	128
V.II.2.2. <i>Variante structurales et surstructures</i>	129
V.II.3. RESULTATS	131

V.II.3.1. <i>Synthèse</i>	131
V.II.3.2. <i>Cristallochimie</i>	131
V.II.3.2.a. $\text{YbMn}_{6-y}\text{Co}_y\text{Ge}_2\text{Sn}_4$	131
V.II.3.2.b. $\text{YbMn}_{6-y}\text{Co}_y\text{Ge}_{0,8}\text{Sn}_{5,2}$	134
V.II.3.2.c. $\text{YbMn}_{6-y}\text{Co}_y\text{Sn}_6$	136
V.II.3.2.d. Evolution du volume de maille	137
V.II.4. CONCLUSION ET PERSPECTIVES	138
V.II.5. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	140
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	143

Introduction générale

Les intermétalliques binaires ou ternaires associant un élément de transition et un élément des terres rares sont très étudiés depuis plusieurs décennies, à la fois pour leurs propriétés fondamentales et leurs potentialités technologiques. D'un point de vue fondamental, les matériaux à base de terres rares anormales (essentiellement cérium et ytterbium) ont permis de découvrir ou de préciser des comportements physiques singuliers, toujours très étudiés à ce jour, qui tirent leur origine de l'hybridation des électrons $4f$ – essentiellement localisés – avec les électrons de conduction, comme les fermions lourds, l'effet Kondo, les valences intermédiaires ou la supraconductivité non conventionnelle. Par ailleurs, leur principal débouché industriel concerne actuellement les aimants permanents (SmCo_5 , $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$), où l'intense champ d'échange généré par le sous-réseau magnétique $3d$ permet de bénéficier de la forte anisotropie de la terre rare dès les hautes températures.

La plupart des matériaux étudiés dans ce travail de thèse – $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ et certains de ses dérivés – associent ces deux caractéristiques : les électrons $4f$ de l'ytterbium sont hybridés avec les électrons de conduction et sont soumis au fort champ d'échange du sous-réseau de manganèse. C'est à notre connaissance le seul système connu présentant la spécificité d'associer une terre rare anormale et un sous-réseau $3d$ fortement magnétique. Les travaux de thèse de H. Ihou-Mouko (Nancy, 2006) puis, surtout, de L. Eichenberger (Nancy, 2015) ont permis de montrer que cela conduit à des comportements singuliers, sensiblement différents de ceux des matériaux à fermions lourds « standards » où la terre rare anormale est associée à des éléments non magnétiques. Dans ce dernier cas, les interactions d'échange de type RKKY, relativement faibles, entrent en compétition avec l'interaction Kondo. Lorsque ses électrons $4f$ sont peu hybridés, l'ytterbium alors trivalent (ou pratiquement) se comporte comme une terre rare normale et sa mise en ordre magnétique, lorsqu'elle a lieu, se produit à basse température, rarement supérieure à 5 K. La modification de l'hybridation des électrons $4f$ avec les électrons de conduction à l'aide d'un paramètre de contrôle (pression, composition chimique, champ magnétique) permet de faire varier l'intensité des interactions RKKY et Kondo, jusqu'à faire disparaître le magnétisme de l'ytterbium. Cela se produit en général pour un ytterbium proche de la trivalence et la criticité quantique associée à l'instabilité magnétique de l'ytterbium ne se manifeste qu'aux plus basses températures.

Les nombreux comportements inhabituels de l'ytterbium dans le système $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$, où la valence de l'ytterbium est modifiée par des effets de pression chimique, ont été

attribués à l'amplitude de l'interaction d'échange Mn-Yb, bien plus forte que l'interaction RKKY Yb-Yb des systèmes « standards. » Ainsi, une température record de mise en ordre magnétique de l'ytterbium $T_{Yb} = 125$ K est observée dans le composé $x = 4,65$, où l'ytterbium de valence $v \approx 2,92$ est porteur d'un moment magnétique grandement réduit ($m = 0,9 \mu_B$). Par ailleurs, dans un vaste domaine de composition, la valence de l'ytterbium augmente au refroidissement, à l'opposé du comportement habituel prévu par le modèle d'Anderson. Enfin, l'instabilité magnétique de l'ytterbium se produit vers $x = 5,23$ lorsque l'ytterbium s'écarte significativement de la trivalence ($v \approx 2,77$). Au voisinage de cette instabilité, la valence de l'ytterbium (à 5 et 300 K) et son moment magnétique (à 5 K) sont augmentés, ce qui a été interprété comme une signature de la criticité quantique qui persisterait à température ambiante en raison de la force des interactions mises en jeu.

Les objectifs qui m'ont été donnés au début de ce travail de thèse étaient multiples. Il s'agissait en particulier de préciser les comportements de la série $YbMn_6Ge_{6-x}Sn_x$, notamment en ce qui concerne les aspects relatifs à la criticité quantique et au rôle du champ d'échange créé par le sous-réseau $3d$. Il m'a également été demandé de mener un travail plus exploratoire afin d'identifier d'éventuels autres systèmes où coexistent une terre rare anormale et un sous-réseau $3d$ magnétique.

Ce mémoire est structuré de la façon suivante :

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

Le deuxième chapitre résume l'état des connaissances sur les intermétalliques à terre rare anormale, dans un premier temps, puis, dans une seconde partie, sur la série $YbMn_6Ge_{6-x}Sn_x$.

Dans le chapitre III, je complète les travaux antérieurs sur $YbMn_6Ge_{6-x}Sn_x$ à l'aide, notamment, de mesures d'absorption X (XANES) et de dichroïsme circulaire magnétique (XMCD), de chaleur spécifique et de quelques mesures de transport (résistivité et pouvoir thermoélectrique).

Dans le chapitre IV, le dopage au fer dans $YbMn_{6-y}Fe_yGe_{0,85}Sn_{5,15}$ permet de préciser le rôle du champ d'échange généré par le sous-réseau $3d$ sur l'état de valence et le magnétisme de l'ytterbium.

Le chapitre V, beaucoup plus exploratoire, concerne l'étude de la série $CeMnGe_{1-x}Si_x$ et les tous premiers travaux sur le système $YbMn_{6-y}Co_yGe_{6-x}Sn_x$, lequel pourrait permettre d'associer les criticités quantiques associées au magnétisme $4f$ et au magnétisme $3d$.

Le mémoire se termine par une conclusion générale où sont résumés les principaux résultats obtenus et où sont évoquées quelques-unes des perspectives qui découlent de mon travail.

Chapitre I

Méthodes de synthèse et de caractérisation

I.1. Méthodes de synthèse

Les familles de composés étudiées au cours de ce travail de thèse ont été synthétisées suivant différentes méthodes présentées ci-dessous.

Les composés de stœchiométrie « 1-6-6 » ont été synthétisés sous forme polycristalline par frittage en ampoule de silice et sous forme monocristalline par synthèse en flux. Les séries de stœchiométrie « 1-1-1 » ont, quant à elles, été synthétisées sous forme polycristalline au four haute fréquence.

Les synthèses ont été réalisées à partir du mélange des constituants (pureté > 99,99%), sous forme de grenaille (étain, gallium), de limaille (ytterbium, lutécium, cérium) ou de poudre (manganèse, germanium, cobalt, silicium). Certains éléments étant sensibles à l'oxygène, ils sont conservés et travaillés en boîte à gants sous atmosphère d'argon de haute pureté ($\text{H}_2\text{O} < 4$ ppm, $\text{O}_2 < 2$ ppm) afin d'éviter toute oxydation.

I.1.1. Synthèse en ampoule de silice

Le mélange des constituants est pastillé (entre 1 et 3 grammes) puis introduit dans une ampoule de silice scellée sous atmosphère d'argon (environ 200 à 300 mbar) afin de limiter l'oxydation des métaux à haute température. L'ampoule est ensuite placée dans un four tubulaire permettant ainsi la synthèse par frittage avec un premier traitement thermique d'environ 5 jours à 500 °C, température à laquelle l'étain réagit avec le manganèse sans adhérer à la paroi de la silice. Le mélange des constituants est ensuite broyé en boîte à gants, re-pastillé puis scellé dans une nouvelle ampoule de silice pour un deuxième traitement thermique d'une quinzaine de jours afin d'obtenir une homogénéisation parfaite ^[1]. La température du second traitement varie en fonction des différentes séries d'échantillons. Elle est de 740 °C pour les

échantillons à base d'ytterbium, 700 °C pour ceux au lutécium et 750 °C pour les échantillons substitués au fer et au cobalt. Les produits subissent une trempe thermique à l'eau à leur sortie du four.

L'ytterbium est un métal très volatil à haute température. Il est indispensable d'en introduire un petit excès (environ 20%) par rapport à la stœchiométrie lorsque l'on travaille en ampoule de silice afin de compenser la perte en masse durant le traitement thermique. Le lutécium étant moins volatil que l'ytterbium, un excès de 2% à 3% suffit.

L'excès d'ytterbium occasionne la présence d'impuretés en quantité non négligeable et notamment de l'oxyde d'ytterbium. Celui-ci étant antiferromagnétique à 2,3 K ^[2], il ne gêne pas les mesures magnétiques effectuées mais peut affecter les mesures d'absorption X et l'étude de la variation de valence de l'ytterbium. Il est toutefois possible de diminuer le taux d'oxyde présent dans l'échantillon en utilisant des creusets de molybdène. Ce processus permet d'obtenir des échantillons d'excellente qualité mais, étant donnée son coût élevé, le travail exploratoire est effectué dans un premier temps hors creuset.

I.1.2. Synthèse en creuset de molybdène

Dans cette configuration, l'ensemble des étapes nécessaires à la préparation des échantillons est entièrement réalisé en boîte à gants. La pastille, préalablement constituée à partir du mélange des constituants, est placée dans un creuset en carbone vitreux, lui-même posé à l'intérieur d'un creuset en molybdène. L'ajout d'un creuset en carbone vitreux permet d'éviter d'éventuelles réactions de certains éléments de l'échantillon avec le molybdène. Le couvercle du creuset en molybdène est scellé en boîte à gants par arc électrique à l'aide d'un dispositif équipé d'une base tournante (*Figure I.1*). Ainsi, le contenu du creuset est conservé sous atmosphère d'argon de haute pureté et, par conséquent, isolé de l'atmosphère extérieure. Le volume du creuset étant assez faible ($\sim 4,25\text{cm}^3$) et la pression intérieure plus élevée que dans les ampoules de silice, le pourcentage de perte en ytterbium est considérablement diminué. Le creuset est ensuite placé dans une ampoule de silice scellée sous atmosphère d'argon afin de subir les traitements thermiques décrits au paragraphe précédent.

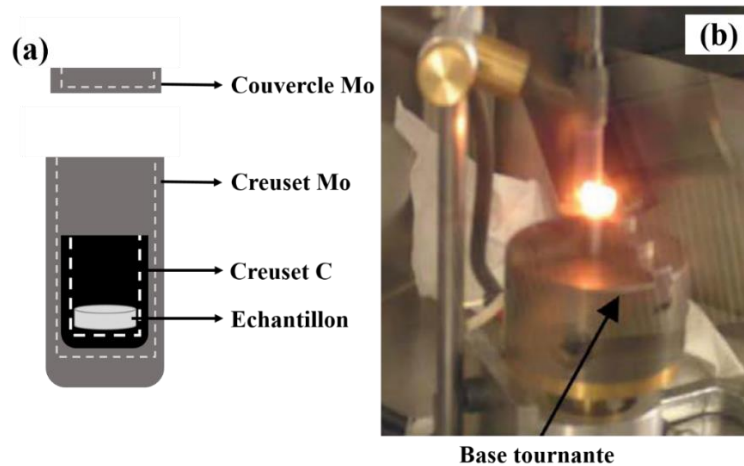


Figure I.1 : (a) Schéma descriptif de l'ensemble contenant l'échantillon et (b) Photographie du dispositif de soudure à l'arc [1].

I.1.3. Synthèse en flux d'étain

La synthèse monocristalline est requise afin de compléter et améliorer les résultats obtenus sur les échantillons polycristallins $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$. Le but est d'obtenir un cristal de taille suffisante ($> 1 \text{ mm}^3$) tout en contrôlant la composition chimique.

La synthèse est réalisée en flux d'étain. Le mélange des constituants est pastillé, puis placé au milieu d'un excès d'étain selon la composition suivante : $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-\alpha}\text{Sn}_{30}$ ($5 < \alpha < 6$). L'ensemble est ensuite placé dans une ampoule de silice (Figure I.2.a) à l'intérieur d'un four tubulaire vertical qui permet d'appliquer une rampe thermique (Figure I.2.b). La laine de quartz permet de séparer le flux d'étain des cristaux lors de l'ultime étape de centrifugation.

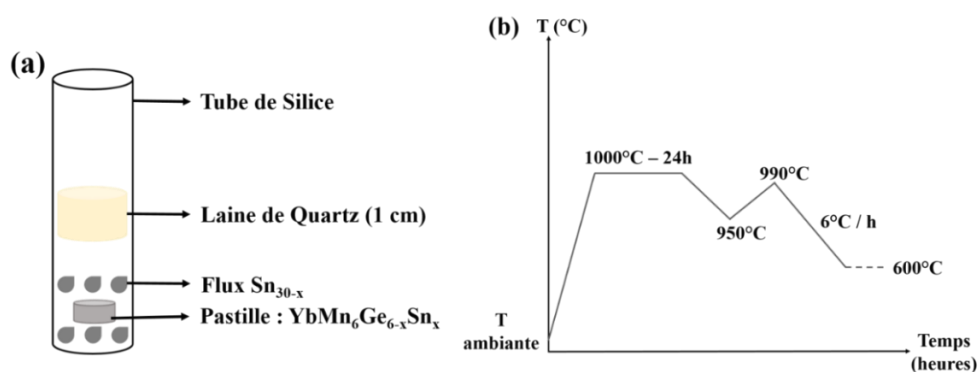


Figure I.2 : (a) Représentation schématique du tube de silice pour la synthèse en flux et (b) Rampe de température d'après la référence [3].

I.1.4. Synthèse au four à induction haute fréquence

La fusion haute fréquence est basée sur le principe de l'induction électromagnétique. Le courant alternatif qui traverse la spire en cuivre crée un champ électrique et un champ magnétique. Les différents éléments chimiques, sous forme de lingots ou petites pièces, sont placés dans le creuset en cuivre de semi-lévitation refroidi par un circuit d'eau et séparé du milieu extérieur par un tube en silice (*Figure I.3*). L'échantillon s'échauffe par effet Joule jusqu'à la fusion.

Cette technique permet de travailler à la fois sous vide dynamique et sous pression d'argon pour limiter la volatilisation des éléments. Ici, la fusion des éléments est réalisée sous une contre pression d'environ 700 mbar. Elle permet d'atteindre rapidement de très hautes températures localisées (de l'ordre de 1500 °C) et est particulièrement adaptée pour l'élaboration d'échantillons métalliques.

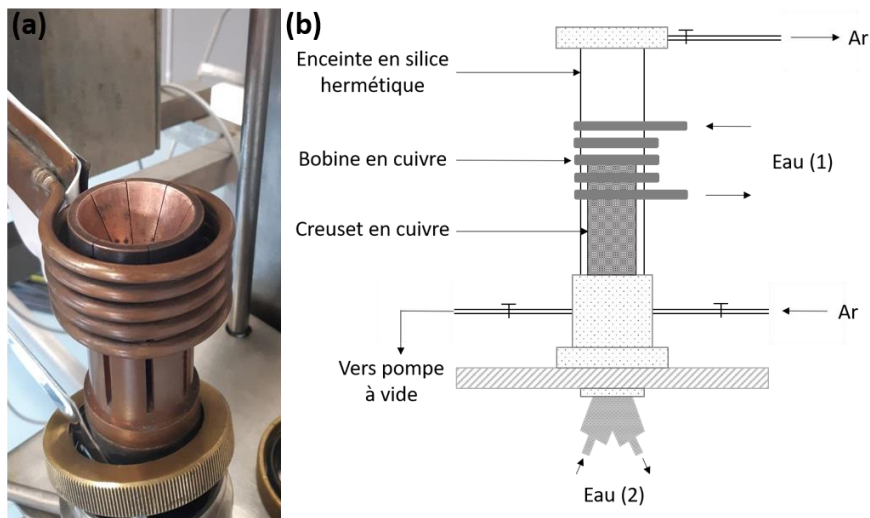


Figure I.3 : (a) Photographie et (b) Schéma du four à induction haute fréquence d'après la référence [4].

I.1.5. Synthèse SPS

I.1.5.a. Principe du frittage SPS

Le frittage flash ou SPS (*Spark Plasma Sintering*) est un procédé de frittage dérivé du pressage à chaud traditionnel et permet la consolidation de matériaux sans fusion de ses constituants. Il s'agit d'une étape clé à la préparation d'échantillons en vue de mesures thermoélectriques.

Cette technique utilise une vitesse de chauffage rapide, due aux actions conjointes du courant électrique pulsé et de la pression uniaxiale. Elle peut atteindre jusqu'à 1000 °C en un temps record de l'ordre de 1 à 10 minutes en moyenne et pour des températures de frittage bien inférieures au frittage conventionnel ^[5]. Le principe de la synthèse est d'obtenir des échantillons avec des densités proches de la densité théorique et ainsi nous affranchir des effets liés à la porosité sur les propriétés thermiques et électriques.

La mise en forme est réalisée sous vide secondaire à partir de poudre. Celle-ci est introduite dans une enceinte constituée d'une chemise et de deux pistons en graphite. L'utilisation de matériaux constitués de graphite permet d'atteindre des pressions pouvant aller jusqu'à 200 MPa ainsi que des températures de consolidation de l'ordre de 2000 °C. La source de chaleur n'est donc pas externe mais provient d'un courant électrique appliqué à l'aide d'électrodes passant à travers la matrice. L'échantillon est alors chauffé à l'intérieur et à l'extérieur étant donné que l'enceinte fonctionne comme une source de chaleur. Le processus de densification rapide de l'échantillon dépend de quatre facteurs ^[6]. Le premier se distingue par une grande vitesse de chauffage et de refroidissement, le deuxième par l'utilisation d'un courant continu pulsé, le troisième d'un transfert de chaleur rapide et enfin le quatrième par l'application d'une pression mécanique supérieure à celle des processus conventionnels.

I.1.5.b. Protocole expérimental

Le processus expérimental de densification est réalisé à l'aide d'une matrice en graphite dont les constituants sont exposés sur la *Figure I.4*. Cette matrice est constituée en son centre

d'un trou d'un diamètre de 10,4 mm permettant le façonnage de pastilles de 10 mm de diamètre. Une feuille de graphite est découpée de façon à recouvrir parfaitement l'intérieur de la cavité et permet de faciliter le démoulage. Disposée entre deux pistons recouverts d'une rondelle de graphite, la poudre est introduite à l'intérieur de la cavité (*Figure I.4*). L'ensemble du dispositif est placé à l'intérieur de la chambre du SPS. Un trou latéral percé au centre de la matrice permet d'introduire un thermocouple afin de réguler la température (*Figure I.4*).

La *Figure I.5* représente les profils de température et de pression utilisés lors de la densification des matériaux. La pression appliquée lors de la synthèse est calculée en fonction des dimensions et des caractéristiques mécaniques de la matrice. Pour ces échantillons, une force de 4,7 kN correspondant à 60 MPa a ainsi été appliquée. Des courbes de retrait dz/dt représentant l'évolution de la position verticale du piston (axe z) en fonction du temps permet de suivre le processus de densification en temps réel.

Un processus de vérification est réalisé en comparant la densité théorique de nos composés à celle calculée après expérience.

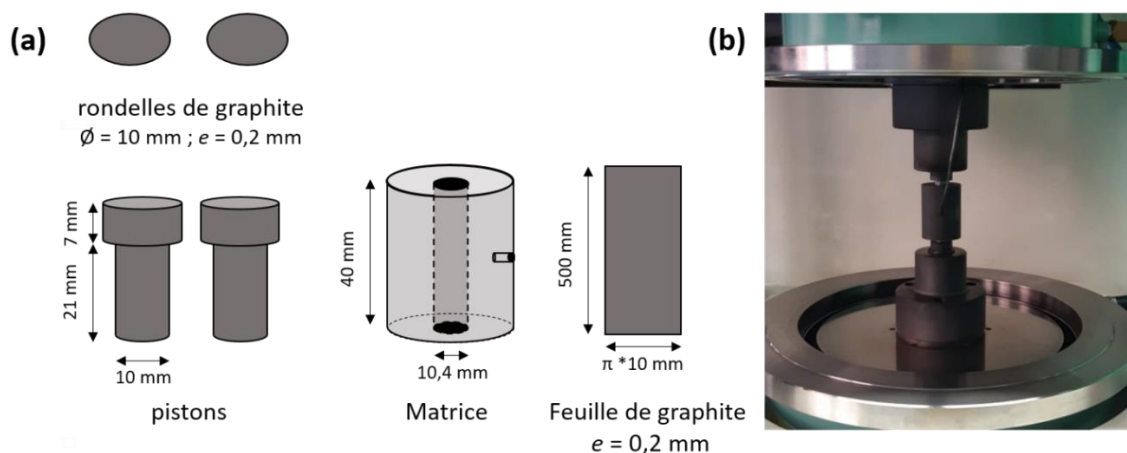


Figure I.4 : (a) Schéma de la matrice, des pistons et feuille de graphite utilisés et (b) Photographie de la matrice à l'intérieur de la chambre de frittage. Le thermocouple est placé dans le trou latéral de la matrice et contrôle la température au plus près de l'échantillon.

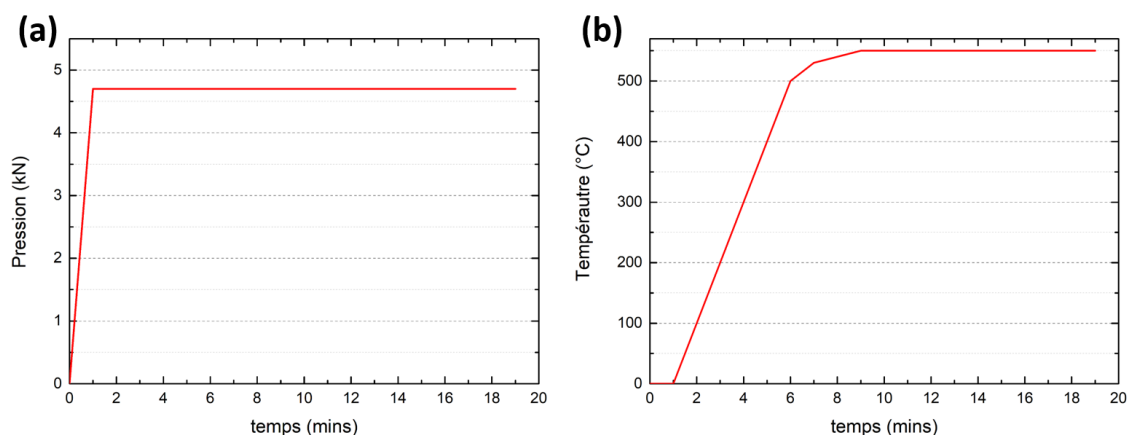


Figure I.5: Profils (a) de pression et (b) de température utilisés pour densifier les matériaux.

I.2. Méthodes de caractérisation

I.2.1. Diffraction des rayons X sur poudre

Les échantillons ont été caractérisés par diffraction des rayons X. Il s'agit d'une technique très répandue, facile à mettre en œuvre et qui permet un premier contrôle de la nature et de la pureté des échantillons synthétisés. Pour des questions pratiques de disponibilité, les échantillons ont été caractérisés sur deux appareils de mesure dont la description est réalisée ci-dessous.

Le premier diffractomètre utilisé est de type Philips X'Pert Pro [1, 7, 8] de géométrie Bragg-Brentano présentant une configuration dite θ - θ . Dans cette configuration, la source et le détecteur sont en mouvement, tandis que l'échantillon, lui, est fixe. Le diffractomètre est muni d'une anticathode en cuivre ($\lambda_{K\alpha 1} = 1,540560 \text{ \AA}$, $\lambda_{K\alpha 2} = 1,54439 \text{ \AA}$) ainsi qu'un détecteur X'celerator utilisant la technologie RTMS (Real 5 Time Multiple Strip) permettant la réduction du temps de mesure, tout en évitant la saturation du détecteur. Ce diffractomètre est contrôlé par le logiciel X'Pert Data Collector. L'ensemble permet d'obtenir, pour des températures comprises entre 140 K et 723 K, des diffractogrammes de bonne qualité sur un large intervalle angulaire ($2^\circ < 2\theta < 161,5^\circ$).

Un second appareil de type D8 Advance a été utilisé. Il présente une géométrie Bragg-Brentano en configuration θ - 2θ , et est doté d'une anode en cuivre générant un faisceau de longueur d'onde $\lambda_{K\alpha 1} = 1,540560 \text{ \AA}$ et d'un monochromateur de germanium orienté (111)

permettant de discriminer la raie $K_{\alpha 1}$ de la raie $K_{\alpha 2}$ [9]. L'échantillon plan est installé dans le diffractomètre puis placé au centre du cercle goniométrique à l'aide d'un passeur d'échantillon automatisé.

Tous les diffractogrammes obtenus sont analysés à l'aide du logiciel FULLPROF [10] en utilisant la méthode Rietveld [11, 12]. Cette méthode consiste à minimiser la différence entre les intensités observées et calculées. Les paramètres à affiner peuvent être classés en deux catégories : les paramètres de profils (positions des pics, paramètres de mailles, largeurs à mi-hauteur, asymétrie, orientation préférentielle) et les paramètres cristallins (coordonnées atomiques, taux d'occupation des sites, agitation thermique, facteur d'échelle).

I.2.2. Diffraction des rayons X sur monocristal

La diffraction des rayons X sur monocristal est réalisée à partir d'un diffractomètre Kappa APEX II. Celui-ci est constitué de deux microsources avec des anticathodes en cuivre et en molybdène. Ces dispositifs permettent l'étude de cristaux de très petites tailles (jusqu'à environ 10 μm selon la composition chimique) grâce à un flux intéressant et très ponctuel (de l'ordre de 100 μm). Le diffractomètre est équipé d'un goniomètre à 4 cercles de géométrie « kappa » qui permet, lors d'une même collecte, de disposer d'une grande liberté dans le positionnement de l'échantillon. Le détecteur est un capteur CCD de haute sensibilité pouvant mesurer sur une zone active de 62 mm^2 et avec des distances cristal-détecteur pouvant être réduites jusqu'à 38 mm. Ce capteur est constitué de 4096 \times 4096 pixels de 15 μm^2 . Les monocristaux sont choisis sous une loupe binoculaire et placés à l'extrémité d'une boucle en matière plastique de 75 μm de diamètre (MiTeGen). Le détecteur CCD enregistre des images en faisant tourner le cristal autour de l'axe ω du goniomètre lors des collectes utilisées pour la résolution structurale.

Le logiciel BRUKER APEX II permet de réaliser à la fois la collecte, l'intégration des données ainsi que la mise à l'échelle. De même, le logiciel réalise également les corrections d'absorption calculées empiriquement à partir d'images de la collecte ou d'une vidéo permettant d'évaluer les dimensions du cristal selon différentes directions cristallographiques.

Le logiciel SHELX7, quant à lui, permet d'affiner les données cristallographiques collectées. Celui-ci permet de calculer les positions atomiques de chaque élément, leurs taux

d'occupation, leurs facteurs d'agitation thermique anisotropes ainsi que leurs distances interatomiques et leurs angles de liaison.

I.2.3. Microsonde électronique de Castaing

L'analyse à la microsonde électronique de Castaing permet de vérifier la composition chimique d'une ou des phases intermétalliques présentes dans les différents échantillons. Non destructive, elle nécessite néanmoins l'utilisation de « témoins », appelés également standards. Il s'agit d'alliages (binaires ou ternaires), de composition connue, de telle façon que leurs déplacements chimiques ainsi que les effets de matrice soient les plus proches de ceux des échantillons analysés ^[1].

Un faisceau focalisé d'électrons d'une énergie de l'ordre de 1 à 30 KeV bombarde l'échantillon en cours d'analyse ^[13]. L'atome est dit « excité » lorsqu'un électron est éjecté. Cela est provoqué par une partie de l'énergie cinétique cédée aux atomes par certains électrons. L'atome se désexcite lorsque l'électron éjecté provient de la couche la plus proche du cœur. Ainsi, un électron d'une couche périphérique se déplace alors vers une couche plus faible en énergie ce qui émet un photon X. L'énergie générée du photon est particulière aux transitions électroniques et par conséquent à la nature chimique de l'atome. Cependant, certains éléments, notamment les plus légers, sont difficiles à détecter. Leur désexcitation se faisant par l'émission d'électrons d'Auger ou de photons X de faible énergie, ceux-ci sont plus facilement absorbés par les autres atomes. Un premier appareil a été utilisé de type JOEL JXA 8530-F pour réaliser les mesures, en collaboration avec Mme Christine Gendarme de l'Institut Jean Lamour.

Un complément d'analyse a aussi été effectué sur un second appareil à la Faculté des Sciences et Technologies de Vandœuvre-lès-Nancy, en collaboration avec Olivier Rouer du service commun de microscopies électroniques et microanalyses X. Il s'agit d'un Cameca SX 100, équipé d'un canon à filament de tungstène, d'une platine motorisée avec déplacement en x, y, z au μm près, de 4 spectromètres verticaux à dispersion de longueur d'onde (dont un à haute pression Ar-CH₄) avec cristaux conventionnels (TAP, PET, LiF) ou multi-couches (PC1: W/Si, PC2: Ni/C, PC3: Mo/B₄C). Il est également équipé d'un piège à azote liquide et d'une micro-fuite d'oxygène (système anti-contamination pour l'analyse des éléments légers). De plus, l'automatisation de la microsonde électronique CAMECA SX100 ainsi que l'analyse utilisent le logiciel Cameca Peaksight. La limite de détection est de quelques dizaines de ppm pour des

éléments autres que des éléments légers avec une tension d'accélération des électrons allant de 5 à 30 kV et une résolution spectrale (raie Mn K_{α}) de 17 eV [14].

Les échantillons pulvérulents sont préalablement enrobés dans une résine polymérisant à froid. Ils sont ensuite « polis miroir » et métallisés au carbone sur 15 nm.

I.2.4. Mesures magnétiques macroscopiques

I.2.4.a. Descriptifs des appareils de mesures magnétiques

Afin de déterminer les propriétés magnétiques macroscopiques des échantillons, deux types d'appareils ont été utilisés : un PPMS 9T (*Physical Properties Measurement System, Quantum Design*) et un magnétomètre à échantillon vibrant VSM (*Vibrating Sample Magnetometer, ADE Technology*) (Figure I.6).



Figure I.6 : Appareils de mesures magnétiques (a) PPMS-9T et (b) VSM-ADE.

PPMS-9T

Certaines mesures ont été réalisées à l'aide d'un PPMS 9T (*Physical Properties Measurement System, Quantum Design*) [1] qui est équipé d'une option ACMS (*AC/DC Magnetometry System*) permettant de réaliser des mesures magnétiques entre 1,8 K et 350 K sous des champs magnétiques appliqués compris entre 0 et 90 kOe (0-9 T).

L'échantillon est introduit sous forme de pastille dans une gélule diamagnétique fixé au bout d'une paille diamagnétique. La mesure se fait par extraction axiale de l'échantillon, ce dernier étant déplacé selon l'axe de la bobine supraconductrice, générant une variation de flux magnétique proportionnelle à l'aimantation de l'échantillon dans les bobines de mesure.

Une enceinte cryostatique est essentielle pour le fonctionnement des bobines supraconductrices et permet d'atteindre des températures proches de 1,8 K. En revanche, cet ensemble ne permet pas de réaliser des mesures à hautes températures (> 350 K). L'avantage de cet appareil est de pouvoir réaliser des mesures très diverses (magnétométrie, résistivité, chaleur spécifique ...) à l'aide d'une gamme de modules connectables au cryostat et facilement interchangeables.

VSM-ADE

Afin de réaliser des mesures à des températures supérieures à 350 K, un deuxième appareil de mesures a donc été utilisé. Il s'agit d'un magnétomètre à échantillon vibrant VSM. Celui-ci permet d'effectuer des mesures entre 300 K et 1000 K sous des champs magnétiques allant de 0 à une valeur limite de 2,8 T à l'aide d'un électroaimant.

Une pastille est réalisée à partir de poudre. A l'aide d'une céramique, la pastille est fixée à l'extrémité d'une canne de silice. Une mesure directe de la susceptibilité magnétique χ ou de l'aimantation M est possible grâce à la méthode de flux. Une variation de flux magnétique est créée à l'intérieur des bobines de mesures par la vibration verticale de l'appareil.

La circulation d'un flux de gaz chauffé permet d'atteindre les hautes températures demandées pour les analyses. Les mesures des signaux magnétiques sont ainsi réalisées avec une résolution de l'ordre de 10^{-6} emu.

I.2.4.b. Détails des mesures magnétiques effectuées

L'étude des échantillons a été réalisée avec deux types de mesures :

- une mesure de l'aimantation en fonction de la température (à champ constant).
- une mesure isotherme de l'aimantation en fonction du champ appliqué.

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

L'étude de 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, dont les plus courantes sont :

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

Dans la méthode ZFC, l'échantillon est refroidi à la température 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 appliqué constant (quelques dizaines d'Oersted).

Dans la méthode FC, l'échantillon est amené à la température souhaitée en appliquant un champ magnétique de quelques dizaines d'Oersted. La mesure de l'aimantation peut se faire soit en augmentant la température (*FWC Field Cooled Warming*) soit en la diminuant (*FCC Field Cooled Cooling*) et permet de mettre en évidence la présence ou non d'hystérèse thermique. Au cours de ces travaux, toutes les mesures d'aimantation en fonction de la température ont été réalisées selon la méthode FCC, en appliquant un champ de 500 Oe.

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

La mesure de l'aimantation en fonction du champ M(H) permet d'étudier, à une température donnée, la réponse magnétique d'un matériau lorsqu'une variation du champ magnétique est appliquée.

Des comportements magnétiques, non observés par des mesures à champ fixe, peuvent être mis en évidence par des mesures d'aimantation isotherme. Il est possible, à l'aide de ces mesures, de déduire les valeurs de l'aimantation à saturation (M_{\max}), de l'aimantation rémanente (M_r) et du champ coercitif (H_c).

I.2.5. Mesures de chaleur spécifique

I.2.5.a. Principe de la mesure

La chaleur spécifique d'un matériau représente la capacité de celui-ci à emmagasiner de la chaleur. Elle est donc définie par la quantité de chaleur apportée à 1 gramme du composé de manière à augmenter sa température de 1 K. Ainsi, plus l'échantillon est dense plus sa chaleur spécifique sera élevée. Le Joule par gramme et par Kelvin ($J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$) est l'unité de mesure la plus couramment utilisée. La mesure de cette grandeur permet d'obtenir différentes informations et notamment sur la densité d'état au niveau de Fermi, la température de Debye, ou encore d'estimer la constante de couplage électron-phonon dans les matériaux de type supraconducteur ainsi que d'étudier les transitions du premier et second ordre (transitions magnétiques ou supraconductrices).

A basse température, la chaleur spécifique d'un métal évolue selon (Eq.I.1) :

$$C_p = \gamma T + \beta T^3 \quad (\text{Eq.I.1})$$

où γ représente le terme électronique et β le terme de réseau. Celui-ci dépend de la température de Debye (Θ_D) suivant l'équation (Eq.I.2) :

$$C_p = A \cdot n_{at} \cdot \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 + \gamma T \quad (\text{Eq.I.2})$$

Une régression linéaire de type $\frac{C_p}{T} = \gamma + \beta T^2$ est réalisée à partir de cette même équation afin d'obtenir les valeurs de Θ_D et γ (température de Debye et coefficient de chaleur spécifique électronique) (Eq.I.3).

$$\Theta_D = \sqrt[3]{\frac{A \cdot n_{at}}{\beta}} = \sqrt[3]{\frac{12 \cdot \pi^4 \cdot R \cdot n_{at}}{5\beta}} \quad (\text{Eq.I.3})$$

où A est une constante, R la constante des gaz parfaits et n_{at} le nombre d'atomes dans la maille.

Dans les systèmes magnétiques, une contribution d'origine magnétique se superpose. Elle est maximale aux températures de transition magnétique. La mesure de la variation thermique de la chaleur spécifique de l'échantillon permet d'identifier ces transitions et aussi de déterminer le terme électronique γ , donc d'identifier le caractère dit de « fermions lourds » d'un composé [4]. On estime que lorsque γ est supérieur à $100 \text{ mJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-2}$, l'alliage est considéré comme un fermion modérément lourd [4]. Afin de mesurer la chaleur spécifique, une méthode semi-adiabatique a été utilisée. Celle-ci consiste à mesurer la variation de température d'un échantillon au cours du temps, lorsqu'une quantité de chaleur lui est fournie.

I.2.5.b. Descriptif du protocole expérimental

La mesure est réalisée sur le même PPMS 9T que celui utilisé pour les mesures magnétiques. L'échantillon est fixé sur un support au centre d'une membrane polymère, d'une hauteur inférieure à 3 mm, à l'aide d'une graisse thermiquement conductrice (*Figure I.7*). Le tout est alors placé dans une enceinte « adiabatique » à une température comprise entre 1,8 K et 400 K (contrôlée à l'aide d'un thermocouple) et mise sous vide secondaire afin de limiter les échanges thermiques. Ce porte-échantillon permet de mesurer la chaleur spécifique d'un matériau par une technique dite de relaxation.

Un dispositif de chauffage et de mesure de la température placé sous la membrane permet à la fois d'apporter à l'échantillon une certaine quantité de chaleur mais aussi de suivre l'évolution de cette température. La relaxation thermique est alors analysée de même que la chaleur spécifique. Une mesure préalable sans échantillon est réalisée afin d'effectuer un « blanc » qui sera soustrait à la mesure de l'échantillon.

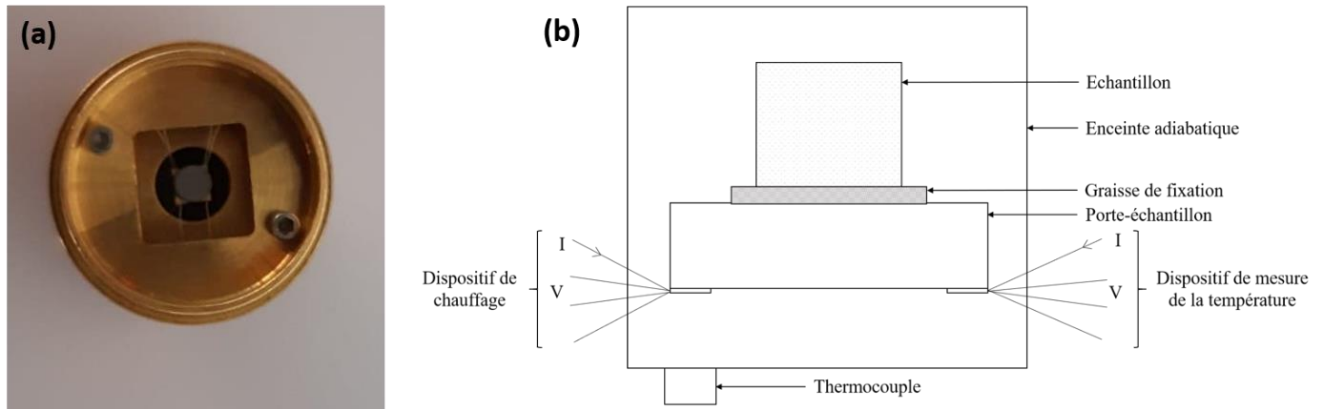


Figure I.7 : (a) Photographie du porte échantillon et (b) Schéma du dispositif utilisé pour les mesures de chaleur spécifique d'après la référence ^[4].

I.2.6. Mesures thermoélectriques à basse température

I.2.6.a. Principe des mesures

Résistivité électrique

La résistivité électrique de nos échantillons, à basse température, est mesurée par une méthode à quatre contacts, particulièrement adaptée pour des échantillons de faible résistance électrique ($\ll 0,1 \Omega$ entre 2 et 300 K). Celle-ci permet, à la fois, de s'affranchir de toute résistance de contact parasite (fils de mesure / contacts électriques) mais aussi de mesurer des résistivités électriques comprises entre 10^{-5} et $10^{-6} \Omega.m$. Dans ce procédé, le passage du courant électrique d'intensité I est dû aux deux contacts métalliques disposés aux extrémités du barreau parallélépipédique. Les deux autres, séparés d'une distance l et placés sur la longueur du barreau, mesurent la tension résultante ΔV (Figure I.8).

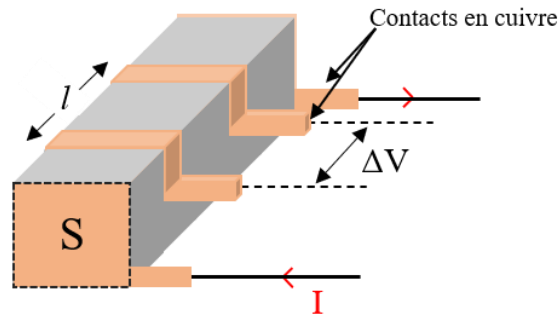


Figure I.8 : Schéma du principe de mesure de la résistivité électrique par la méthode à quatre contacts d'après la référence ^[13].

La résistivité électrique ρ est reliée à la différence de tension mesurée via la loi d'Ohm par l'équation suivante (Eq.I.4) :

$$\rho = \frac{\Delta V}{I} \cdot \frac{s}{l} \quad (\text{Eq.I.4})$$

où s représente la section de l'échantillon. Celle-ci doit être constante sur toute sa longueur afin de minimiser l'erreur expérimentale associée au facteur géométrique. Le passage d'un courant continu est accompagné d'un gradient de température le long du barreau (manifestation de l'effet Peltier) générant une tension supplémentaire se superposant à la tension ohmique (effet Seebeck). Pour y remédier, les mesures peuvent être réalisées en utilisant un courant soit alternatif (AC) soit continu (DC) de faible intensité et de courte durée.

Conductivité thermique et coefficient Seebeck

La conductivité thermique et le pouvoir thermoélectrique sont mesurés simultanément à basse température à l'aide d'une méthode stationnaire. Dans cette configuration, une des extrémités de l'échantillon est maintenue à une température constante par un puit thermique et l'autre est connectée à un four résistif. Idéalement, la température reste constante, or dans la pratique, cela implique une forte capacité thermique de l'échantillon de façon à négliger toutes variations thermiques. L'application d'un courant électrique dans le four, engendre une puissance électrique P (effet Joule) qui génère un flux de chaleur unidimensionnel circulant à travers le matériau, créant ainsi un gradient thermique (Figure I.9). En mode stationnaire, le calcul de la conductivité thermique κ du matériau est réalisé à partir de la différence de

température résultante ΔV entre les deux capteurs centraux et de la puissance électrique appliquée P selon (Eq.I.5):

$$\kappa = C \cdot \frac{l}{s} = \frac{P}{\Delta T} \cdot \frac{l}{s} \quad (\text{Eq.I.5})$$

où C est la conductance thermique de l'échantillon en W.K^{-1} .

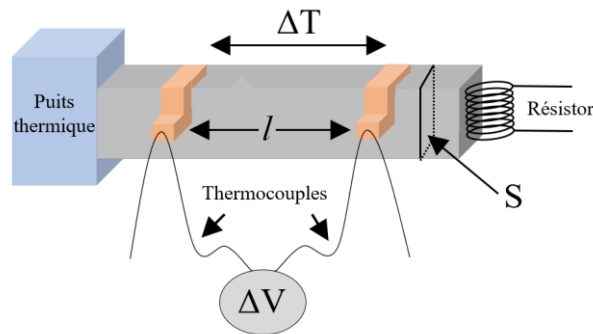


Figure I.9 : Schéma du principe de mesure de la conductivité thermique et du pouvoir thermoélectrique. La mesure de la température est ici schématisée par l'emploi de thermocouples d'après la référence [13].

En raison de l'effet Seebeck, l'apparition d'un gradient thermique génère aussi une tension thermoélectrique ΔV selon (Eq.I.6) :

$$S = S_{\text{Thermocouples}} - \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (\text{Eq.I.6})$$

où $S_{\text{Thermocouples}}$ représente le coefficient Seebeck des fils utilisés lors de la mesure, ceux-ci n'étant pas isothermes. L'obtention de résultats fiables nécessite des précautions expérimentales afin que le flux de chaleur généré traverse entièrement l'échantillon pour ainsi minimiser les pertes thermiques.

I.2.6.b. Descriptif du protocole expérimental

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un système PPMS équipé d'une option de transport thermique (TTO) fonctionnant sous vide secondaire grâce à une cryo-pompe et en

collaboration avec C. Candolfi, B. Lenoir et P. Masschelein de l'Institut Jean Lamour. Ce dispositif parfaitement adapté aux mesures basse température balaye une large gamme de température de 5 à 300 K et permet d'effectuer l'ensemble des mesures simultanément sur le même échantillon. La conductivité thermique est mesurée par le module TTO en contrôlant la chute de température le long de l'échantillon lorsqu'une quantité de chaleur connue le traverse. La quantification du coefficient Seebeck est réalisée à partir de la mesure de la chute de tension électrique accompagnant la chute de température au sein de l'échantillon. Le système peut aussi mesurer la résistivité électrique ρ par une méthode à quatre contacts.

Les pastilles cylindriques obtenues après SPS sont découpées sous forme de barreaux à l'aide d'une scie à fil diamanté ($l \sim 7-8$ mm et $s \sim 2*2$ mm²). Le barreau est ensuite monté sur un porte échantillon adapté et connecté à l'aide de vis entre les composants et le barreau. Les faces du parallélépipède sont parfaitement polies de manière à minimiser l'incertitude sur le facteur géométrique (s/l) qui peut influencer les mesures de résistivité électrique et de conductivité thermique.

Les quatre contacts, fixés à l'aide de pattes en cuivre assurant une bonne connexion entre le porte échantillon et le barreau, sont disposés aux deux extrémités et le long du barreau. Enfin, une résine chargée à l'argent (Epo-Tech H20E) est utilisée pour optimiser les contacts thermiques et électriques entre les éléments en cuivre et l'échantillon. Le montage du matériau sur le porte-échantillon se divise en plusieurs étapes très délicates. La première consiste à connecter l'échantillon au puit thermique et la seconde permet de connecter le four résistif ainsi que les deux capteurs de température (Cernox). Le tout est ensuite collé sur une petite pièce de cuivre revêtue d'une couverture d'or.

Pour la mesure de la conductivité thermique et du coefficient Seebeck, deux types de modes sont disponibles sous vide secondaire ($< 10^{-5}$ mbar) : un mode stationnaire et un mode continu. Dans le premier, une fois le four alimenté et les conditions d'état stationnaire atteintes, les mesures de ΔT et ΔV sont réalisées à températures fixes. Les valeurs de κ et S sont ensuite déduites des deux équations (Eq.I.5) et (Eq.I.6) précédemment énoncées. Dans le second, plus sophistiqué, le four fournit une puissance électrique seulement durant un court laps de temps. La *Figure I.10* illustre la forme du courant pendant l'expérience avec une période variant de 30 à 1200 s. Cette période comprend une phase de chauffage et une phase de refroidissement. L'état stationnaire n'est cependant jamais atteint lors de la mesure, la température n'étant pas constante mais suivant une rampe de température réglée à l'avance par l'opérateur. L'état

stationnaire sera alors extrapolé à partir des signaux de $\Delta T(t)$ et $\Delta V(t)$ sur une demi-période (Figure I.10).

Le modèle thermique utilisé fait appel à deux types de constantes de temps pour décrire le transfert de chaleur. Il s'agit du modèle plus communément appelé « modèle 2 τ », basé sur une modélisation développée par Maldonado [15]. Ce modèle décrit les réponses électriques et thermiques de l'échantillon lorsque celui-ci est soumis à une impulsion basse fréquence de chaleur et de l'expérience de Quantum Design pour l'extraction de la chaleur spécifique (méthode de relaxation).

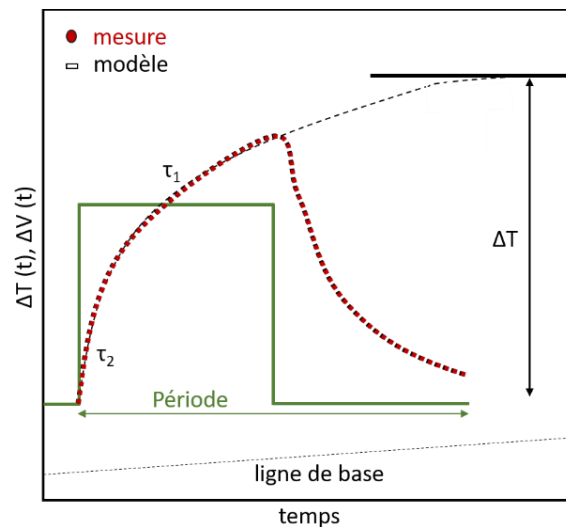


Figure I.10 : Exemple d'extrapolation de $\Delta T(t)$ (ou $\Delta V(t)$) pour modéliser l'état continu et stationnaire d'après la référence [13].

Les mesures ont été réalisées en mode continu ce qui permet une acquisition plus rapide des données par rapport au mode stationnaire. Son utilisation est par ailleurs fortement recommandée par les développeurs du module TTO car les différents paramètres de mesure ainsi que l'ajustement de la période et de la puissance du four sont intégralement contrôlés par un algorithme élaboré contrairement au mode stationnaire où cette configuration n'est pas possible.

I.2.7. Diffraction des neutrons sur poudre

I.2.7.a. Principe

Le neutron est une particule neutre électriquement avec un spin $1/2$ ainsi qu'un moment magnétique de $1,913 \mu_N$ (où $\mu_N \sim 5,0508 \cdot 10^{-27} \text{ J}\cdot\text{T}^{-1}$ le magnéton nucléaire). Il possède un fort pouvoir pénétrant grâce à sa neutralité électrique et la longueur d'onde pour les neutrons thermiques ($\lambda \sim 2 \text{ \AA}$) est de l'ordre de grandeur des distances interatomiques d'un cristal. La diffraction des neutrons présente à la fois une interaction avec les noyaux similaires à celle des rayons X mais également une interaction qui lui est propre entre le spin du neutron et le champ magnétique dipolaire créé par les électrons non appariés, aussi appelée diffusion magnétique. Caractérisées par des amplitudes de diffusion du même ordre de grandeur, les deux contributions s'ajoutent en intensité lorsque les neutrons incidents sont non polarisés. Cette méthode de caractérisation est donc parfaitement appropriée pour la détermination de structures nucléaires et/ou magnétiques ^[16].

La diffusion nucléaire correspond à la diffusion élastique et isotrope du neutron par le noyau de l'atome. Un paramètre b , appelé longueur de Fermi (ou longueur de diffusion cohérente), caractérise l'interaction et équivaut au facteur de diffusion atomique des rayons X. Cependant, contrairement aux rayons X, le paramètre b est indépendant de l'angle de diffusion puisque le noyau est considéré comme ponctuel pour l'onde associée au neutron.

Le facteur de structure nucléaire s'écrit selon l'équation (Eq.I.7) :

$$F_N(\vec{q}) = \sum_i b_i \exp(\vec{q} \cdot \vec{r}_i) \exp[-W_i(\vec{q})] \quad (\text{Eq.I.7})$$

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 ($W_i = \frac{-B_i \sin^2(\theta)}{\lambda^2}$ dans les systèmes isotropes).

Le paramètre $f_j(\vec{q})$, aussi appelé facteur de forme magnétique de l'ion j , caractérise la diffusion magnétique. Elle possède une dépendance angulaire équivalente à celle du facteur de diffusion atomique des rayons X. Le vecteur et facteur de structure magnétique s'écrit selon (Eq.I.8) :

$$\overline{F}_M(\vec{q}) = \frac{r_0 \gamma}{2} \sum_j f_j(\vec{q}) \overline{m}_{j\perp}(\vec{q}) \exp(\vec{q} \cdot \vec{r}_j) \exp[-W_j(\vec{q})] \quad (\text{Eq.I.8})$$

où $r_0 = (e^2 / mc^2)$ est le rayon classique de l'électron, $\gamma = 1,913$ le rapport gyromagnétique du neutron et $\overline{m}_{j\perp}(\vec{q})$ correspond à la projection du moment magnétique \overline{m}_j sur le plan perpendiculaire au vecteur de diffusion \vec{q} .

Le facteur de structure magnétique contient deux types d'informations : 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.2.7.b. Mesures : diffractomètre D1b

L'enregistrement des diffractogrammes sur poudre a été réalisé sur l'appareil D1b (*Figure I.11*) à l'Institut Laue Langevin (ILL) de Grenoble avec la collaboration de V. Nassif. L'appareil présente un important flux de neutrons bien adapté pour la détermination de structure magnétique sur poudre ^[17].

L'appareil est équipé d'un monochromateur soit en germanium ($\lambda = 1,28 \text{ \AA}$) soit en graphite ($\lambda = 2,52 \text{ \AA}$). Les neutrons thermiques sont produits par un réacteur nucléaire et voyagent dans un guide jusqu'à l'instrument situé à plusieurs dizaines de mètres du réacteur. Un détecteur 1D à $^3\text{He}/\text{CF}_4$, composé de 1280 cellules d'une hauteur de 100 mm, en forme de banane, permet de collecter les neutrons diffractés. Celui-ci fournit des diffractogrammes neutroniques d'assez bonne résolution (pas de $0,1^\circ$ en 2θ) grâce à son large domaine angulaire de 128° en 2θ . La distance entre le détecteur et l'échantillon est de 1500 mm. Des mesures entre 1,4 K et 300 K sont possibles grâce à l'utilisation d'un cryostat à bain d'hélium (en orange sur la *Figure I.11*) mais aussi à hautes températures ($< 1073 \text{ K}$) lorsque celui-ci est équipé d'un cryofour. Cependant, il est important 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.

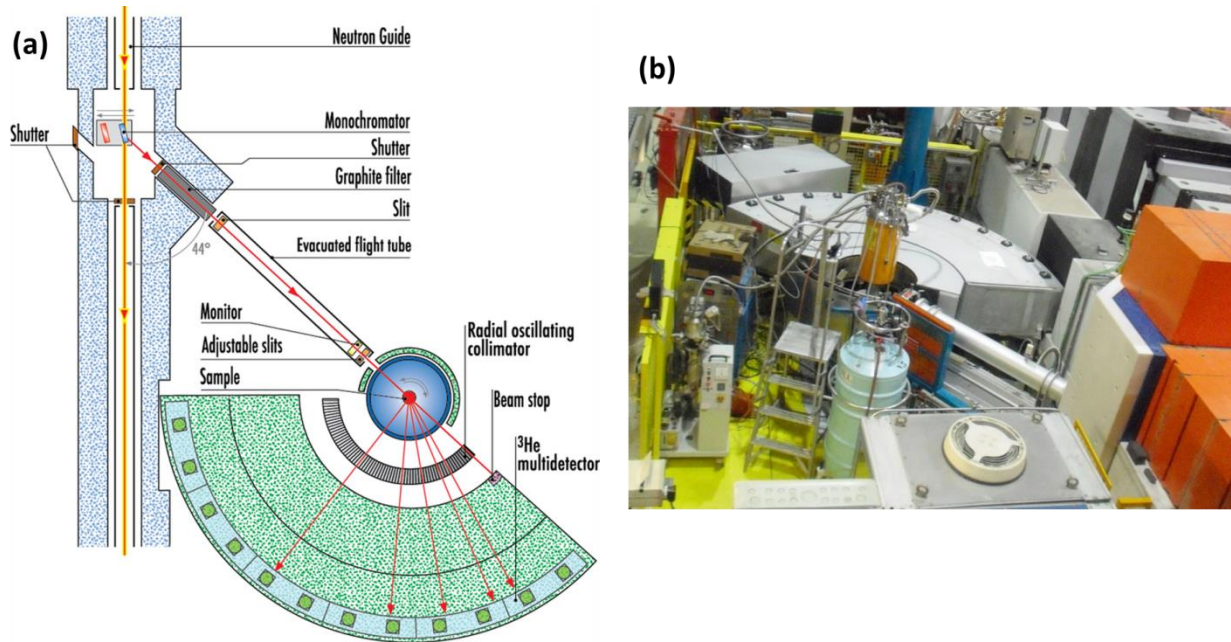


Figure I.11 : (a) Schéma descriptif du diffractomètre D1b à l'ILL Grenoble et (b) Photographie du diffractomètre D1b, équipé de son cryostat orange, à l'ILL Grenoble ^[17].

I.2.7.c. Traitement des données

Tout comme pour la diffraction des rayons X, les données neutroniques ont été affinées à l'aide du logiciel FULLPROF ^[10] par la méthode Rietveld ^[11], brièvement exposée ci-dessous.

La somme de la contribution des réflexions de Bragg (k) avoisinantes avec celles du fond continu permet de déterminer le nombre de coups observés à chaque position angulaire $2\theta_j$. En l'absence de toute orientation préférentielle de l'échantillon et d'asymétrie des raies, celui-ci est modélisé selon (Eq.I.9) :

$$y_{calc,i} = y_{bf,i} + S \sum_{k=k_1}^{k_2} L m_k |F_k|^2 P(2\theta_i - 2\theta_k) \quad (\text{Eq.I.9})$$

- $y_{bf,i}$, l'intensité du bruit au $i^{\text{ème}}$ pas de mesure
- S , le facteur d'échelle commun à toutes les réflexions
- Somme sur l'intervalle $[k_1, k_2]$ avoisinant le $i^{\text{ème}}$ pas de mesure
- L , le facteur de Lorentz
- m_k , la multiplicité de la $k^{\text{ème}}$ réflexion

- $|F_k|^2 = |F_{N_k}|^2 + |F_{M_k}|^2$, la somme quadratique des facteurs de structure nucléaire et magnétique (incluant le terme d'agitation thermique de Debye-Waller)
- $P(2\theta_i - 2\theta_k)$, la fonction de profil qui modélise à la fois les effets instrumentaux et propres à l'échantillon. La fonction de profil est souvent définie par une fonction pseudo-Voigt (Eq.I.10) :

$$G(2\theta_i - 2\theta_k) = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{H_k \ln \pi} \exp \left[-4 \ln 2 \left(\frac{2\theta_i - 2\theta_k}{H_k} \right)^2 \right] \quad (\text{Eq.I.10})$$

- H_k correspond à la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction, dont la dépendance angulaire est donnée par la formule (Eq.I.11) de Caglioti, Paoletti et Ricci ^[16] :

$$H_k^2 = U \tan^2(\theta_k) + V \tan(\theta_k) + W \quad (\text{Eq.I.11})$$

où U, V et W sont des paramètres pouvant être affinés.

A l'aide de la méthode des moindres carrés, la procédure d'affinement consiste à minimiser la fonction décrite par l'équation (Eq.I.12). Elle permet d'obtenir les différents paramètres affinés (paramètres de profil, amplitude et orientation des moments magnétiques, coordonnées atomiques, ...).

$$M = \sum w_i (y_{obs,i} - y_{calc,i})^2 \quad (\text{Eq.I.12})$$

où $w_i = \frac{1}{\sigma_i^2}$ correspondant à la pondération affectée à l'observable $y_{obs,i}$ (nombre de coups observés au pas i).

Que ce soit pour la diffraction des rayons X ou celle des neutrons, tous les ajustements sont contrôlés par la qualité de différents résidus :

- Le résidu de profil pondéré (Eq.I.13) :

$$R_{wp} = 100 \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{obs,i} - y_{calc,i})^2}{\sum_i w_i y_{obs,i}^2}} \quad (\text{Eq.I.13})$$

- Le résidu de Bragg (sur les intensités intégrées) (Eq.I.14) :

$$R_{Bragg} = 100 \frac{\sum_i |I_{obs,i} - I_{calc,i}|}{\sum_i |I_{obs,i}|} \quad (\text{Eq.I.14})$$

A noter, lorsque seules les intensités d'origine nucléaire et magnétique sont prises en compte, ce résidu correspond respectivement à R_n et R_{mag} .

- Pour finir, le résidu lié aux fluctuations statistiques en l'absence d'erreurs systématiques (Eq.I.15) :

$$R_e = 100 \sqrt{\frac{N-P+C}{\sum_i w_i \mathcal{Y}_{obs,i}^2}} \quad (\text{Eq.I.15})$$

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

I.2.8. Absorption X et dichroïsme circulaire magnétique au seuil L_3 de l'ytterbium

I.2.8.a. Descriptif du dispositif expérimental

L'ensemble des expériences réalisées sur les échantillons $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ a été mené par F. Baudalet et L. Nataf au synchrotron SOLEIL (Source Optimisée de Lumière d'Énergie Intermédiaire de LURE) basé à Saint-Aubin ^[18] et plus particulièrement sur la ligne ODE (Optique Dispersive EXAFS). Celle-ci permet de réaliser deux types de mesure en transmission:

- des mesures de spectroscopie d'absorption X au voisinage des seuils (XANES = *X-ray Absorption Near Edge Structure*) permettant d'étudier la valence de l'ytterbium.
- des mesures de dichroïsme circulaire magnétique (XMCD = *X-ray Magnetic Circular Dichroism*) qui apporteront des précisions sur les propriétés magnétiques du système étudié.

Il est possible de travailler en faisant varier la température et/ou en soumettant l'échantillon à une pression extérieure.

En général, l'enregistrement des spectres d'absorption s'effectue à partir de la mesure du coefficient d'absorption de manière à faire varier l'énergie incidente, pas à pas. L'avantage de la ligne ODE est d'utiliser le mode dispersif (*Figure I.12*) grâce à un monochromateur à lame courbée. Il permet d'éliminer le balayage en énergie des rayons X en ouvrant une large gamme d'énergies dans le faisceau réfléchi. Il en résulte une réduction considérable des temps d'acquisition (quelques ms) 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 $\sim 70 \mu\text{m}$ (*Figure I.12*)) ce qui autorise l'étude d'échantillons de petites tailles, indispensable pour des mesures à très hautes pressions.

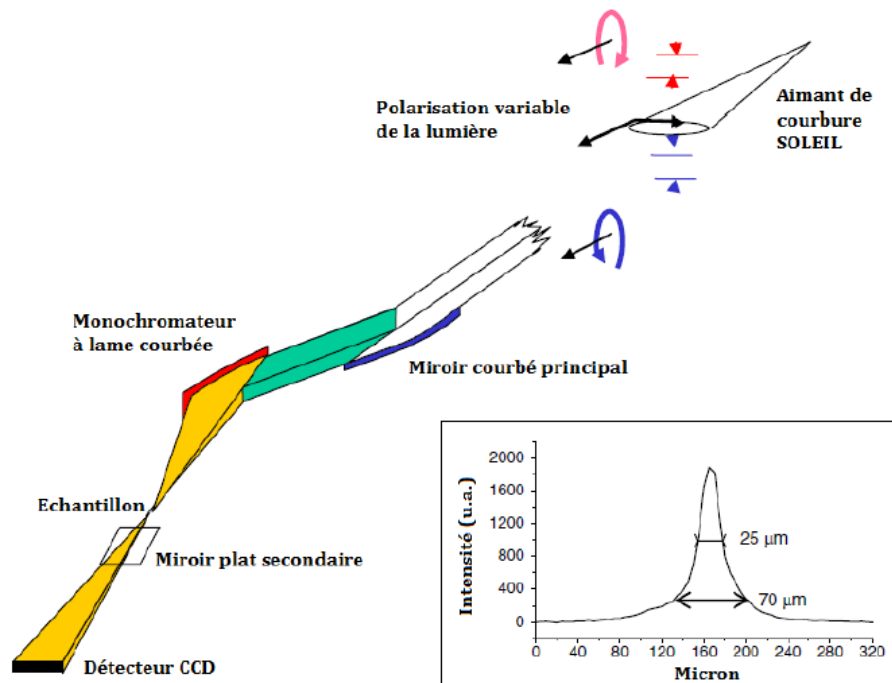


Figure I.12 : Schéma du dispositif dispersif de la ligne ODE du synchrotron SOLEIL d'après la référence [1]. La courbe à droite montre que 85% des photons du faisceau incident sont concentrés sur une zone d'environ $70 \mu\text{m}$.

Les mesures sont réalisées au seuil L_3 de l'ytterbium, avec des photons incidents dont l'énergie est comprise entre 8,865 keV et 9,280 keV. Les spectres d'absorption sont enregistrés par un détecteur CCD qui est sensible à la position des photons (en pixels). Le traitement des données étant réalisé en eV, un recalibrage en énergie est alors requis. Celui-ci est obtenu par

la mesure du spectre d'absorption d'une feuille de cuivre, pour laquelle la relation entre la position des photons (en pixels) et l'énergie (en eV) est connue.

Le dispositif qui permet d'appliquer la pression sur l'échantillon est constitué d'une cellule à enclumes de diamant non magnétique et peut atteindre une pression maximale de 50 GPa. La mesure de la pression est obtenue à l'aide de la luminescence d'un rubis placé dans la chambre de l'échantillon, et excité par le rayonnement d'un LASER. Ce procédé donne une valeur relativement précise de la pression que subit l'échantillon lors de l'expérience grâce à la relation entre la pression et la longueur d'onde du pic de luminescence [19]. Les spectres ont été mesurés à des températures fixes de manière à utiliser la pression externe comme paramètre de contrôle. Une goutte d'huile de silicone est très généralement ajoutée afin de transmettre la pression de façon homogène à l'ensemble de l'échantillon. Cependant, le gradient de pression est significatif avec l'huile de silicone ($\geq 0,25$ GPa) et pourrait perturber l'observation d'éventuelles anomalies. C'est pourquoi les mesures présentées ont été réalisées en utilisant l'hélium comme milieu transmetteur, ce qui permet de diminuer fortement le gradient de pression ($\sim 0,05$ GPa).

I.2.8.b. Traitement des données expérimentales

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 [20]. L'état fondamental de l'ytterbium de valence intermédiaire, peut s'écrire comme une combinaison linéaire des configurations électroniques $4f^{13}$ (Yb^{3+}) et $4f^{14}$ (Yb^{2+}) selon (Eq.I.16) :

$$|\Psi_{\text{fond}}\rangle = a_{13}|\Psi_{13}\rangle + a_{14}|\Psi_{14}\rangle \quad (\text{Eq.I.16})$$

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 pratiquement dégénérés.

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

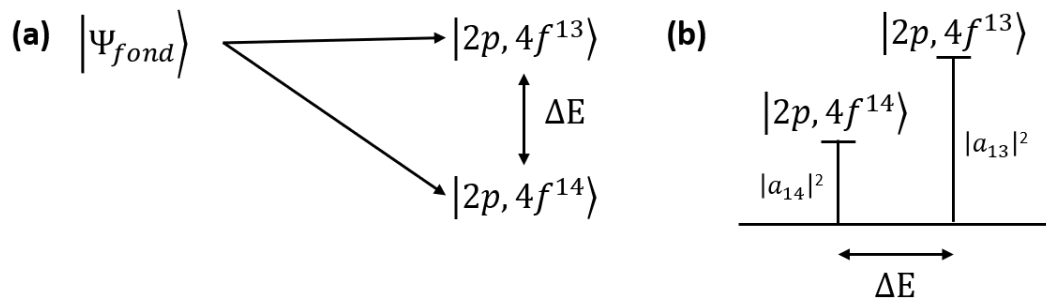


Figure I.13 : (a) Représentation schématique de l'état fondamental et des états finaux du seuil L_3 de l'ytterbium (b) ainsi que du spectre d'absorption X^[1].

Le spectre d'absorption X expérimental est constitué de la superposition de deux raies blanches correspondant aux états $4f^{13}$ et $4f^{14}$. Pour l'ytterbium de valence intermédiaire, ces raies sont décalées d'environ 7eV^[21], la contribution Yb^{3+} étant centrée autour de 8948 eV et celle de Yb^{2+} autour de 8941 eV. Ces deux contributions possèdent respectivement des intensités proportionnelles à $|a_{13}|^2$ et $|a_{14}|^2$, autrement dit proportionnelle aux poids des deux configurations constituant l'état fondamental (Figure I.13.b). Il est donc possible de déduire la valence moyenne du système à partir des intensités respectives associées aux deux états finaux.

Expérimentalement, il est impératif d'introduire deux spectres de bandes (le premier pour Yb^{3+} et le deuxième pour Yb^{2+}) afin de différencier la forme et la largeur des raies blanches. La somme de deux fonctions (une « arc tangente » et une « pseudo-Voigt ») permet de décrire phénoménologiquement le spectre d'une contribution que ce soit Yb^{2+} ou Yb^{3+} . La fonction « arc tangente » représente les transitions vers le continuum du solide et la fonction « pseudo-Voigt » décrit la raie blanche associée aux transitions vers les états $5d$ localisés du site absorbeur, dus aux interactions avec le trou de cœur. Le pic correspondant à la configuration

Yb^{3+} est ajusté par l'équation ci-dessous : (une équation équivalente permet d'ajuster la contribution Yb^{2+}).

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

- f , le facteur de proportionnalité de la « pseudo-Voigt »
- P est la position du pic, c'est-à-dire l'énergie de seuil en eV
- W_1, W_2, W_3 sont les paramètres liés à la largeur spectrale du trou
- g , l'occupation moyenne de l'orbital $4f$ 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

Plusieurs manipulations sont à effectuer afin de faciliter l'ajustement. Tout d'abord, le spectre expérimental doit être normalisé autour des pics : à une intensité de 0 pour les énergies précédant le seuil d'absorption et une intensité de 1 pour celles après le 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.14* correspond à l'ajustement, par la méthode des moindres carrés, d'un spectre XANES expérimental. Le poids d'une contribution (par exemple Yb^{3+}) est égal au rapport de l'intensité de cette contribution sur la somme des intensités des deux contributions (Yb^{2+} et Yb^{3+}). Les résultats ainsi obtenus permettent d'évaluer la valence de l'ytterbium dans un alliage, avec une erreur estimée à $\pm 0,02$ selon les équations (Eq.I.17-19).

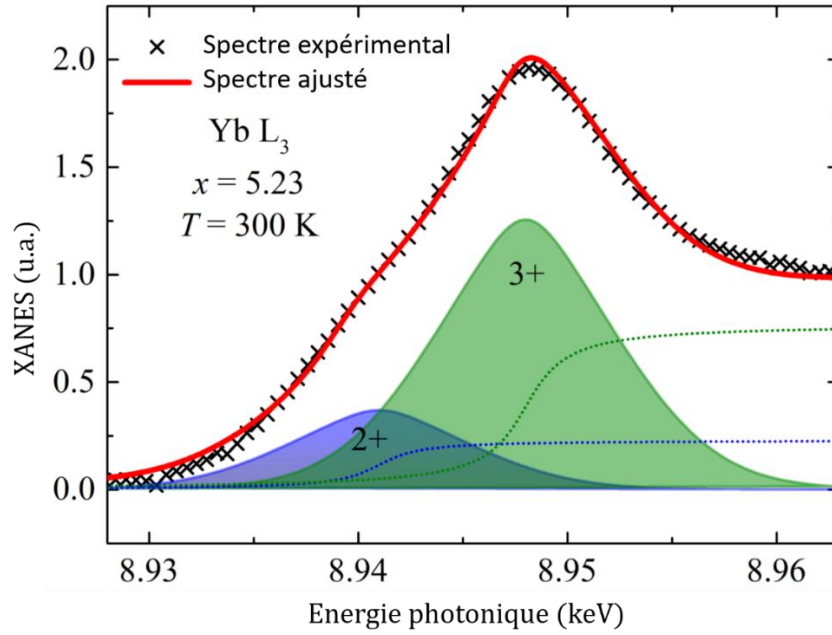


Figure I.14 : Ajustement d'un spectre XANES au seuil L_3 de l'ytterbium pour le composé $YbMn_6Ge_{0.77}Sn_{5.23}$ à 300 K d'après les références [21, 22]. Les zones vertes et bleues sont respectivement associées aux contributions «3+» et «2+» de l'ytterbium.

$$Poids Yb^{3+} = \frac{\text{Intensité du pic } Yb^{3+}}{\text{Intensité du pic } Yb^{3+} + \text{Intensité du pic } Yb^{2+}} \quad (\text{Eq.I.17})$$

$$Poids Yb^{2+} = \frac{\text{Intensité du pic } Yb^{2+}}{\text{Intensité du pic } Yb^{3+} + \text{Intensité du pic } Yb^{2+}} \quad (\text{Eq.I.18})$$

$$Valence = Poids Yb^{2+} * 2 + Poids Yb^{3+} * 3 \quad (\text{Eq.I.19})$$

Traitement du signal XMCD

L'enregistrement de spectres de dichroïsme circulaire magnétique (XMCD) est réalisé simultanément aux mesures d'absorption. Le signal XMCD nécessite une polarisation circulaire de la lumière. Il repose sur la propriété de certains matériaux magnétiques à absorber différemment les rayons X selon que leur polarisation est circulaire droite ou gauche lorsque

ces matériaux sont soumis à un champ magnétique extérieur. Le signal XMCD, noté R ci-dessous, est défini par l'équation (Eq.I.20) :

$$R = \frac{\sigma^+ - \sigma^-}{\sigma^+ + \sigma^-} \quad (\text{Eq.I.20})$$

où σ^+ représente la section efficace d'absorption des rayons X polarisés gauche et σ^- celle de droite. Sur la ligne ODE, l'échantillon, est placé au milieu des pôles d'un électroaimant et la polarisation circulaire de la lumière incidente est maintenue fixe. Seule la direction du champ magnétique appliqué est alternativement modifiée. Celui-ci est appliqué parallèlement et antiparallèlement ($\pm 1,3$ T) au vecteur de propagation des rayons X, ce qui, par conséquent, change la polarisation de la lumière. Le signal XMCD est alors sensible à la différence entre deux spectres d'absorption, l'un en appliquant un champ magnétique positif, l'autre avec un champ magnétique négatif. Afin d'augmenter le rapport signal sur bruit du spectre final, une moyenne est réalisée sur plusieurs mesures de ce type (entre 20 et 100).

Le signal dichroïque permet d'apporter plusieurs informations concernant l'état magnétique d'un système [23]. Il est plus sélectif que la diffraction des neutrons, car il ne sonde que l'élément étudié par sélection de l'énergie du photon incident. De plus, l'analyse peut être réalisée sur une plus grande variété d'éléments que pour la spectroscopie Mössbauer. Cependant, dans certains cas (terres rares, Mn, Cr) il n'est pas possible de déterminer la direction ainsi que la valeur moyenne de l'aimantation car l'analyse des spectres s'avère plus compliquée. Il est alors indispensable de coupler les résultats à d'autres méthodes de caractérisation.

L'environnement de l'atome sondé influence fortement les propriétés physiques de ses états $5d$ [24, 25, 26]. Ces manifestations sont visibles sur les spectres XMCD, la mesure étant réalisée au seuil L_3 de l'ytterbium (transition $2p \rightarrow 5d$). L'ytterbium doit ses propriétés magnétiques principalement aux moments $4f$. Les électrons $4f$ jouent un rôle déterminant 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 se trouve les états $5d$ [25]. 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 :

- Une liée aux transitions dipolaires électriques, que l'on notera E_1 , d'un état de cœur $2p$ vers la bande de conduction $5d$ ($2p^6 4f^n \rightarrow 2p^5 4f^n 5d^1$).
- Une autre liée aux transitions quadripolaires électriques, notée E_2 , 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 E_1 joue un rôle prédominant, alors que la contribution E_2 résulte en une faible composante dans le pré-seuil des spectres d'absorption. E_2 est négligeable sur les spectres XANES enregistrés ici, mais induit une contribution significative lors des mesures XMCD. Ainsi, le spectre XMCD présente trois pics caractéristiques au seuil L_3 de l'ytterbium magnétique. Un grand pic positif à $E \sim 8,948$ keV ayant un épaulement à $E \sim 8,952$ keV, et deux pics négatifs à $E \sim 8,937$ keV et $E \sim 8,944$ keV (*Figure I.15*). Ce dernier pic était parfois interprété comme résultant de E_2 [27], or de récents résultats ont permis de montrer que le signal quadropolaire est en réalité localisé dans la pré-seuil [28, 29] et correspond au pic à plus basse énergie $E \sim 8,937$ keV.

Outre la contribution quadropolaire, les spectres XMCD au seuil L_3 de l'ytterbium sont également composés de deux composantes dipolaires $5d$.

- La première contribution est due à l'hybridation des états $5d$ par les états $3d$ de métaux de transition. Cette contribution engendre un large et faible signal négatif observé à $E \sim 8,944$ keV. Il est systématiquement présent dans les spectres des composés $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$, que l'ytterbium soit magnétique ou non magnétique puisque le sous-réseau magnétique $3d$ de manganèse crée un champ d'échange non nul au site de l'ytterbium.
- La seconde contribution n'est présente que lorsque l'ytterbium est magnétique puisqu'elle est due à l'interaction d'échange local avec le spin $4f$ de l'ytterbium. Elle donne naissance à une grande structure positive à haute énergie ($E \sim 8,948$ keV).

Le magnétisme de l'ytterbium est donc étudié à partir des contributions quadrupolaire et dipolaire $4f-5d$ qui sont toutes les deux sensibles aux moments $4f$ (la contribution $3d-5d$ n'est sensible qu'au magnétisme du sous-réseau de manganèse). La contribution quadrupolaire est directement donnée par l'intensité en valeur absolue du pic à $E \sim 8,937$ keV, ici $|I_1|$ (Figure I.15). Les deux autres contributions se chevauchant partiellement, une estimation de la contribution dipolaire due aux interactions d'échange avec les états $4f$ de l'ytterbium est donnée par $|I_3 - I_2|$ (Figure I.15). A noter, les spectres expérimentaux sont préalablement normalisés par la valeur du saut d'absorption du spectre XANES associé.

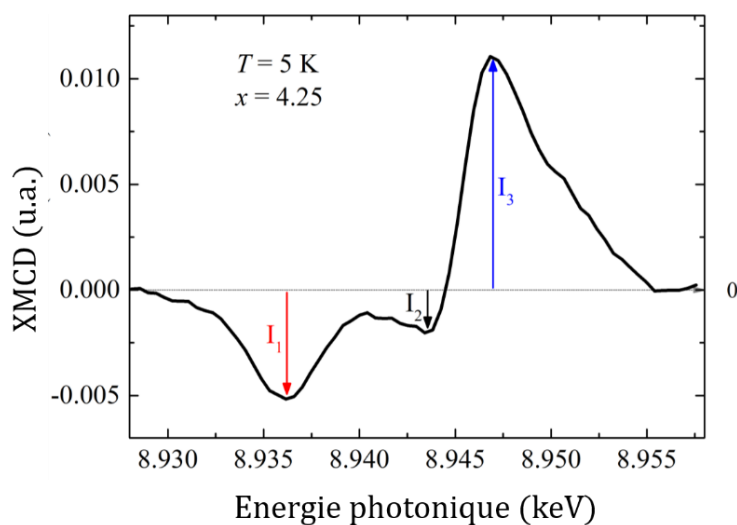


Figure I.15 : Illustration d'un spectre XMCD au seuil L_3 de l'ytterbium pour le composé $YbMn_6Ge_{1,75}Sn_{4,25}$ à 5 K d'après les références [21,22].

I.3. Références bibliographiques

1. Eichenberger, L. Etat de valence de l 'ytterbium dans $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ et ses dérivés. Matériaux magnéto-caloriques haute température. (Université de Lorraine, 2015).
2. Li, H., Wu, C. Y. & Ho, J. C. Calorimetric study of the antiferromagnetic transition in ytterbium sesquioxide. *Phys. Rev. B* **49**, 1447–1449 (1994).
3. Lefevre, C. Etude des propriétés structurales, magnétiques et électriques des solutions solides $\text{RMn}_6\text{X}_{6-x}\text{X}'_x$ (R = Gd-Lu, Sc, Y ; X = Ge, Sn ; X ' = Ga, In) isotypes de HfFe_6Ge_6 . (Université Henri Poincaré, 2004).
4. Pasturel, M. Modification par hydratation des propriétés structurales et physiques des intermétalliques CeTX (T = Mn, Ni, Cu ; X = Al, Ga, In, Si, Ge, Sn). (Université de Bordeaux 1, 2004).
5. Nygren, M. & Shen, Z. On the preparation of bio-, nano- and structural ceramics and composites by spark plasma sintering. *Solid State Sci.* **5**, 125–131 (2003).
6. Ibrahim, D. Synthèse et caractérisation de matériaux à base de SnTe pour la conversion d 'énergie par effets thermoélectriques. (Université de Lorraine, 2018).
7. <https://engineering.jhu.edu/MCP/>.
8. <https://labs.jhu.edu/wp-content/uploads/2016/04/Introduction-to-XPert-Pro.pdf>.
9. Boulet, P. & De Weerd, M. NOTICE D ' UTILISATION DU DIFFRACTOMÈTRE D8 ADVANCE Centre de compétences XGamma Salle WH Bragg. 1–8 (2019).
10. Rodríguez-Carvajal, J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Phys. B Phys. Condens. Matter* **192**, 55–69 (1993).
11. Rietveld, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Crystallogr.* **2**, 65–71 (1969).
12. Young, R. A. Structural Analysis from X-ray powder diffraction patterns with the Rietveld method. in *Accuracy in Powder Diffraction* 143–163 (1993).
13. Sassi, S. Synthèse, caractérisation physico-chimique et propriétés de transport des composés homologues $(\text{PbSe})_5(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{3m}$ (m = 1, 2, 3). (Université de Lorraine, 2017).
14. <https://cmtc.grenoble-inp.fr/fr/equipements/wds>. (2021).
15. Maldonado, O. Pulse method for simultaneous measurement of electric thermopower and heat conductivity at low temperatures. *Cryogenics (Guildf)*. **32**, 908–912 (1992).
16. Squires, G. . *Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering*. (1978).

17. <https://www.ill.eu/fr/>. (2021).
18. Baudelet, F. *et al.* ODE: A new beam line for high-pressure XAS and XMCD studies at SOLEIL. *High Press. Res.* **31**, 136–139 (2011).
19. Syassen, K. Ruby under pressure. *High Press. Res.* **28**, 75–126 (2008).
20. Malterre, D. Influence du désordre structural sur les fluctuations de valence des systèmes à base de terres-rares. (Université de Nancy 1, 1988).
21. Eichenberger, L. *et al.* Possible room-temperature signatures of unconventional 4f -electron quantum criticality in $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$. *Phys. Rev. B* **101**, 1–5 (2020).
22. Eichenberger, L. *et al.* Supplemental Material for: PossiblePossible room-temperature signatures of unconventional 4f -electron quantum criticality in $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$. *Phys. Rev. B* (2020)
23. Schtz, G. *et al.* Absorption of circularly polarized x rays in iron. *Phys. Rev. Lett.* **58**, 737–740 (1987).
24. Baudelet, F. *et al.* Study of 5d magnetism in rare-earth-transition-metal (Fe, Co) intermetallic compounds by magnetic circular X-ray dichroism. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **62**, 153–156 (1993).
25. Giorgetti, C. Etude des propriétés Magnétiques d’alliages intermétalliques de terre rare - métal de transition par Dichroïsme circulaire magnétique de rayons X. (Université Paris-Sud, centre d’Orsay, 1994).
26. Sorg, C. Magnetic Properties of 3d and 4f Ferromagnets Studied by X-Ray Absorption Spectroscopy. (Université de Berlin, 2005).
27. Giorgetti, C. *et al.* Quadrupolar effect in x-ray magnetic circular dichroism. *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3186–3189 (1995).
28. Fukui, K. *et al.* X-ray magnetic circular dichroism at rare-earth $L_{2,3}$ edges in $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ compounds (R = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, and Lu). *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **64**, 1–7 (2001).
29. Ramos, S. M. *et al.* XMCD measurements under pressure confirm ferromagnetism in YbCu_2Si_2 but find none in YbRh_2Si_2 . *J. Phys. Conf. Ser.* **592**, (2015).

Chapitre II

Etat de l'art

II.1. Généralités sur le comportement de l'ytterbium et du cérium dans les solides

II.1.1. Introduction

Certaines terres rares, en particulier le cérium et l'ytterbium, dites anormales, ont la faculté de pouvoir présenter plusieurs états de valence dans les solides [1, 2, 3, 4, 5]. Ainsi l'ytterbium, dont la configuration électronique de l'atome isolé est $[\text{Xe}]4f^{14}6s^2$, peut, dans les solides, apparaître divalent $4f^{14}$ (comme dans le métal élémentaire), trivalent $4f^{13}$ (comme une terre rare normale) ou de valence intermédiaire entre ces deux configurations. Le cérium, dont la configuration électronique de l'atome isolé est $[\text{Xe}]4f^15d^16s^2$, existe dans les solides sous forme trivalente $4f^1$, tétravalente $4f^0$ ou de valence intermédiaire.

Dans les solides métalliques, c'est la proximité en énergie des deux configurations ($4f^{13}$ et $4f^{14}$ pour l'ytterbium, $4f^1$ et $4f^0$ pour le cérium) ainsi que l'hybridation entre les états $4f$, initialement localisés, et les électrons de conduction au voisinage du niveau de Fermi (hybridation f - spd) [6, 7, 8] qui sont à l'origine de comportements physiques singuliers toujours très étudiés (valence intermédiaire, fermions lourds, effet Kondo, supraconductivité non conventionnelle, criticité quantique, comportements non-liquide de Fermi) [2, 9, 10, 11, 12, 13].

La plupart des études menées jusqu'à présent sur des systèmes intermétalliques impliquant une terre rare anormale concernent des matériaux où l'élément $4f$ est associé à des éléments non magnétiques (métaux d de fin de série ou des éléments p : Si, Al, Cu, Pd, Rh, ...), comme par exemple CeCu_2Si_2 [14, 15, 16] ou YbCu_2Si_2 [17].

II.1.2. Effet Kondo, Interaction RKKY et diagramme de Doniach

Comme l'a introduit Doniach [18], la physique basse-température des systèmes métalliques, où la terre rare anormale est le seul élément potentiellement magnétique (*i.e.* lorsque la terre rare anormale n'est alliée avec aucun autre élément magnétogène), résulte de la compétition entre deux interactions qui dépendent différemment de l'hybridation : l'effet Kondo et l'interaction RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida).

L'effet Kondo correspond à l'écrantage du spin $4f$ localisé noté \mathbf{S} par le spin s des électrons de conduction et tend donc à désaimanter le système. L'Hamiltonien correspondant s'écrit $H_K = J_K \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{s}$, où J_K est un terme de couplage d'échange local antiferromagnétique proportionnel à l'hybridation et inversement proportionnel à la différence d'énergie entre états $4f$ et niveau de Fermi. L'énergie Kondo dépend exponentiellement du couplage J_K (Eq.II.1) :

$$k_B T_K \propto \exp\left(-\frac{1}{J_K N(\varepsilon_f)}\right) \quad (\text{Eq.II.1})$$

où $N(\varepsilon_f)$ représente la densité d'état de la bande de conduction au niveau de Fermi.

L'interaction RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida) correspond à un couplage d'échange indirect entre les spins $4f$ localisés \mathbf{S} via les électrons de conduction du métal. Les spins $4f$ polarisent localement les électrons de la bande de conduction. Cette polarisation de spins se propage sinusoidalement dans le solide de telle sorte que le signe de l'interaction entre deux spins localisés \mathbf{S}_i et \mathbf{S}_j peut être positif ou négatif en fonction de la distance \mathbf{R}_{ij} les séparant. Il faut noter que l'interaction indirecte RKKY entre spins $4f$ localisés est une interaction d'amplitude modérée qui, même dans le cas de terres rares normales de spin élevé comme le gadolinium, conduit très rarement à des températures d'ordre magnétique supérieures à l'ambiante. Contrairement à l'interaction Kondo, l'interaction RKKY est favorable à l'établissement d'un ordre magnétique. L'énergie RKKY dépend de manière quadratique du couplage J_K (Eq.II.2) :

$$k_B T_{RKKY} \propto J_K^2 N(\varepsilon_f) \quad (\text{Eq.II.2})$$

La *Figure II.1* représente le diagramme de Doniach où est matérialisée la compétition entre les interactions Kondo (T_K) et RKKY (T_{RKKY}) qui ont une dépendance en J_K différente. L'hybridation, donc J_K , peut être modifiée par l'intermédiaire de paramètres de contrôle comme la pression externe, le champ magnétique ou la composition chimique. En fonction de l'intensité de J_K , différents types de comportements sont stabilisés.

Lorsque que le couplage J_K est quasi-nul, l'ytterbium (ou le cérium) se comporte comme une terre rare normale. Il est trivalent, de configuration $4f^{13}$ (ou $4f^1$ pour le cérium), et présente un rayon atomique normal qui s'inscrit dans la contraction lanthanoïdique. L'ytterbium porte un moment magnétique (le moment cinétique total vaut $J = 7/2$ pour l'ytterbium et $J = 5/2$ pour le cérium), et peut s'ordonner magnétiquement à basse température, en général pour $T < 5$ K en raison de la faiblesse des interactions RKKY. Les températures d'ordre sont plus élevées dans les composés de cérium en raison de la plus grande extension spatiale des orbitales $4f$ en début de série. Lorsque l'ytterbium (ou le cérium) s'ordonne magnétiquement, il le fait souvent avec un moment magnétique réduit par rapport à celui de l'ion libre ($m = g_J \mu_B$) par effets de champ cristallin [2, 12] (g_J est le facteur de Landé et μ_B le magnéton de Bohr). Dans l'état paramagnétique, à température pas trop basse, on retrouve en général le moment effectif plein (Eq.II.3) :

$$m_{eff} = g_J \cdot \mu_B \cdot \sqrt{J(J+1)} \mu_B \quad (\text{Eq.II.3})$$

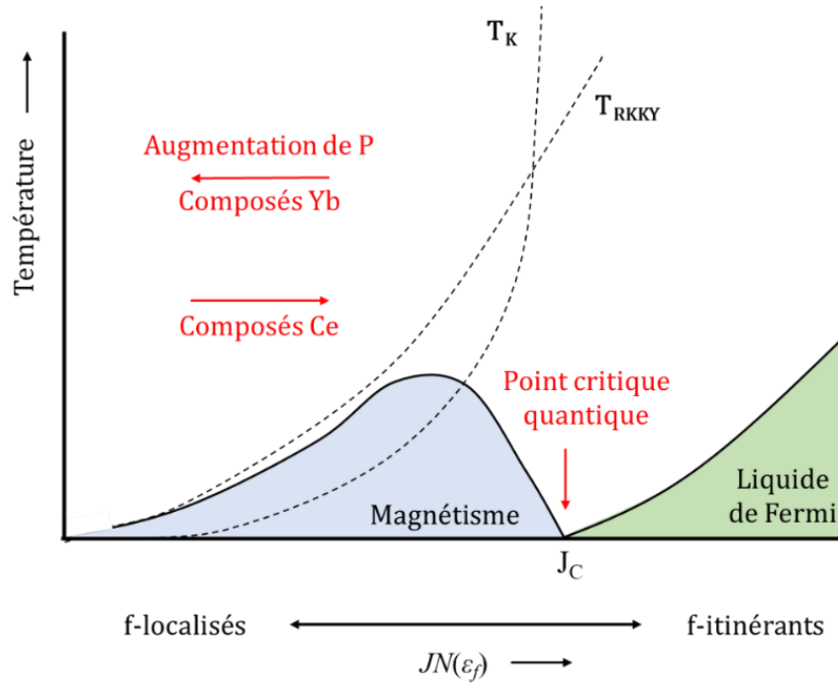


Figure II.1 : Schéma du diagramme de Doniach ^[18] représentant la compétition entre les énergies associées à l'écrantage Kondo (T_K) et aux interactions RKKY (T_{RKKY}) en fonction du produit $J_K N(\epsilon_f)$.

II.1.3. Fermions lourds

Lorsque l'hybridation est progressivement augmentée, l'ytterbium (ou le cérium) s'écarte d'abord très légèrement de la trivalence. La température d'ordre passe par un maximum avant de décroître pendant que le moment magnétique diminue continûment par augmentation de l'écrantage Kondo (en sus de potentiels effets de champ cristallin). L'hybridation croissante avec les électrons de conduction confère aux électrons $4f$ un certain caractère délocalisé. Cette hybridation entre électrons $4f$ fortement corrélés et électrons de conduction entraîne une renormalisation de la masse effective des électrons proches du niveau de Fermi. A basse température, les matériaux à fermions lourds se comportent comme des liquides de Fermi et mettent en jeu des quasiparticules de masse effective m^* grandement augmentée par rapport à celle de l'électron libre. Le coefficient de Sommerfeld de la capacité calorifique $\gamma = C_p(T)/T \propto m^*$ est jusqu'à 1000 fois plus grand que dans un métal standard.

Le coefficient γ peut dépasser $1 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-2}$ contre quelques $\text{mJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-2}$ dans les métaux communs comme le cuivre ou l'aluminium. Les autres propriétés fondamentales d'un liquide de Fermi sont :

- la saturation de la susceptibilité magnétique à basse température $\chi \propto m^*$
- une dépendance quadratique en température de la résistivité électrique $\rho = \rho_0 + AT^2$, où ρ_0 est la résistivité résiduelle et $\sqrt{A} \propto m^*$ le coefficient quadratique.

Les comportements fermions lourds se rencontrent en général pour un ytterbium (ou un cérium) très proche de la trivalence et concernent des matériaux qui peuvent ou non s'ordonner magnétiquement à très basse température. En cas d'ordre magnétique, le moment magnétique est fortement réduit par écrantage Kondo. A haute température, dans l'état paramagnétique au-dessus de la température Kondo T_K , l'interaction Kondo n'opère plus et on retrouve en général le moment effectif de l'ion libre.

II.1.4. Valences intermédiaires

Lorsque l'hybridation entre électrons $4f$ et électrons de conduction est plus marquée, l'effet Kondo prédomine, l'ytterbium s'écarte significativement de la trivalence et, à la limite, l'état divalent peut être stabilisé, comme dans le métal élémentaire. Lorsqu'il est divalent ($4f^{14}$), l'ytterbium est non magnétique ($J = 0$) et possède un rayon atomique anormalement grand, comparable à celui du calcium dont il est alors assez proche chimiquement. Dans les solides métalliques, les écarts à la trivalence sont moins marqués pour le cérium dont la valence peut varier dans un plus petit intervalle (*i.e.* la tétravalence ne peut pas être atteinte). En général, l'ytterbium de valence intermédiaire, typiquement lorsque sa valence $v < 2,9$, ne s'ordonne pas magnétiquement. A basse température, ces matériaux à T_K élevée se comportent comme des liquides de Fermi avec des masses effectives moins importantes que les matériaux faiblement hybridés puisque $m^* \propto 1/T_K$

II.1.5. Criticité quantique

Pour une valeur critique du couplage $J_K = J_c$, les interactions Kondo et RKKY sont de même amplitude, la température de transition magnétique (généralement antiferromagnétique)

est amenée à 0 K ce qui, si la transition de phase est continue (du second ordre), correspond à un point critique quantique. Différents modèles théoriques ont été proposés pour décrire la criticité quantique d'électrons $4f$ [19, 20, 21]. La transition de phase quantique à 0 K entre l'état magnétique et l'état non magnétique est gouvernée par les fluctuations quantiques. La présence du point critique quantique engendre de profondes modifications du comportement métallique à température finie, n'excédant pas, le plus souvent, quelques Kelvins dans le cas de la criticité $4f$. Ainsi, des comportements types « non-liquide de Fermi » voire même de la supraconductivité sont observés au voisinage des points critiques quantiques. Les écarts au comportement type liquide de Fermi diffèrent d'un système à l'autre mais partagent quelques caractéristiques communes. De nombreuses grandeurs physiques montrent des dépendances en température différentes de celles prévues pour un liquide de Fermi :

- C_p/T diverge à basse température comme $\propto -\ln T$ ou $\propto 1/\sqrt{T}$
- La résistivité n'évolue pas en T^2 mais selon $\rho = \rho_0 + AT^n$ avec $n < 2$
- La susceptibilité magnétique diverge quand $T \rightarrow 0$ selon $\chi(T) \propto 1/T^n$

II.2. Le système $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$

Il y a quelques années, le système $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ a été identifié comme associant un sous-réseau de manganèse magnétique à de l'ytterbium de valence intermédiaire, une situation rare potentiellement riche de nouveaux phénomènes à découvrir.

Dans ces alliages, la diminution de la pression chimique lors de la substitution étain-germanium conduit à une modification de la valence de l'ytterbium, trivalent (ou pratiquement) dans YbMn_6Ge_6 alors qu'il est fortement de valence intermédiaire dans YbMn_6Sn_6 ($v \approx 2,59$) [22, 5]. Ces matériaux cristallisent dans la structure hexagonale ($P6/mmm$) type HfFe_6Ge_6 . La maille HfFe_6Ge_6 comprend un site cristallographique ($1b$) pour l'ytterbium, représenté par la lettre R, un site ($6i$) pour les atomes de manganèse, noté T, qui forment des plans kagomé perpendiculaires à l'axe c , et trois sites d'accueil ($2c$, $2d$ et $2e$) pour l'élément p , noté X (où X = Ge, Sn) (Tableau II.1).

Tableau II.1 : Coordonnées atomiques des composés isotypes de HfFe_6Ge_6 .

Atome	Position	x	y	z
T	$6i$	$1/2$	0	$\sim 0,252$
X_1	$2e$	0	0	$\sim 0,170$
X_2	$2c$	$1/3$	$2/3$	0
X_3	$2d$	$1/3$	$2/3$	$1/2$
R	$1b$	0	0	$1/2$

$P6/mmm$

La structure HfFe_6Ge_6 peut être décrite comme résultant de l'empilement alterné de deux types de tranche perpendiculairement à l'axe c (Figure II.2) : la tranche Mn-X($2e$)-X($2c$)-X($2e$)-Mn et la tranche Mn-[X($2d$), Yb]-Mn. Le ternaire YbMn_6Sn_6 cristallise dans une structure légèrement moins ordonnée (type SmMn_6Sn_6 , $P6/mmm$) où les atomes d'ytterbium se distribuent de manière non ordonnée dans les deux types de tranche.

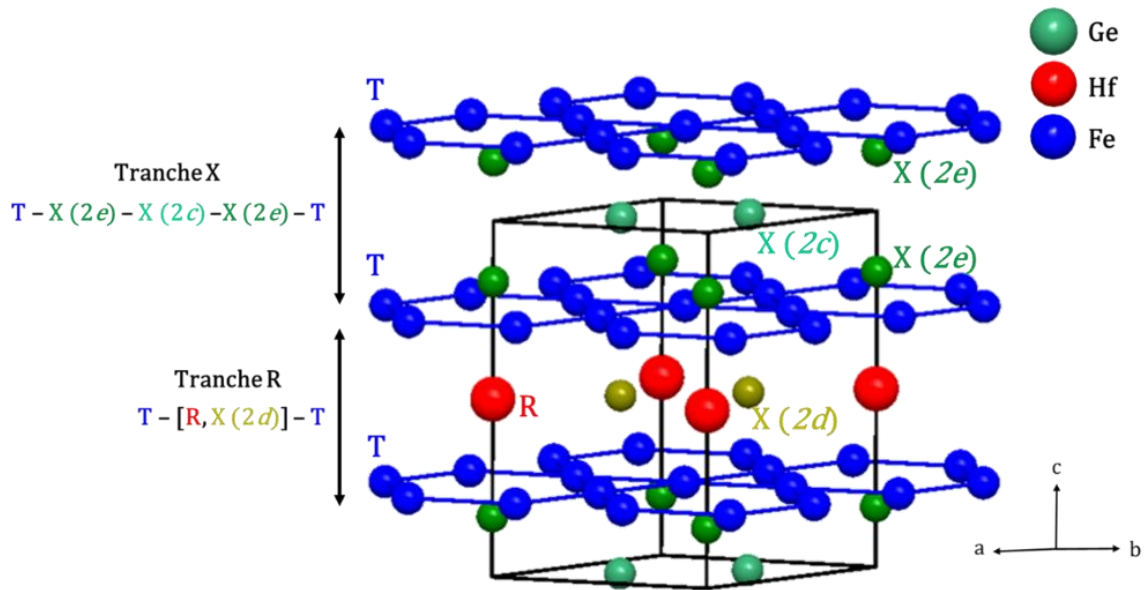


Figure II.2 : Structure type HfFe_6Ge_6 .

La solution solide n'est pas continue et il existe une lacune de miscibilité pour $1,1 \leq x \leq 3,2$, qui se rencontre également dans les systèmes $\text{RMn}_6(\text{Ge}, \text{Sn})_6$ impliquant une terre rare normale [3, 23]. Le remplacement du germanium par l'étain se fait de manière préférentielle : la substitution se fait d'abord sur les sites $2e$ et $2c$, le site $2d$ ne commençant à se remplir que pour $x \geq 4,0$ (insert de la Figure II.3). Le site $2d$ est coplanaire des atomes d'ytterbium, c'est donc pour $x \geq 4,0$ que les variations de pression chimique sont les plus importantes. C'est dans cette

gamme de compositions que la valence de l'ytterbium, encore pratiquement trivalent pour $x = 4,0$, va le plus varier. Il faut noter que les volumes de maille ne s'écartent du volume trivalent que pour $x > 5$, quand l'ytterbium est déjà clairement de valence intermédiaire (*Figure II.3*).

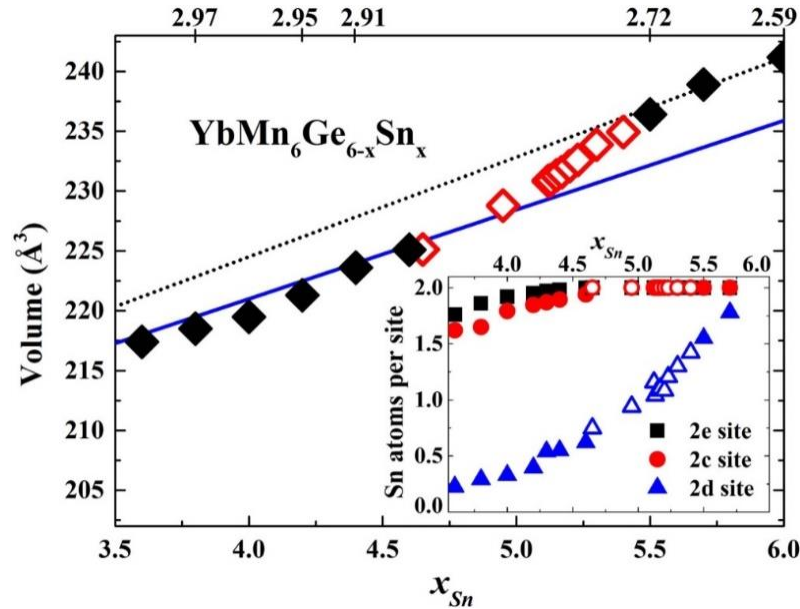


Figure II.3 : Evolution du volume de maille des composés $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ avec la teneur en étain [24] pour $x \geq 3,5$. La droite bleue correspond à la variation attendue pour un ytterbium constamment trivalent. La droite en pointillés correspond à la loi de Vegard. Des valeurs de valence de Yb à 5 K issues de mesures RIXS et XANES sont indiquées sur l'axe supérieur [22, 25]. L'insert représente l'évolution de l'occupation des sites d'accueil des métalloïdes par l'étain.

Dans ce système, et c'est là que réside sa particularité, le sous-réseau de manganèse est magnétique. Ce dernier s'ordonne magnétiquement à température ambiante ou au-dessus et porte un moment magnétique atomique substantiel et pratiquement indépendant de la teneur en étain $m_{\text{Mn}} \approx 2,2 \mu_{\text{B}}$. L'ordre magnétique du sous-réseau de manganèse évolue avec la valence de l'ytterbium, un comportement bien connu dans la série RMn_6X_6 (R = une terre rare ou un élément apparenté, X = Ge ou Sn). Les éléments R divalents ou monovalents – et plus globalement les basses concentrations en électrons de valence obtenues par dopage au gallium ou à l'indium dans les pseudo-ternaires – stabilisent le ferromagnétisme du sous-réseau de manganèse [26, 3, 27, 28, 4]. Les composés RMn_6X_6 à R trivalent ou tétravalent sont, quant à eux, soit des héli magnétiques soit des antiferromagnétiques colinéaires. Ainsi, dans YbMn_6Ge_6 où l'ytterbium est trivalent, le sous-réseau de manganèse est antiferromagnétique alors qu'il est

ferromagnétique dans YbMn_6Sn_6 lorsque l'ytterbium est nettement de valence intermédiaire. Dans les alliages $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$, le sous-réseau de manganèse devient ferromagnétique pour $x > 3,5$, d'abord dans un domaine de températures relativement restreint. L'étendu du domaine ferromagnétique croît avec la teneur en étain (*i.e.* lorsque la valence de l'ytterbium diminue) et le sous-réseau de manganèse est ferromagnétique sur l'ensemble du domaine ordonné lorsque $x > 4,65$. L'ytterbium est magnétique tant que $x \leq 5,23$ et s'ordonne magnétiquement à basse température. Les sous-réseaux d'ytterbium et de manganèse forment une structure magnétique conique incommensurable pour $x \leq 3,8$ et une structure ferrimagnétique colinéaire pour $4,0 \leq x \leq 5,23$. Le diagramme de phase (x, T) représenté sur la *Figure II.4* résume ces comportements. La *Figure II.5* schématise les structures magnétiques impliquées.

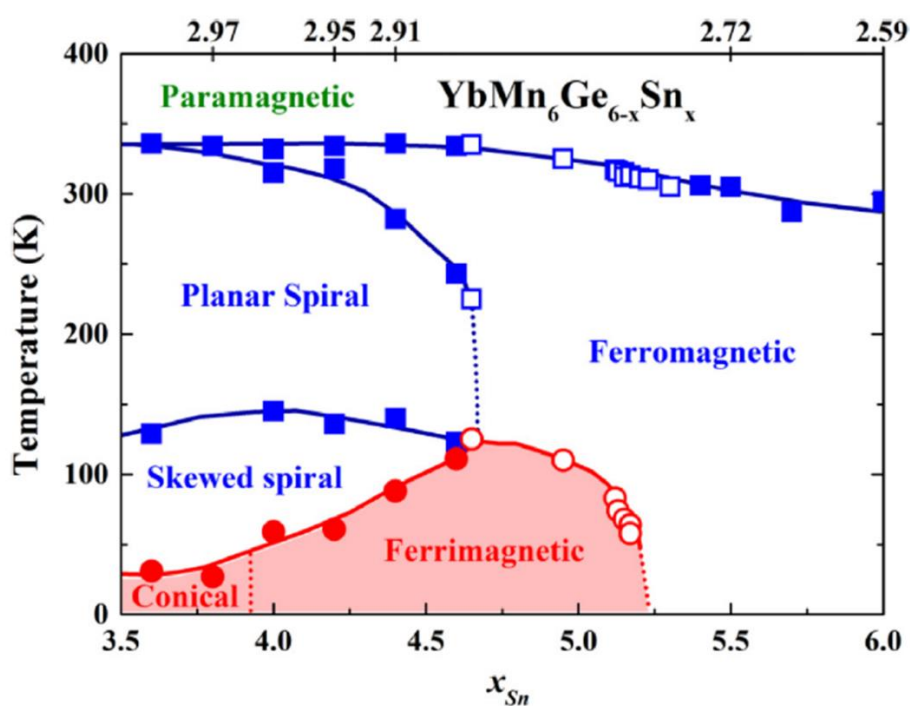
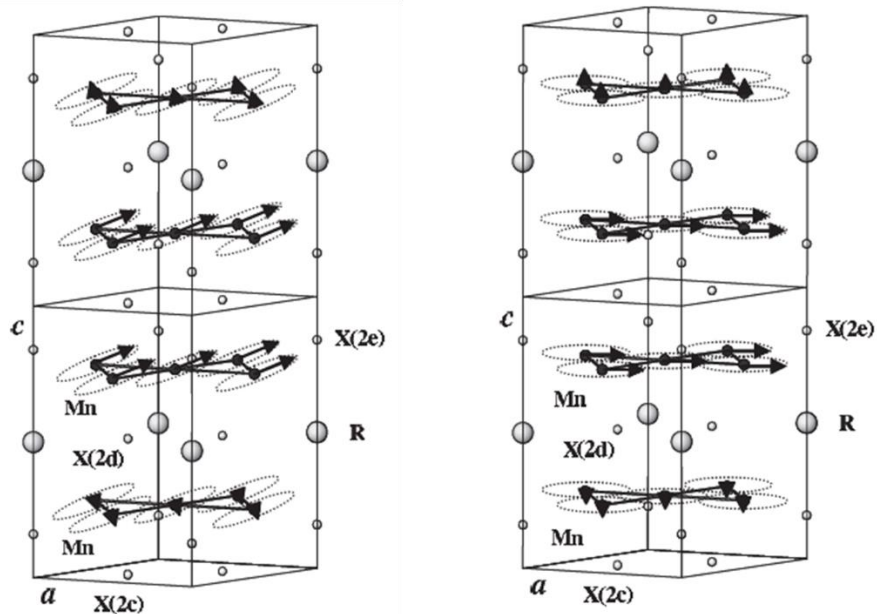
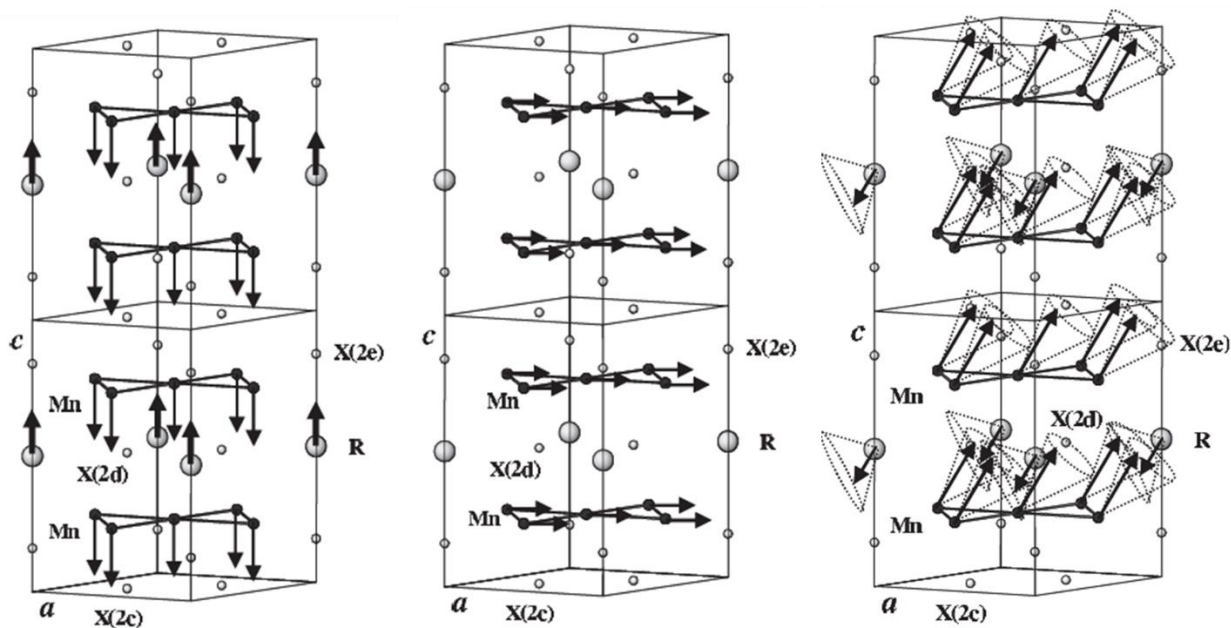


Figure II.4 : Diagramme de phase magnétique de la série $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ [24]. Les régions colorées en bleu indiquent les plages de température et de composition où seul le sous-réseau de manganèse est ordonné. La zone rouge repère la gamme de compositions et de températures où l'ytterbium est ordonné. Des valeurs de valence issues de mesures RIXS [25] sont indiquées sur l'axe supérieur.



Skewed spiral

Planar spiral



Ferrimagnetic

Ferromagnetic

Conical

Figure II.5 : Représentation schématique des structures magnétiques présentes dans la série $YbMn_6Ge_{6-x}Sn_x$ pour $x \geq 3,5$ [29].

Le magnétisme de l'ytterbium disparaît pour $x > 5,23$ lorsque l'ytterbium est nettement de valence intermédiaire ($v \approx 2,77$), ce qui le distingue des matériaux à fermions lourds « standards » où l'ytterbium est allié à des éléments non magnétiques. Dans ces derniers,

l'instabilité magnétique de l'ytterbium apparaît quand les interactions Kondo et RKKY sont d'amplitude comparable, ce qui se produit généralement à faible hybridation (*i.e.* pour un ytterbium pratiquement trivalent) en raison de la faible intensité de l'interaction RKKY. Dans $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$, l'interaction Kondo est en compétition avec l'interaction Yb-Mn, bien plus forte que l'interaction Yb-Yb habituelle [30], de telle sorte que l'effet Kondo devient d'amplitude comparable à l'interaction d'échange pour une hybridation plus élevée. L'instabilité magnétique se produit alors dans le domaine des valences intermédiaires.

D'autres comportements physiques originaux de l'ytterbium ont été associés à la forte amplitude de l'interaction d'échange Yb-Mn.

Dans $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$, la température d'ordre atteint la valeur record de $T_{\text{Yb}} \approx 125$ K pour $x = 4,65$. A notre connaissance, la température de mise en ordre magnétique de l'ytterbium de valence intermédiaire la plus élevée observée par ailleurs est de 32 K dans $\beta\text{-YbAlB}_4$ sous une pression externe de 8 GPa [31].

La variation thermique inhabituelle de la valence de l'ytterbium, observée au moins pour les compositions intermédiaires $4 < x < 5$, qui tend à augmenter au refroidissement à l'opposé du comportement normal [32], a été associée au fort champ d'échange (champ moléculaire) généré par le sous-réseau de manganèse au site d'ytterbium (*Figure II.6*) [22, 25].

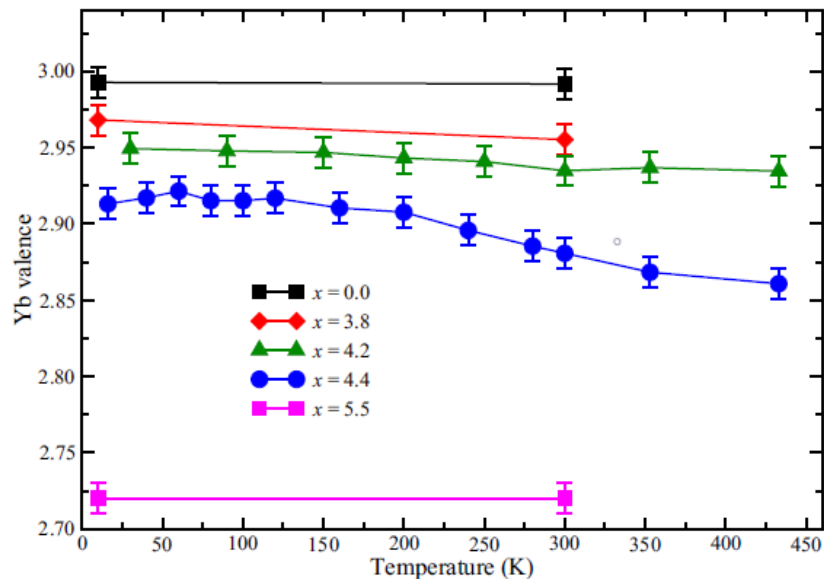


Figure II.6 : Variation thermique de la valence de l'ytterbium dans $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ [25].

Enfin, une étude fouillée par XANES et XMCD [5] a révélé l'existence d'un pic (*Figure II.7*) au voisinage de la teneur critique $x_c \approx 5,23$ dans la dépendance en composition de la valence (à 300 K et 5 K) et du signal dichroïque (à 5 K). Cette anomalie a été analysée comme une signature de la criticité quantique associée à l'instabilité magnétique de l'ytterbium étant donné que des modèles théoriques [33, 34] prévoient une divergence de la susceptibilité de valence $\chi_v = -\frac{\partial v}{\partial \varepsilon_f}$ et de la susceptibilité magnétique $\chi_S = \frac{\partial m}{\partial H}$ au voisinage d'un point critique quantique. Ici, v est la valence, ε_f est l'énergie des niveaux $4f$, m est le moment magnétique de l'ytterbium et H le champ d'échange (champ moléculaire) créé par le sous-réseau de manganèse. La persistance de cette anomalie à température ambiante a, à nouveau, été associée à l'intensité élevée de l'interaction Mn-Yb. Dans les systèmes standards, les échelles d'énergie sont moindres et la criticité quantique n'est observée qu'à basse température.

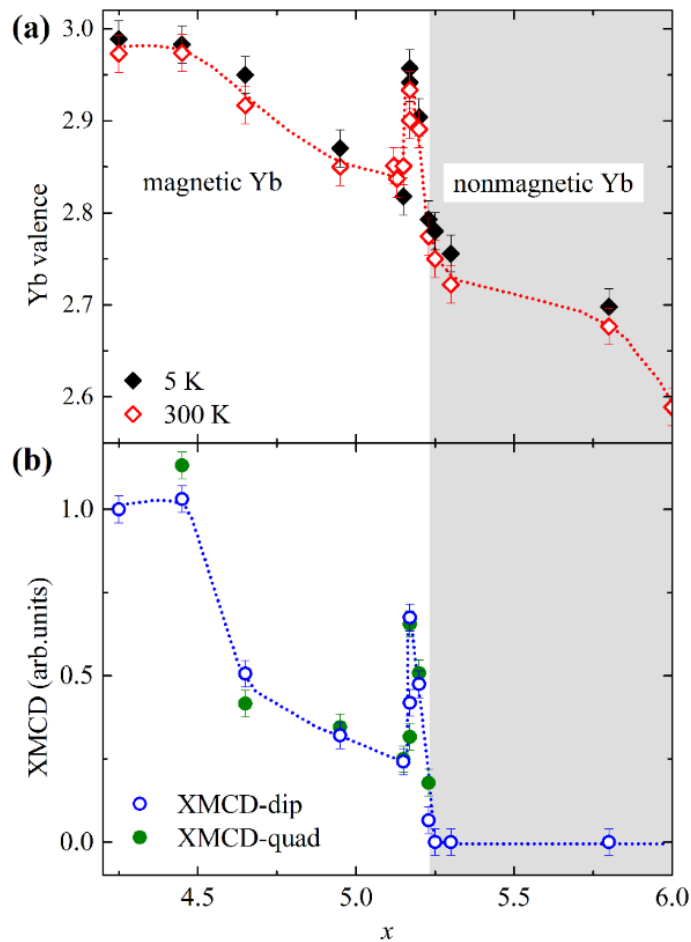


Figure II.7 : (a) Évolution de la valence de Yb à 300 K et 5 K avec la teneur en étain dans $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ et (b) Évolution des signaux dichroïques dipolaire et quadrupolaire à 5 K d'après la référence [5].

II.3. Objectifs

Il s'agira dans un premier temps de préciser les phénomènes dans la série $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$. Les mesures thermodynamiques (capacité calorifique C_P) et de transports (résistivité électrique, pouvoir thermoélectrique) constituent des outils indispensables pour la compréhension des matériaux à fermions lourds et de la criticité quantique associée. L'étude sur échantillons polycristallins sera donc étoffée par des mesures de capacité calorifique et, dans une moindre mesure, par des mesures électriques. Nous présentons également quelques résultats de mesures sur monocristaux obtenus par méthode de flux.

Par ailleurs, dans sa thèse [\[3\]](#), grâce à des mesures XANES et XMCD, L. Eichenberger a montré l'équivalence entre pression chimique et pression externe. Il a notamment observé que l'application d'une pression externe permet de rendre magnétique les atomes d'ytterbium des alliages $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ les plus riches en étain. Ces expériences ont été réalisées dans une cellule à enclumes de diamant en utilisant de l'huile de silicone comme milieu transmetteur. Cette dernière génère un gradient de pression qui ne permet pas de déceler un éventuel pic dans la dépendance en pression de la valence et du signal XMCD, analogue à celui observé dans la dépendance en composition. Des expériences utilisant un milieu transmetteur à moindre gradient, l'hélium, ont été réalisées afin de déterminer précisément l'évolution sous pression des signaux XANES et XMCD au voisinage de l'instabilité magnétique.

Dans un deuxième temps, l'influence du dopage au fer dans les alliages $\text{YbMn}_{6-y}\text{Fe}_y\text{Ge}_{0,85}\text{Sn}_{5,15}$ sera étudiée par diffraction des rayons X, mesures magnétiques, diffraction des neutrons, mesures de C_P et mesures d'absorption X. L'objectif est d'examiner l'influence du champ d'échange généré par le sous-réseau $3d$ ($T = \text{Mn}, \text{Fe}$) sur la valence et le magnétisme de l'ytterbium. Les composés RFe_6X_6 ($X = \text{Ge}, \text{Sn}$) étant antiferromagnétiques, le dopage au fer dans $\text{YbMn}_{6-y}\text{Fe}_y\text{Ge}_{0,85}\text{Sn}_{5,15}$ doit conduire à une réduction, voire une annulation du champ d'échange.

La troisième partie constituera une ouverture vers d'autres matériaux. Nous étudierons la solution solide $\text{CeMnSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ (et son analogue $\text{LaMnSi}_{1-x}\text{Ge}_x$) où du cérium potentiellement de valence intermédiaire est associé à un sous-réseau de manganèse antiferromagnétique. Enfin, nous présenterons les résultats de nos premiers essais de synthèse sur les systèmes

$\text{Yb}(\text{Mn},\text{Co})_6(\text{Ge},\text{Sn})_6$, systèmes qui pourraient receler deux points critiques quantiques : l'un associé à l'instabilité magnétique de l'ytterbium, l'autre à la disparition du magnétisme $3d$, le cobalt étant non magnétique dans les composés RCo_6X_6 .

II.4. Références bibliographiques

1. Iandelli, A. & Palenzona, A. *Crystal chemistry of intermetallic compounds. His Master's Voice* (1979).
2. Lawrence, J. M., Riseborough, P. S. & Parks, R. D. Valence fluctuation phenomena. *Reports Prog. Phys.* **44**, 1–84 (1981).
3. Eichenberger, L. Etat de valence de l'ytterbium dans $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ et ses dérivés. Matériaux magnéto-caloriques haute température. (Université de Lorraine, 2015).
4. Eichenberger, L. *et al.* Commensurate-incommensurate magnetic phase transition in the new $\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Mn}_6\text{Sn}_6$ compounds. *J. Alloys Compd.* **695**, 286–293 (2017).
5. Eichenberger, L. *et al.* Possible room-temperature signatures of unconventional 4f - electron quantum criticality in $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$. *Phys. Rev. B* **101**, 1–5 (2020).
6. Temmerman, W. M. *et al.* Electronic configuration of Yb compounds. *Phys. Rev. Lett.* **83**, 3900–3903 (1999).
7. Svane, A. *et al.* Ab initio theory of valency in ytterbium compounds. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **62**, 13394–13399 (2000).
8. Pasturel, M. Modification par hydratation des propriétés structurales et physiques des intermétalliques CeTX ($T = \text{Mn, Ni, Cu}$; $X = \text{Al, Ga, In, Si, Ge, Sn}$). (Université de Bordeaux 1, 2004).
9. Stewart, G. . Heavy-fermion systems. *Indian J. Phys.* **81**, 25–31 (1984).
10. Adroja, D. T. & Malik, S. K. Valence fluctuation and heavy fermion behaviour in rare earth and actinide based compounds. *J. Magn. Magn. Mater.* **100**, 126–138 (1991).
11. Plessel, J. *et al.* Unusual behavior of the low-moment magnetic ground state of YbRh_2Si_2 under high pressure. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **67**, 8–11 (2003).
12. Shah, K. V., Bonville, P., Manfrinetti, P., Wrubl, F. & Dhar, S. K. The $\text{Yb}_2\text{Al}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Si}_2$ series from a spin fluctuation ($x = 0$) to a magnetically ordered ground state ($x = 1$). *J. Phys. Condens. Matter* **21**, (2009).
13. Coleman, P., Kronmüller, H. & Parkin, S. *Heavy Fermions: Electrons at the Edge of Magnetism*. (Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials, 2007).
14. Röhler, J., Klug, J. & Keulerz, K. The valence of cerium in CeCu_2Si_2 under high pressure. *J. Magn. Magn. Mater.* **76–77**, 340–342 (1988).
15. Knebel, G. *et al.* Phase diagram of $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$. *Phys. Rev. B* **53**, 11586–11592

- (1996).
16. Stockert, O., Kirchner, S., Steglich, F. & Si, Q. Superconductivity in Ce- and U-based '122' heavy-fermion compounds. *J. Phys. Soc. Japan* **81**, (2012).
 17. Palenzona, A., Cirafici, S. & Canepa, P. High temperature behaviour of the mixed valence compounds EuCu_2Si_2 , YbCu_2Si_2 and the reference compounds CaCu_2Si_2 and GdCu_2Si_2 . *J. Less-Common Met.* **119**, 199–209 (1986).
 18. Doniach, S. The Kondo Lattice And Weak Antiferromagnetism. **91B**, 231–234 (1977).
 19. Hertz, J. . Quantum critical phenomena. *Phys. Rev. B* **14**, 233–255 (1976).
 20. Millis, A. J. Effect of a nonzero temperature on quantum critical points in itinerant fermion systems. *Phys. Rev. B* **48**, 7183–7196 (1993).
 21. Gegenwart, P. Quantum criticality in metals. *Nat. Phys.* **4**, 186–197 (2008).
 22. Mazet, T. *et al.* Nonpareil Yb behavior in $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$. *Phys. Rev. Lett.* **111**, 1–5 (2013).
 23. Venturini, G. communication privée.
 24. Eichenberger, L., Malterre, D., Malaman, B. & Mazet, T. Yb magnetic instability in $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$. *Phys. Rev. B* **96**, 1–5 (2017).
 25. Mazet, T. *et al.* Composition and temperature dependence of the Yb valence in $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ studied by RIXS. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **92**, 1–8 (2015).
 26. Lefevre, C. Etude des propriétés structurales, magnétiques et électriques des solutions solides $\text{RMn}_6\text{X}_{6-x}\text{X}'_x$ (R = Gd-Lu, Sc, Y ; X = Ge, Sn ; X ' = Ga, In) isotypes de HfFe_6Ge_6 . (Université Henri Poincaré, 2004).
 27. Clatterbuck, D. M. & Gschneidner, K. A. Magnetic properties of RMn_6Sn_6 (R = Tb, Ho, Er, Tm, Lu) single crystals. *J. Magn. Magn. Mater.* **207**, 78–94 (1999).
 28. Eichenberger, L., Malaman, B. & Mazet, T. Unusual Yb magnetic properties in $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1.8-x}\text{Sn}_{4.2}\text{Ga}_x$ and $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1.8}\text{Sn}_{4.2-y}\text{Ga}_y$. *J. Magn. Magn. Mater.* **405**, 48–53 (2016).
 29. Mazet, T. *et al.* Valence change and magnetic order in $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$. *J. Phys. Condens. Matter* **22**, (2010).
 30. Brooks, M. S. S., Nordstrom, L. & Johansson, B. 3d-5d band magnetism in rare earth-transition metal intermetallics: Total and partial magnetic moments of the RFe_2 (R=Gd-Yb) Laves phase compounds. *J. Phys. Condens. Matter* **3**, 2357–2371 (1991).

31. Tomita, T., Kuga, K., Uwatoko, Y. & Nakatsuji, S. Pressure-induced magnetic transition exceeding 30 K in the Yb-based heavy-fermion β -YbAlB₄. *Phys. Rev. B* **94**, 1–6 (2016).
32. Bickers, N. E., D. L. Cox, and J. W. W. Self-consistent large-S expansion for normal-state properties of dilute magnetic alloys. *Phys. Rev. B* **36**, 2036 (1987).
33. Watanabe, S. & Miyake, K. Quantum valence criticality as an origin of unconventional critical phenomena. *Phys. Rev. Lett.* **105**, (2010).
34. Pixley, J. H., Kirchner, S., Ingersent, K. & Si, Q. Kondo destruction and valence fluctuations in an Anderson model. *Phys. Rev. Lett.* **109**, 1–5 (2012).

Chapitre III

Etudes complémentaires

du système $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$

III.1. Introduction

Les études réalisées précédemment au sein de l'équipe « composés intermétalliques et matériaux hybrides » ont permis, non seulement, d'avoir une vue d'ensemble du diagramme de phase magnétique de la solution solide $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ mais également de mettre en évidence des comportements physiques singuliers ^[1,2] (cf. Chapitre II). L'un des comportements les plus remarquables est la probable existence d'un point critique quantique associé à l'instabilité magnétique de l'ytterbium ($x_c \approx 5,23$), lequel se manifeste notamment par l'existence d'un pic dans la dépendance en composition de la valence de l'ytterbium même à température ambiante.

Le présent chapitre est consacré à la poursuite des travaux sur le système $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ pour, en particulier, préciser les phénomènes au voisinage du probable point critique quantique. Nous commençons par présenter les résultats de mesures de chaleur spécifique, technique indispensable à l'étude des matériaux à fermions lourds. Puis, nous décrivons les résultats issus des mesures XANES/XMCD, en fonction de la pression externe, menées en utilisant un milieu transmetteur à bas gradient, l'hélium. L'objectif est de mettre en évidence un pic dans la dépendance en pression de valence et du signal XMCD, analogue à celui observé dans la dépendance en composition. Un tel pic était virtuellement impossible à mettre en évidence dans les expériences précédentes ^[3] qui utilisaient un milieu transmetteur standard, l'huile de silicone, générant un gradient de pression plus important que la largeur du pic attendu. Enfin, en guise d'ouverture vers de futurs travaux, nous analysons les premiers résultats de mesures de transport (résistivité, pouvoir thermoélectrique), autres techniques de choix pour l'étude des matériaux à fermions lourds.

En outre, alors que tous les travaux réalisés jusqu'alors portaient sur des échantillons polycristallins, nous avons souhaité étendre l'étude, autant que possible, à des échantillons monocristallins. La première partie de ce chapitre s'intéresse à la synthèse et aux caractérisations cristallographique et magnétique des nouveaux échantillons (polycristallins et monocristallins) élaborés dans le cadre de l'étude.

III.2. Synthèses et caractérisations cristallographiques et magnétiques

III.2.1. Échantillons polycristallins

Les mesures physiques présentées dans ce chapitre ont été réalisées sur des échantillons polycristallins issus des travaux précédents [3] et sur des échantillons $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ ($4 \leq x \leq 5,5$) nouvellement synthétisés. Les pastilles des différentes compositions ont été scellées en ampoule de silice, suivant le procédé décrit dans le chapitre I, afin de subir deux traitements thermiques. Le premier à 500 °C pendant cinq jours puis le second à 740 °C pendant une dizaine de jours. Des aléas techniques ne nous ont pas permis de réaliser des synthèses en creuset scellé de molybdène qui conduisent à l'obtention d'échantillons de qualité optimale.

Comme attendu, tous les alliages $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ ($4 \leq x \leq 5,5$) cristallisent dans la structure hexagonale type HfFe_6Ge_6 ($P6/mmm$) décrite au chapitre II. Compte tenu des rayons atomiques ($r_{\text{Ge}} = 1,25 \text{ \AA}$ et $r_{\text{Sn}} = 1,40 \text{ \AA}$), la substitution de l'étain au germanium conduit à une augmentation du volume de maille qui se manifeste par un décalage des raies de diffraction vers les bas angles (*Figure III.1*).

En raison des conditions de synthèse non optimales, les échantillons contiennent les impuretés : Yb_2O_3 ($T_N = 2,3 \text{ K}$) [4], $\beta\text{-Sn}$, MnSn_2 ($T_N = 330 \text{ K}$) [5] et Mn_{2-x}Sn ($T_C \approx 270 \text{ K}$) [6]. Les affinements Rietveld (*Figure III.2*) montrent, que dans le pire des cas, la phase « 1-6-6 » représente $\approx 80 \%$ massique de l'échantillon. Le plus souvent, elle correspond à $\approx 90-95 \%$ massique de l'échantillon ($\text{Yb}_2\text{O}_3 \approx 3 - 4\%$; $\beta\text{-Sn} \approx 2 - 3 \%$; $\text{MnSn}_2 \approx 1 - 2 \%$). Les teneurs réelles en Sn – utilisées dans la suite de ce chapitre – des alliages $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ nouvellement synthétisés ont été déterminées par comparaison de leurs paramètres de maille avec ceux des nombreux composés étudiés par L. Eichenberger [3]. Le *Tableau III.1* rassemble les principaux paramètres cristallins issus des affinements.

Par ailleurs, afin de faciliter l'analyse des mesures physiques par comparaison avec des analogues non magnétiques, nous avons synthétisé des alliages $\text{LuMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ ainsi que l'alliage au gallium $\text{LuMn}_6\text{Ga}_{0,8}\text{Sn}_{5,2}$. Comme les phases à l'ytterbium, ces échantillons ont été synthétisés en ampoule de silice après deux recuits : le premier à 500 °C et le second à 700 °C [7]. Alors que l'échantillon au gallium est de très bonne qualité, les échantillons au germanium

sont particulièrement impurs. En outre, le composé au gallium est ferromagnétique [8], comme le sous-réseau de manganèse de la plupart des alliages $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ étudiés ici, alors que les alliages $\text{LuMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ sont des antiferromagnétiques susceptibles de présenter des transitions commensurables – incommensurables génératrices de signaux parasites [9, 10]. C’est pourquoi les alliages au germanium ont été écartés de la suite de l’étude et seul celui au gallium a été conservé. Ce dernier possède des paramètres de maille ($a = 5,478(1) \text{ \AA}$; $c = 8,942(1) \text{ \AA}$) proches de ceux du composé $\text{LuMn}_6\text{Ga}_{0,8}\text{Sn}_{5,2}$ étudié par C. Lefèvre [8] qui s’ordonne ferromagnétiquement en-dessous de $T_C = 340 \text{ K}$.

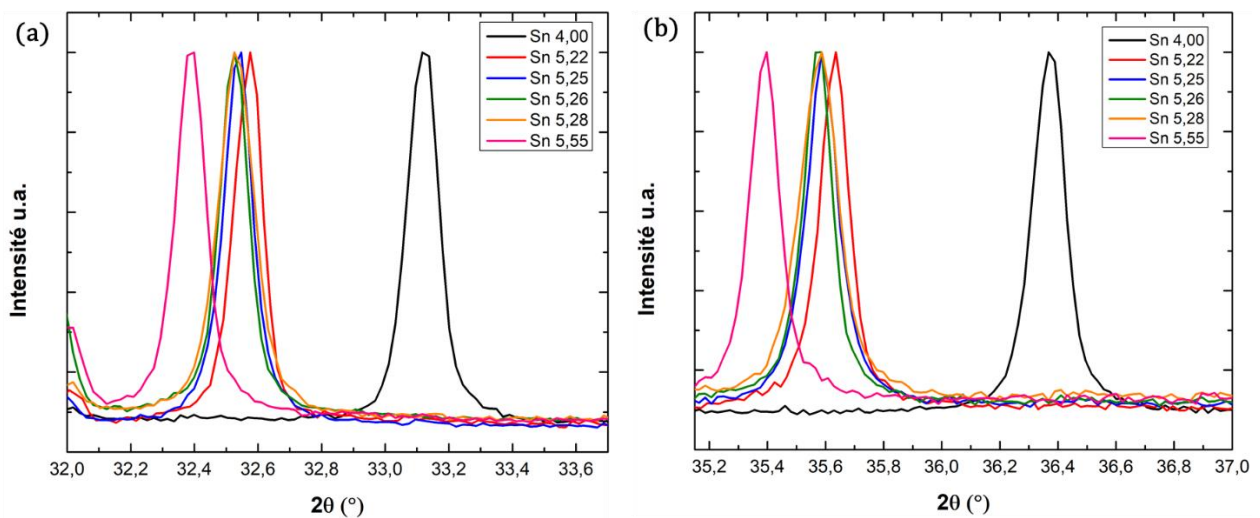


Figure III.1 : Diffractogrammes de rayons X pour une région angulaire proche de (a) la raie la plus intense (110) et (b) la raie (103) pour différentes compositions du système $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$. La substitution germanium-étain affectant plus particulièrement le paramètre c , l’écart entre le premier et le dernier échantillon sera légèrement plus marqué sur la raie (103).

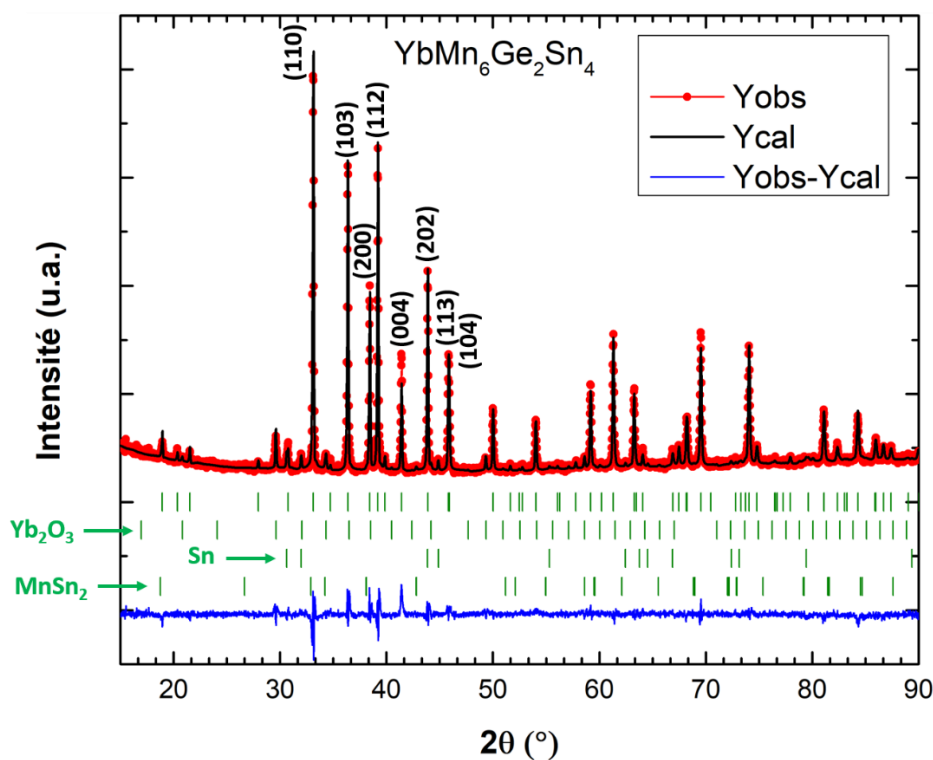


Figure III.2 : Diffractogramme de rayons X du composé $\text{YbMn}_6\text{Ge}_2\text{Sn}_4$.

Tableau III.1 : Caractéristiques cristallographiques des composés $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ pour $4,0 \leq x \leq 5,5$ nouvellement synthétisés.

x	a (Å)	c (Å)	c/a	V (Å ³)	Z _{Mn}	Z _{2e}	occupation	R _n ; R _{wp} ; R _{exp} (%)
4	5,401(1)	8,709(1)	1,612	220,06(1)	0,267(1)	0,167(1)	Ge : 0,071(1) Sn : 0,012(1)	10,50 ; 6,12 ; 3,51
5,22	5,491(1)	8,898(1)	1,620	232,39(1)	0,256(1)	0,167(1)	Ge : 0,036(1) Sn : 0,047(1)	12,80 ; 7,87 ; 5,65
5,25	5,495(1)	8,907(1)	1,621	232,98(1)	0,257(1)	0,167(1)	Ge : 0,031(1) Sn : 0,052(1)	11,00 ; 5,61 ; 3,59
5,26	5,496(1)	8,909(1)	1,621	233,09(1)	0,255(1)	0,166(1)	Ge : 0,036(1) Sn : 0,047(1)	10,60 ; 5,80 ; 3,64
5,28	5,498(1)	8,913(1)	1,621	233,41(1)	0,256(1)	0,166(1)	Ge : 0,033(1) Sn : 0,051(1)	9,58 ; 5,57 ; 3,67
5,55	5,521(1)	8,960(1)	1,620	236,54(1)	0,254(1)	0,166(1)	Ge : 0,024(1) Sn : 0,060(1)	9,49 ; 5,96 ; 3,76

III.2.2. Echantillons monocristallins

III.2.2.a. Synthèse et cristallographie

La synthèse de monocristaux $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ est souhaitable afin de préciser les résultats déjà obtenus sur les échantillons polycristallins. Cela permettrait de réaliser des mesures physiques sur des échantillons exempts d'impuretés et, éventuellement, de mettre en évidence des propriétés anisotropes. Idéalement, l'objectif serait d'obtenir des cristaux de taille suffisante ($> 1 \text{ mm}^3$), avec des compositions comprises entre $4 < x < 6$, plus particulièrement, des compositions proches de celle du point critique quantique ($x_c \approx 5,23$).

Cependant, nos nombreux essais de cristallisation en flux d'étain nous ont seulement permis d'obtenir des cristaux de forme hexagonale de compositions proches de $x \approx 4$ et, plus rarement, des petites aiguilles de compositions proches de $x \approx 6$. Ces constatations rejoignent celles d'essais antérieurs. Dans tous les cas, nous sommes partis d'un mélange de stœchiométrie $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-\alpha}\text{Sn}_{30}$ [8, 11, 12] avec $5 < \alpha < 6$ et avons appliqué la rampe thermique [8] décrite au chapitre I. A leur sortie du four, les ampoules sont ensuite immédiatement centrifugées à l'aide d'un système fait-maison s'apparentant à une fronde.

Un cristal de forme hexagonale a été sélectionné, nettoyé et analysé par diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre 4 cercles piloté par le logiciel APEX II ($K_{\alpha_{\text{Mo}}} = 0,71073 \text{ \AA}$). L'analyse confirme que le cristal adopte la structure hexagonale type HfFe_6Ge_6 ($P6/mmm$). La composition réelle issue des affinements est $x = 4,09(2)$: les sites $2c$ et $2e$ sont remplis d'étain alors que le site $2d$ n'est pratiquement occupé que par des atomes de germanium. Cette teneur en étain ($x = 4,09$) s'accorde avec les paramètres de maille affinés [$a = b = 5,4053(2) \text{ \AA}$ et $c = 8,7098(4) \text{ \AA}$] qui sont intermédiaires entre ceux des échantillons polycristallins $x = 4,0$ et $4,2$ étudiés par H. Ihou-Mouko [13] (Tableau III.2). Le cristal a une masse de $6,3 \text{ mg}$, donc un volume légèrement inférieur à 1 mm^3 , étant donné que la masse volumique du composé est proche de $8,4 \text{ g/cm}^3$.

Tableau III.2 : Conditions d'enregistrement des données et résultats des affinements du cristal $YbMn_6Ge_{1,91}Sn_{4,09}$.

Groupe d'espace	$P6/mmm$	Nombre de paramètres	18
a (Å)	5,4053(2)	R_{final}	0,0438
c (Å)	8,7098(4)	$R_w \text{ final}$	0,1292
V (Å ³)	220,4(1)	Z_{Mn}	0,2666(1)
Coeff. d'abs. Linéaire μ (mm ⁻¹)	36,453	$Z_{\text{Sn/Ge}(2e)}$	0,1647(1)
Limite en 2θ (°)	89,38	$bj_{11}(\text{Yb})$ (Å ²)	0,00567(18)
Nombre d'intensités :		$bj_{11}(\text{Mn})$ (Å ²)	0,00323(19)
• Enregistrées	6851	$bj_{11}(\text{Sn/Ge}_{2c})$ (Å ²)	0,00356(17)
• Uniques et non nulles	419	$bj_{11}(\text{Sn/Ge}_{2e})$ (Å ²)	0,00343(18)
• Conservées [$F_o > 4\sigma F_o$]	418	$bj_{11}(\text{Sn/Ge}_{2d})$ (Å ²)	0,01(2)

III.2.2.b. Mesures magnétiques macroscopiques

Des mesures d'aimantation en fonction de la température et du champ magnétique ont été réalisées sur le cristal précédemment obtenu ($x = 4,09$). Le cristal n'était pas orienté mais libre de s'aligner dans le sens du champ. La courbe thermomagnétique enregistrée au refroidissement sous un champ de 0,05 T est présentée sur la *Figure III.3*. Son allure est en parfait accord avec les courbes des échantillons polycristallins $x = 4,0$ et $x = 4,2$ étudiés par H. Ihou-Mouko et dont les structures magnétiques ont été résolues par diffraction des neutrons [13, 14].

Les températures de transition sont prises aux points d'inflexion de la courbe $M(T)$. Le sous-réseau de manganèse s'ordonne ferromagnétiquement à T_C un peu au-dessus de 350 K. Il ne nous est pas possible de déterminer T_C avec précision car elle se situe à la limite de la température maximale atteignable avec l'appareil utilisé (360 K). Toutefois, il faut remarquer que la température d'ordre du cristal est supérieure à celle mesurée pour tous les polycristaux $YbMn_6Ge_{6-x}Sn_x$ avec $x \geq 3,2$ (il existe une lacune de miscibilité pour $1,1 < x < 3,2$). Il est courant d'observer des écarts de température de transition entre monocristaux et polycristaux [13, 14]. Cet écart trouve son origine dans la meilleure qualité cristalline et/ou dans la plus grande taille des domaines magnétiques du cristal.

L'état ferromagnétique n'est stable que dans un petit domaine de température et le matériau évolue vers un état de faible aimantation en dessous de $T_{AF} = 337$ K (contre 315 K et

318 K pour les polycristaux $x = 4,0$ et $4,2$). Cet état correspond à un arrangement hélimagnétique des moments du manganèse, les moments étant dans le plan hexagonal.

L'anomalie à $T_i = 126$ K (contre $T_i = 145$ et 136 K pour les polycristaux $x = 4,0$ et $4,2$) est associée à une réorientation du plan de la spirale du plan (a,b) vers l'axe c . Cet arrangement est dénommé *skewed spiral*.

L'ytterbium s'ordonne en dessous de $T_{Yb} = 65$ K (contre $T_{Yb} = 59$ et 61 K pour les polycristaux $x = 4,0$ et $4,2$). Le matériau est alors un ferrimagnétique colinéaire avec les moments antiparallèles de manganèse et d'ytterbium pointant suivant l'axe c . Pour les compositions proches de $x = 4,0$, l'ytterbium est encore pratiquement trivalent mais son moment magnétique est déjà significativement réduit par effet Kondo par rapport à la valeur de l'ion libre ($\approx 2,3 \mu_B$ vs. $4,0 \mu_B$).

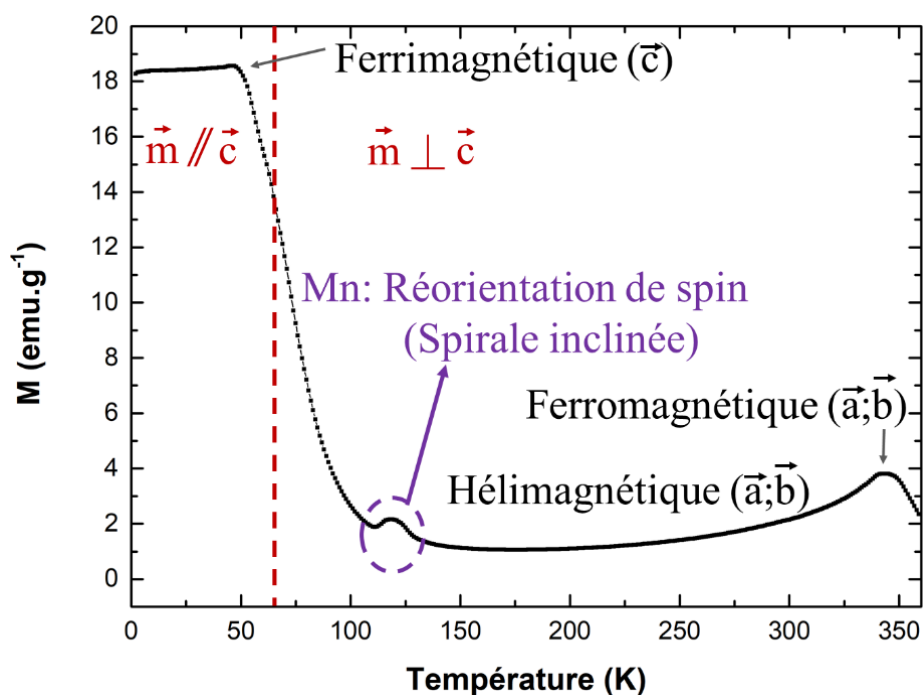


Figure III.3 : Mesure d'aimantation du cristal $YbMn_6Ge_{1,91}Sn_{4,09}$ sous un champ de $0,05$ T en fonction de la température.

Les courbes d'aimantation isotherme présentées sur la Figure III.4 confirment l'analyse précédente. On notera en particulier la susceptibilité initiale réduite entre 300 K et 100 K, l'existence d'une aimantation spontanée à 50 K et 2 K et la légère diminution de l'aimantation à saturation associée à la mise en ordre magnétique de l'ytterbium [1].

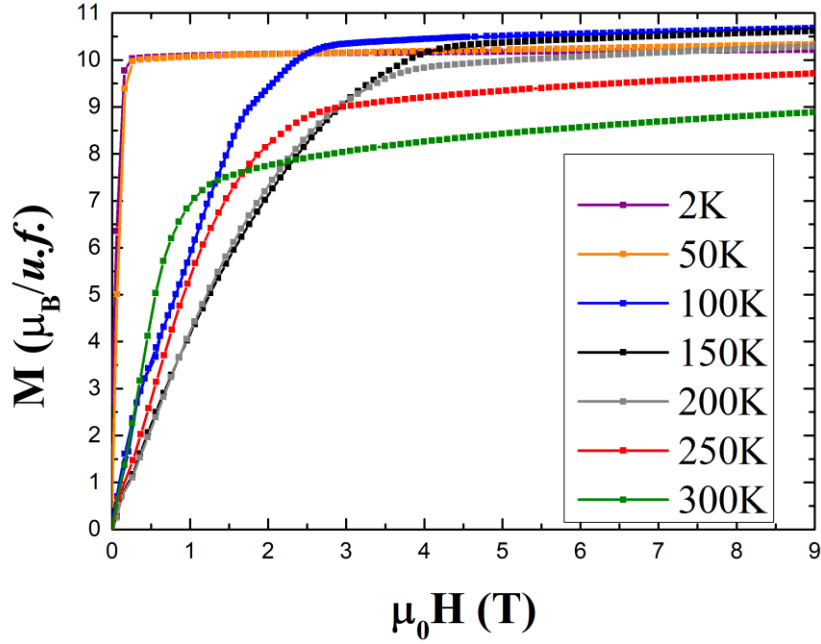


Figure III.4 : Mesure d'aimantation du cristal $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,91}\text{Sn}_{4,09}$ en fonction du champ magnétique pour différentes températures comprises entre 2 et 300 K.

III.3. Mesures de chaleur spécifique

Les mesures de chaleur spécifique (C_p) et de transport constituent des outils de choix pour l'étude des systèmes à fermions lourds et de la criticité quantique associée. Elles n'ont cependant encore jamais été employées pour examiner les composés $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$. Dans cette section, nous présentons une étude détaillée par mesures de C_p en champ nul alors que la section III.5 présentera les résultats préliminaires de mesures de transport.

Les mesures de C_p ont porté sur des échantillons polycristallins dans la gamme de compositions $4,0 \leq x_{\text{Sn}} \leq 5,5$, où l'ytterbium s'écarte de la trivalence et qui recèle son instabilité magnétique ($x_c \approx 5,23$), mais aussi sur le monocristal de composition $x = 4,09$. Les mesures ont le plus souvent été réalisées entre 2 et 200 K mais, parfois, faute de temps et de ressources cryogéniques, entre 2 et 20 K seulement, l'objectif principal étant d'extraire le coefficient de Sommerfeld γ . Enfin, une mesure de C_p a été effectuée sur un analogue au lutécium, $\text{LuMn}_6\text{Ga}_{0,8}\text{Sn}_{5,2}$, afin d'avoir une référence impliquant une terre rare normale. Ce composé au gallium présente l'avantage de posséder un sous-réseau ferromagnétique de manganèse [8], comme la plupart des alliages $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ étudiés ici, alors qu'au sein des dérivés au germanium le sous-réseau de manganèse est antiferromagnétique avec possiblement une

transition commensurable – incommensurable qui pourrait générer des anomalies sur les courbes $C_p(T)$.

La dépendance en température de la chaleur spécifique de nombreux alliages est représentée sur la *Figure III.5*. Deux anomalies sont visibles sur les courbes tant que $x \leq 4,45$. L'une, vers 110-120 K, qui se décale légèrement vers les basses températures lorsque x augmente. Elle est associée à la transition hélimagnétique \rightarrow spirale inclinée du sous-réseau de manganèse précédemment mise en évidence par diffraction des neutrons [15, 16] (cf. Chapitre II.2 et paragraphe III.2.2.b). Elle n'est plus observée lorsque $x > 4,6$ puisque le sous-réseau de manganèse est alors ferromagnétique sur l'ensemble du domaine ordonné. La seconde anomalie, à plus basse température (50-70 K), qui se déplace vers les hautes températures et s'atténue lorsque x augmente, correspond à la mise en ordre de l'ytterbium (*Figure III.5*). Bien que la disparition du magnétisme de l'ytterbium se produise pour $x > 5,23$, cette seconde anomalie n'est plus perceptible pour $x \geq 4,45$, très probablement car l'entropie magnétique associée au moment magnétique de l'ytterbium – alors très fortement écranté ($< 0,30 \mu_B$ [17]) – est trop faible.

Le coefficient de Sommerfeld γ et la température de Debye Θ_D ont été extraits par régression linéaire sur les données basse température ($T < 20$ K) sous la forme $C_p/T = f(T^2)$ (pour plus de détails se référer à la section I.2.5. du chapitre I). Les courbes C_p/T de tous les échantillons polycristallins comprennent un pic vers 2 K, absent dans le cas du monocristal (*Figure III.6*). Ce pic est sans ambiguïté dû aux quelques pourcents massiques de l'impureté Yb_2O_3 qui s'ordonne antiferromagnétiquement à $T_N = 2,3$ K [4]. L'impureté Yb_2O_3 est souvent présente dans les échantillons polycristallins d'intermétalliques à l'ytterbium [18, 19, 20]. Les tentatives de soustraction de la contribution de l'oxyde en utilisant les données obtenues sur un oxyde commercial n'ont pas été concluantes : la forme du pic due à l'oxyde et la température de son maximum étant différentes de celles de l'oxyde commercial et quelque peu dépendantes de l'échantillon. C'est pourquoi la régression linéaire (cf. paragraphe I.2.5) a été effectuée pour $T > 7$ K, c'est-à-dire pour $50 K^2 < T^2 < 400 K^2$.

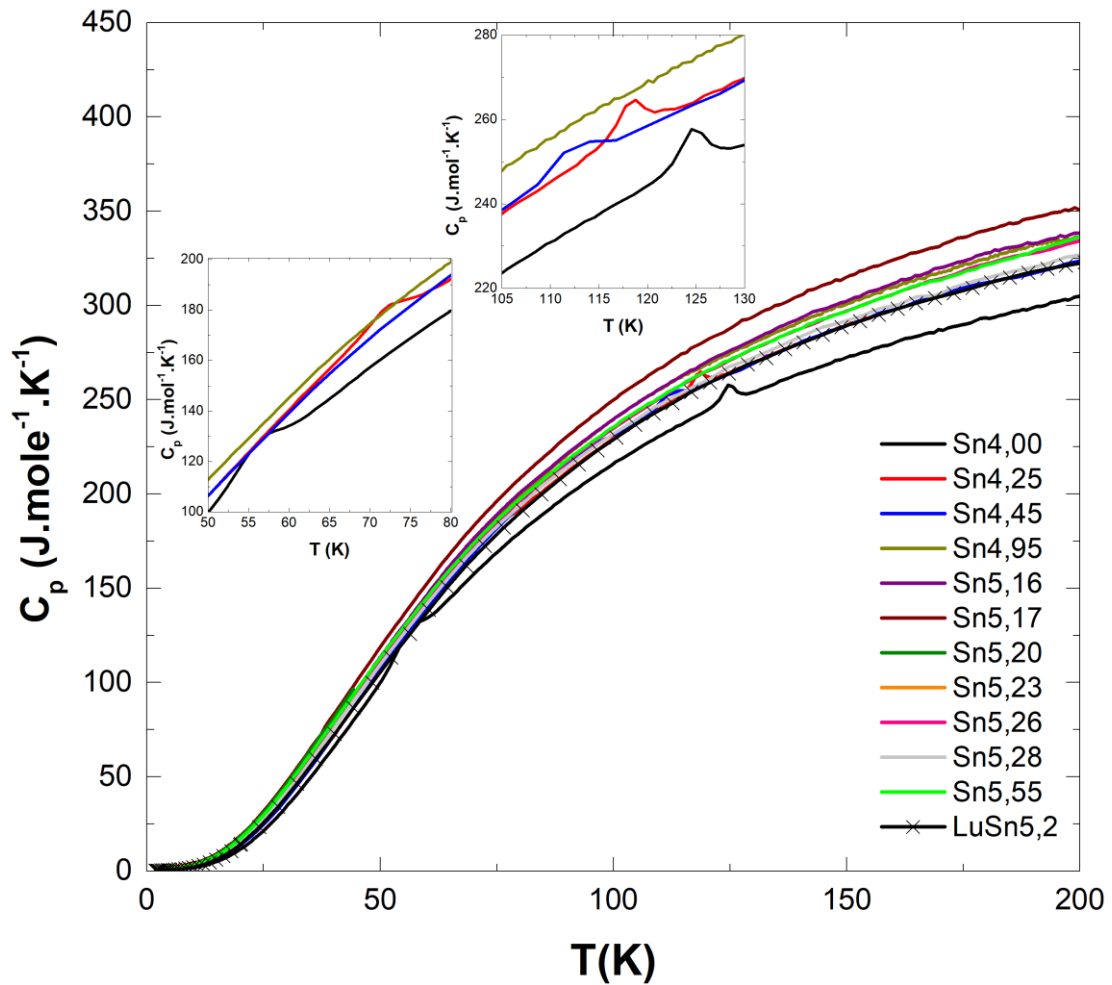


Figure III.5 : Evolution des courbes de chaleur spécifique en fonction de la température pour différentes compositions du système $YbMn_6Ge_{6-x}Sn_x$ et de l'échantillon $LuMn_6Ga_{0,80}Sn_{5,20}$. Les deux inserts de la figure représentent deux agrandissements sur des températures comprises entre 50 et 80 K et entre 105 et 130 K.

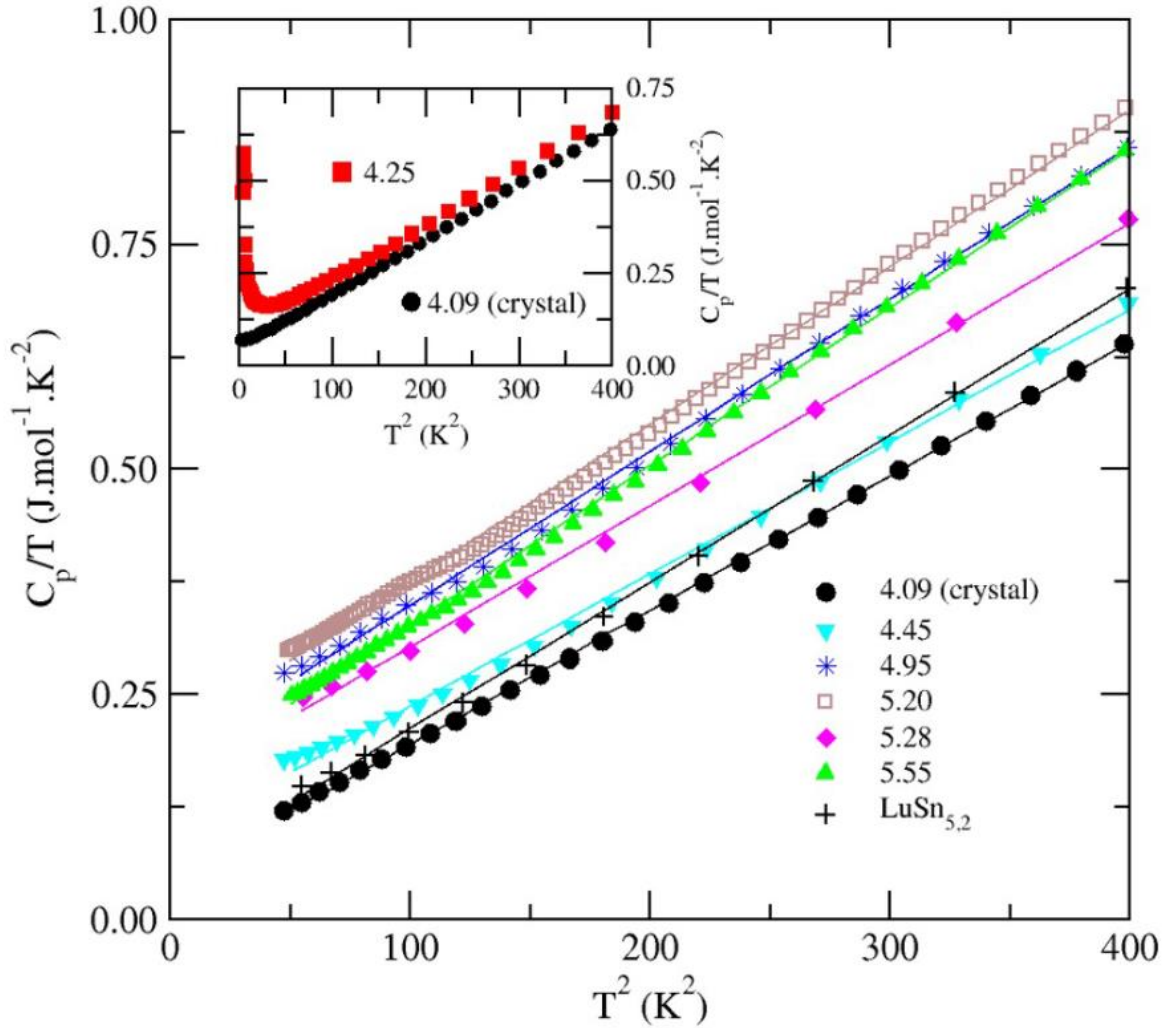


Figure III.6 : Evolution de $C_p/T = f(T^2)$ pour différentes compositions du système $YbMn_6Ge_{6-x}Sn_x$ et de l'échantillon $LuMn_6Ga_{0,80}Sn_{5,20}$. Les lignes droites représentent les régressions linéaires réalisées entre $50 K^2 < T^2 < 400 K^2$ des différents alliages. L'insert de la figure représente la mise en évidence de la contribution de l'oxyde Yb_2O_3 sur les échantillons polycristallins, qui est absente pour le cristal ^[21].

Les valeurs de Θ_D ainsi obtenues sont rassemblées dans les *Tableau III.3* et *Tableau III.4*. Elles décroissent légèrement lorsque la teneur en étain augmente, de $\Theta_D \approx 260$ K pour $x = 4$ à $\Theta_D \approx 240$ K pour $x = 5,55$. Cette légère réduction de la température de Debye traduit très certainement l'affaiblissement des liaisons chimiques dans la tranche $Mn-[Yb,Sn/Ge(2d)]-Mn$ où s'opère l'essentiel de la substitution de Sn à Ge lorsque $x > 4$. Le remplacement des atomes de germanium par les atomes d'étain plus volumineux affaiblit la liaison chimique manganèse-

métalloïde. En outre, la diminution du nombre d'électrons 5d sur l'ytterbium – associée à la réduction de sa valence – tend à affaiblir la liaison métal-covalente Mn-Yb.

Tableau III.3 : Température de Debye (Θ_D) et coefficient de Sommerfeld (γ) dans la série $YbMn_6Ge_{6-x}Sn_x$ avec une incertitude de 5 %.

Composition x_{Sn}	Θ_D (K)	γ (mJ.mol ⁻¹ . K ⁻²)
4,09 (Cristal)	257	45
4,00	267	38
4,25	258	93
4,45	258	90
4,95	246	179
5,16	248	176
5,17	241	213
5,2	244	200
5,23	249	171
5,26	247	160
5,28	253	146
5,55	243	151

Tableau III.4 : Température de Debye (Θ_D) et coefficient de Sommerfeld (γ) dans le composé $LuMn_6Ga_{0,80}Sn_{5,20}$ avec une incertitude de 5 %.

Composition x_{Sn}	Θ_D (K)	γ (mJ.mol ⁻¹ . K ⁻²)
5,20	249	48

L'évolution du coefficient de Sommerfeld γ avec la composition est représentée sur la Figure III.7. Pour x voisin de 4, $\gamma \approx 40$ mJ.mole⁻¹.K⁻², valeur proche de celle du composé $LuMn_6Ga_{0,8}Sn_{5,2}$, ce qui indique que pour ces compositions, lorsque l'ytterbium est encore pratiquement trivalent, il n'y a pas de renormalisation de la masse effective m^* des porteurs de charge. Lorsque x croît, le coefficient de Sommerfeld γ augmente, passe par un maximum ($\gamma \approx$

210 $\text{mJ}\cdot\text{mole}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$) au voisinage de l'instabilité magnétique de l'ytterbium ($x_c \approx 5,23$) avant de décroître légèrement pour les alliages les plus riches en étain ($\gamma \approx 150 \text{ mJ}\cdot\text{mole}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ pour $x = 5,55$).

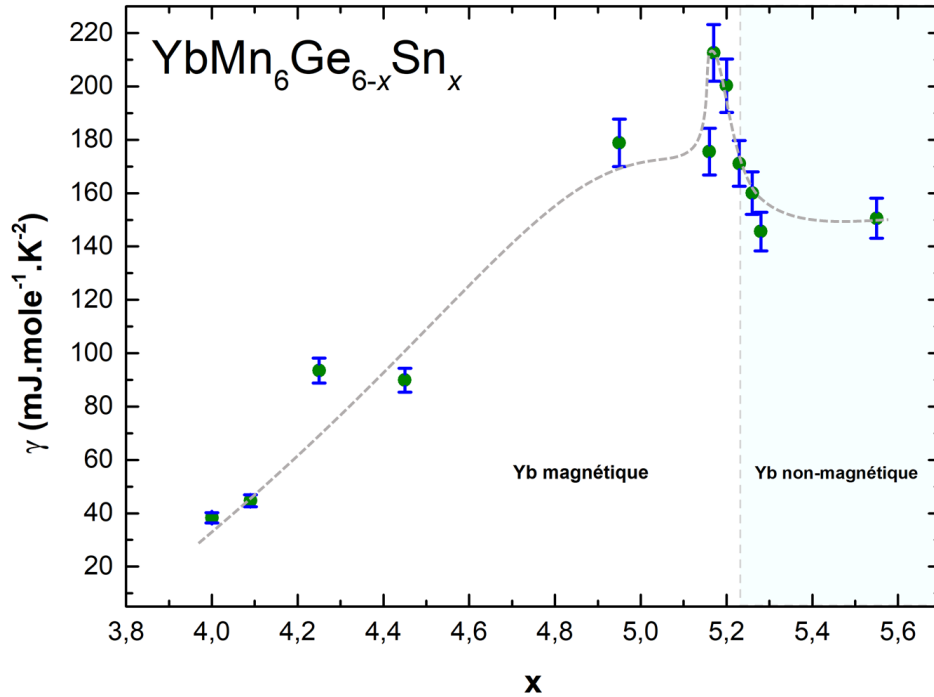


Figure III.7 : Dépendance en composition (x_{Sn}) du coefficient de Sommerfeld (γ) dans le système $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ avec une incertitude de 5 %. La ligne grise en pointillés représente le continuum. La droite en pointillés marque l'instabilité magnétique de l'ytterbium.

Ces résultats montrent que les alliages $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ où $x > 5$ peuvent être classifiés comme des matériaux à fermions modérément lourds ($\gamma > 100 \text{ mJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$). Toutefois, l'évolution de γ n'est pas celle communément attendue et observée. Puisque $\gamma \propto m^* \propto 1/T_K$, les comportements fermions lourds se rencontrent en général pour un ytterbium pratiquement trivalent [22, 23, 24] et, dans une série de composés, le coefficient de Sommerfeld tend à diminuer avec la valence de l'ytterbium [18, 20, 25]. L'augmentation de γ lorsque la valence de l'ytterbium décroît, observée dans $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$, est donc inhabituelle. En revanche, l'une des signatures habituelles de la criticité quantique est l'augmentation de la masse effective m^* [26]. Cela a, par exemple, été observé expérimentalement dans $\text{CeNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ge}_2$ [27]. Par conséquent, les coefficients de Sommerfeld exaltés au voisinage de $x_c \approx 5,23$ s'accordent parfaitement avec les conclusions issues des études spectroscopiques [28] au sujet de la proximité d'un point critique quantique dans le régime de valence intermédiaire ($\nu = 2,77$).

III.4. Mesures XANES / XMCD au seuil L_3 de l'ytterbium en milieu à bas gradient de pression

Les premiers indices suggérant que l'instabilité magnétique de l'ytterbium vers $x_c \approx 5,23$ correspond à un point critique quantique proviennent d'expériences de spectroscopies électroniques (XANES et XMCD au seuil L_3 de l'ytterbium). Ces expériences ont en effet révélé un pic vers x_c dans la dépendance en composition de la valence de l'ytterbium (à 300 K et 5 K) et du signal XMCD (à 5 K) qui s'accorde avec des travaux théoriques récents sur la criticité quantique $4f$ non conventionnelle prévoyant une divergence des susceptibilités magnétiques et de valence [29, 30, 31]. Compte tenu de la quasi-équivalence entre pression chimique et pression externe, de telles anomalies devraient aussi s'observer en fonction de la pression externe, la largeur du pic en composition ($\Delta x \approx 0,05$ à la base) équivalent à une variation de pression estimée à $\Delta P \approx 0,15$ GPa [3]. Les mesures XANES et XMCD sous pression externe, entreprises pendant la thèse de L. Eichenberger, n'ont pas permis de mettre en évidence un tel pic. D'une part, car la plupart des expériences sous pression – réalisées avant d'avoir connaissance des anomalies XANES et XMCD vers x_c – ont été effectuées le plus souvent avec des pas en pression trop grands (> 1 GPa). Mais surtout car le gradient de pression inhérent à l'huile de silicone utilisée comme milieu transmetteur ($\Delta P \approx 0,25$ GPa pour $P < 10$ GPa) [32] est supérieur à la largeur du pic attendu. C'est pourquoi nous avons décidé d'effectuer de nouvelles mesures sous pression en utilisant un milieu à bas gradient, à savoir l'hélium ($\Delta P \approx 0,05$ GPa pour $P < 20$ GPa)¹ (le lecteur est invité à se référer à la section I.2.8. du chapitre I. pour une description plus précise de la méthode expérimentale).

Les mesures ont concerné l'alliage $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{0,7}\text{Sn}_{5,3}$, c'est-à-dire une composition où l'ytterbium de valence intermédiaire n'est pas magnétique mais proche du point critique quantique, lequel devrait donc être accessible à basse pression. Les spectres XANES et XMCD ont été enregistrés à 5 K en pression croissante puis décroissante.

¹ Ces expériences, planifiées de longue date, ont débuté à l'entame du second confinement. En raison des restrictions de déplacement alors en vigueur, nous n'avons pas pu nous rendre au synchrotron SOLEIL. Les mesures ont donc gracieusement été effectuées par les scientifiques de la ligne ODE (F. Baudalet et L. Nataf).

Les spectres enregistrés en pression croissante et en pression décroissante sont représentés sur les *Figure III.8* et *Figure III.9*.

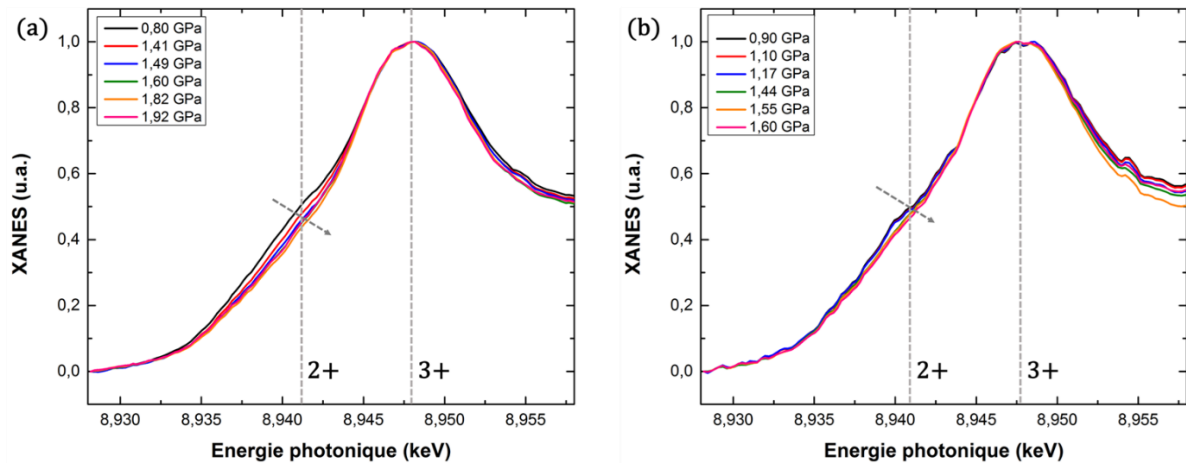


Figure III.8 : Spectres XANES normalisés au pic de la contribution Yb^{3+} , enregistrés au seuil L_3 de l'ytterbium à basse température (5 K), pour le composé $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{0.7}\text{Sn}_{5.3}$ (a) en pression croissante et (b) en pression décroissante.

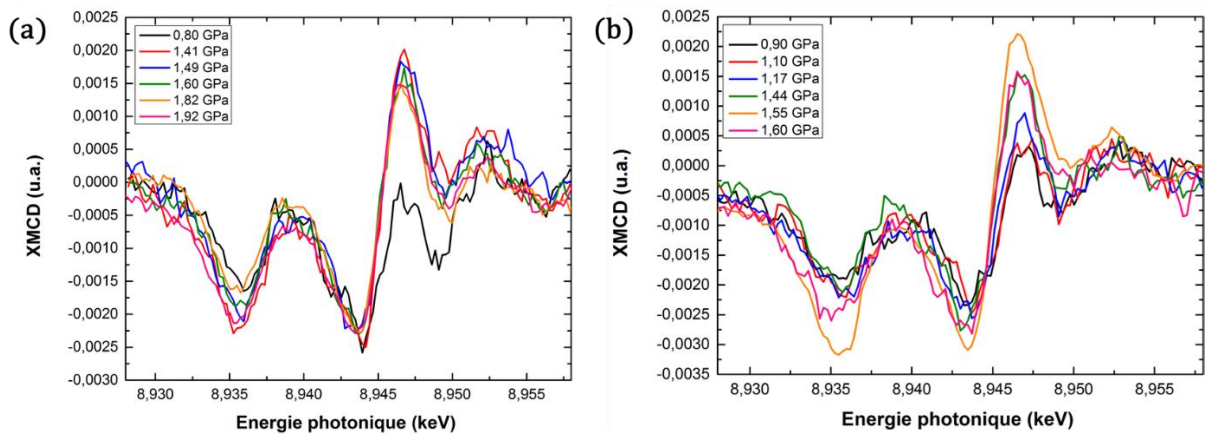


Figure III.9 : Spectres XMCD enregistrés au seuil L_3 de l'ytterbium à basse température (5 K), pour le composé $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{0.7}\text{Sn}_{5.3}$ (a) en pression croissante et (b) en pression décroissante.

Comme attendu, l'augmentation de pression entraîne une réduction de la contribution divalente aux spectres XANES ainsi qu'une intensification du signal XMCD, donc du caractère magnétique de l'ytterbium. La plupart des spectres XMCD collectés ont l'allure caractéristique d'un ytterbium magnétique : on y distingue trois pics, l'un positif vers $E \approx 8,947$ keV les deux

autres négatifs vers $E \approx 8,944$ keV et $E \approx 8,936$ keV [28]. Les deux premiers ($E \approx 8,947$ keV et $E \approx 8,944$ keV) sont d'origine dipolaire, le troisième est d'origine quadrupolaire. Comme on peut le voir, le spectre obtenu à la pression de chargement (0,8 GPa) et aux plus basses pressions, d'allure quelque peu différente, suggère que l'ytterbium est encore faiblement magnétique. En effet, pour un ytterbium sans magnétisme 4f, seul un signal XMCD négatif d'origine dipolaire, plus ou moins structuré, est attendu dans la gamme d'énergie 8,944-8,952 keV [28].

Les valeurs de valence de l'ytterbium extraites des ajustements des spectres XANES (cf. chapitre I) (Figure III.10) sont rassemblées dans le Tableau III.5. L'évolution de la valence de l'ytterbium en fonction de la pression est représentée sur la Figure III.11. L'évolution du principal signal XMCD d'origine dipolaire en fonction de la pression est représentée sur la Figure III.12. On note la bonne réversibilité des mesures obtenues en pression croissante et décroissante et aussi que l'ytterbium est encore loin d'être trivalent ($v \approx 2,8$) à la pression maximale appliquée ($P = 1,92$ GPa).

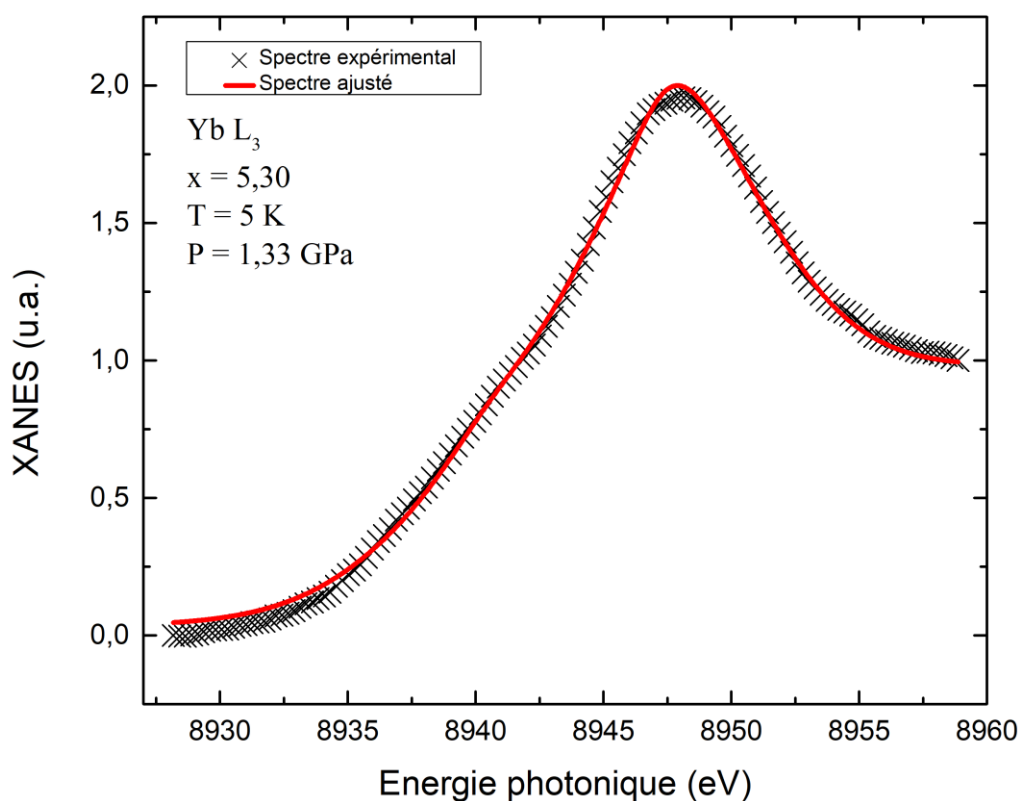


Figure III.10 : Ajustement d'un spectre XANES au seuil L_3 de l'ytterbium pour le composé $YbMn_6Ge_{0,70}Sn_{5,30}$ à $T = 5$ K et $P = 1,33$ GPa.

Tableau III.5 : Valence de l'ytterbium à basse température (5 K) pour le composé $YbMn_6Ge_{0,7}Sn_{5,3}$ (a) en pression croissante et (b) en pression décroissante.

(a) $YbMn_6Ge_{0,7}Sn_{5,3}$		(b) $YbMn_6Ge_{0,7}Sn_{5,3}$	
Pression (GPa)	$v_{Yb} \pm 0,02$ à 5 K	Pression (GPa)	$v_{Yb} \pm 0,02$ à 5 K
0,80	2,70	0,90	2,73
1,25	2,77	1,10	2,73
1,35	2,76	1,17	2,74
1,41	2,77	1,22	2,76
1,49	2,78	1,28	2,76
1,52	2,78	1,36	2,76
1,60	2,79	1,40	2,76
1,65	2,79	1,44	2,76
1,74	2,79	1,55	2,76
1,82	2,80	1,60	2,78
1,82	2,80	1,60	2,77
1,92	2,79		

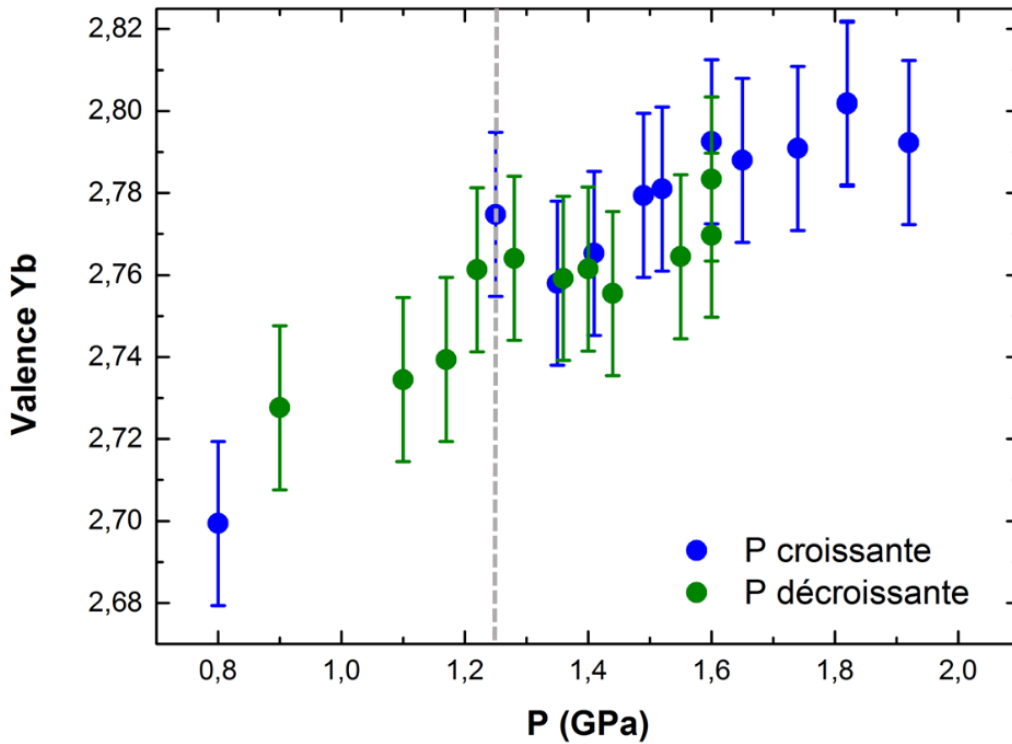


Figure III.11 : Variation de la valence de l'ytterbium en fonction de la pression dans le composé $YbMn_6Ge_{0,7}Sn_{5,3}$ avec une incertitude de 2 % (en bleu en pression croissante et en vert en pression décroissante).

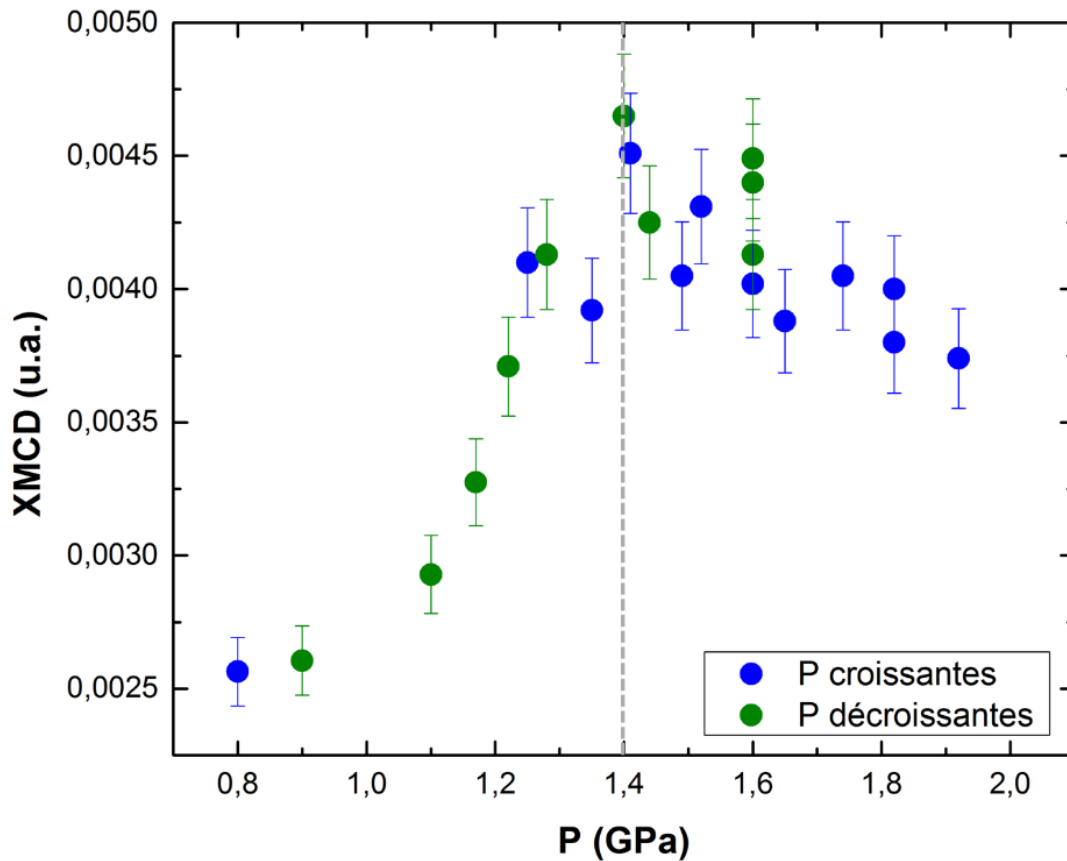


Figure III.12 : Dépendance en pression de la contribution dipolaire du signal XMCD ($E \approx 8,947 \text{ keV}$) à 5 K dans le composé $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{0,7}\text{Sn}_{5,3}$ avec une incertitude de 5 % (en bleu en pression croissante et en vert en pression décroissante).

La valence de l'ytterbium croît continûment avec la pression et passe par un pic mal défini vers $P \approx 1,2 \text{ GPa}$ (Figure III.11), pression à laquelle le signal XMCD augmente rapidement (*i.e.* l'ytterbium devient ici clairement magnétique) avant de passer par un maximum un peu mieux prononcé pour $P \approx 1,4 \text{ GPa}$ (Figure III.12). Bien que les données souffrent d'une certaine dispersion et mériteraient d'être confortées par des mesures supplémentaires, ces résultats tendent à confirmer voire à préciser les précédents. L'apparition du magnétisme de l'ytterbium s'effectue pour un ytterbium de valence intermédiaire ($v \approx 2,77$) et s'accompagne d'un pic dans l'évolution de la valence. Le pic dans le signal XMCD est légèrement décalé en pression, ce qui pourrait indiquer que les criticités de spins et de charge ne seraient pas strictement concomitantes.

III.5. Etude thermoélectrique

Dans cette dernière section nous présentons les premiers résultats d'une étude plus vaste, concernant les propriétés thermoélectriques de la série $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$, dont nous ne donnerons qu'une analyse essentiellement qualitative. La réponse thermoélectrique des matériaux à fermions lourds est étudiée depuis de nombreuses années [33] et elle a été récemment proposée comme pouvant permettre de distinguer la criticité quantique de spins de celle associée à la charge [34].

Cette partie du travail a été menée en collaboration avec l'équipe « Matériaux à Propriétés Thermoélectriques » de l'Institut Jean Lamour qui a réalisé la densification des échantillons par SPS et effectué les mesures de transport. Ces mesures ont concerné deux échantillons de composition $x = 4,09$ et $x = 5,26$, après densification, où l'ytterbium adopte des comportements nettement distincts.

Dans le composé $x = 4,09$, l'ytterbium est pratiquement trivalent ($\nu \approx 2,98$) et il s'ordonne magnétiquement vers $T_{\text{Yb}} \approx 50$ K, en accord avec le point d'inflexion sur la courbe $\rho(T)$ (Figure III.13). Le composé $x = 5,26$ est situé juste au-delà du point critique quantique ($x_c \approx 5,23$). L'ytterbium est alors nettement dans le régime des valences intermédiaires ($\nu \approx 2,75$) et n'est plus magnétique (Figure III.13).

La variation thermique du pouvoir thermoélectrique des deux composés entre 2 et 450 K est représentée sur la Figure III.14. Même si dans les deux cas, le coefficient Seebeck S passe vers 300 K par un large maximum ($S \approx 10,7 \mu\text{V/K}$), valeur supérieure d'un à deux ordres de grandeurs à celle des métaux simples, les courbes $S(T)$ nettement différentes reflètent de manière spectaculaire l'évolution de l'état électronique de l'ytterbium dans la série. Dans le cas du composé $x = 4,09$, le coefficient Seebeck reste constamment positif (ou pratiquement : il est légèrement négatif entre 100 et 75 K), signe que les interactions RKKY sont dominantes à cette composition [35]. Le coefficient Seebeck décroît d'abord en dessous de l'ambiante avant de passer par un pic ($S = 7 \mu\text{V.K}^{-1}$) centré vers ≈ 35 K, relatif à la mise en ordre magnétique de l'ytterbium. Le coefficient Seebeck du composé $x = 5,26$ diminue lui aussi au refroidissement en dessous de l'ambiante mais devient clairement négatif en dessous de 165 K avant de passer par un minimum plutôt large ($S \approx -11 \mu\text{V/K}$) vers ≈ 40 K puis de croître jusqu'à 2 K pour atteindre $S \approx -1 \mu\text{V/K}$. C'est un comportement typique des matériaux à valence intermédiaire base ytterbium où l'effet Kondo prédomine [35, 36].

Ces premiers résultats, qui confirment ceux des sections précédentes, montrent l'intérêt des mesures thermoélectriques pour la compréhension de la série $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$. Ils devront être étendus à d'autres membres de la série, en particulier au voisinage du point critique quantique, et être exploités de manière plus approfondie.

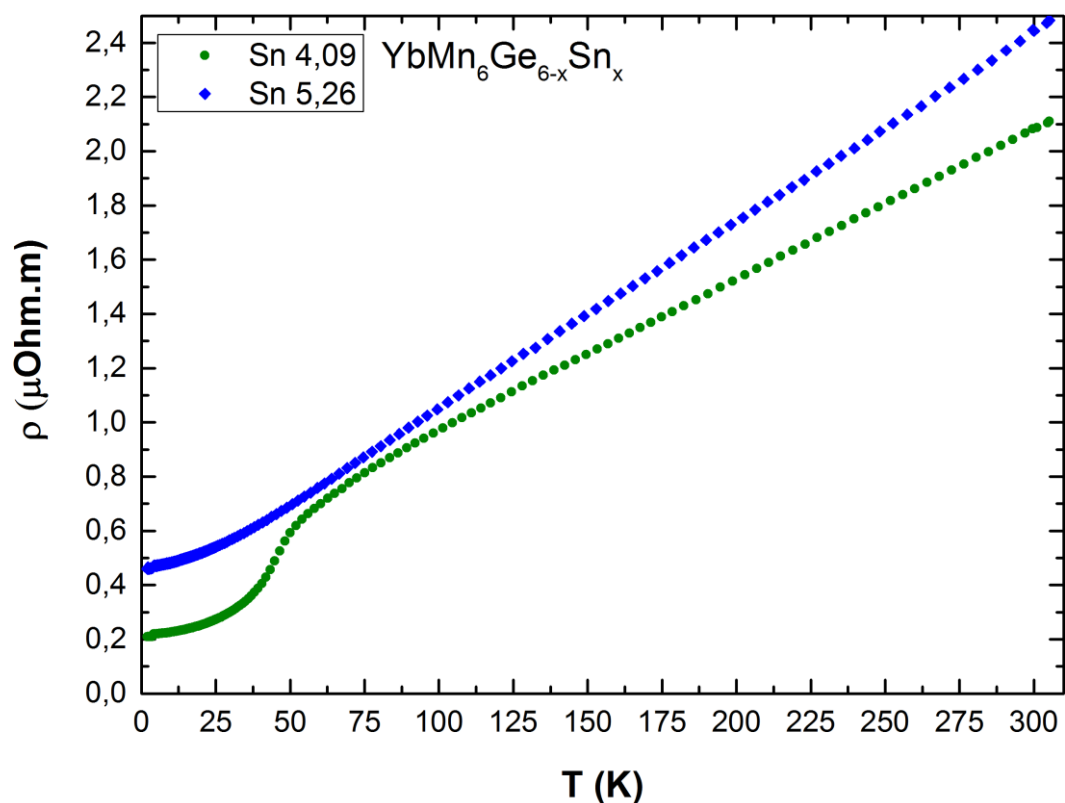


Figure III.13 : Dépendance en température de la résistivité (ρ) des composés $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{1,91}\text{Sn}_{4,09}$ (en vert) et $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{0,74}\text{Sn}_{5,26}$ (en bleu).

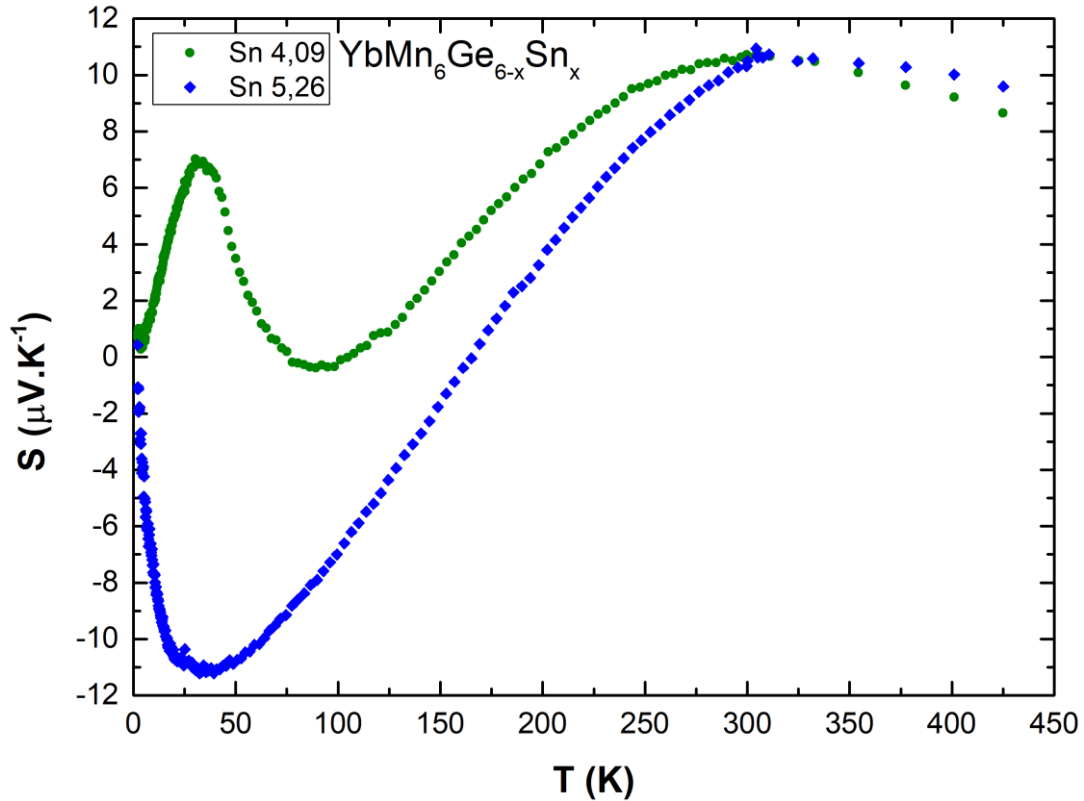


Figure III.14: Dépendance en température de l'effet Seebeck (S) des composés $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ ($\text{Sn } 4,09$ (en vert) et $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{0,74}\text{Sn}_{5,26}$ (en bleu).

III.6. Conclusion et perspectives

Les travaux que j'ai menés sur la série $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ complètent et précisent les résultats des études précédentes.

J'ai d'abord étendu l'étude à des échantillons monocristallins obtenus en flux d'étain. Toutefois, seuls des cristaux de composition proche de $x = 4$ ont été obtenus (et aussi pour $x = 6$, mais sous forme de fines aiguilles peu propice à la réalisation de mesures physiques).

Les mesures de capacité calorifique réalisées pour des compositions $4 < x < 6$ montrent que la plupart de ces composés sont des matériaux à fermions modérément lourds. Les valeurs augmentées des coefficients de Sommerfeld au voisinage de l'instabilité magnétique de l'ytterbium ainsi que leur évolution inhabituelle avec la valence de l'ytterbium (*i.e.* avec la température Kondo T_K) indiquent que cette instabilité est associée à un point critique quantique, en accord avec les conclusions de l'étude spectroscopique menée précédemment.

Les mesures XANES et XMCD au seuil L_3 de l'ytterbium réalisées sous pression externe en utilisant un milieu transmetteur à bas gradient de pression (He) n'ont pas permis de confirmer (ou d'infirmier) une exaltation du moment de l'ytterbium et de sa valence au voisinage de son instabilité magnétique analogue à celle observée précédemment dans la dépendance en composition. Ces mesures seront réitérées dans des conditions expérimentales encore plus exigeantes (nombre d'échantillons accru, pas en pression réduit, domaine de pression élargi).

Enfin, des mesures préliminaires de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique ont été réalisées pour la première fois dans la série $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$. Il s'agit d'un travail qui est appelé à être étoffé, en particulier en ce qui concerne l'analyse des données. Néanmoins, les quelques résultats obtenus confirment les conclusions précédentes et montrent tout l'intérêt de ce type de mesures pour la compréhension des matériaux à fermions lourds.

Au-delà de la poursuite de ces mesures de transport, il serait bon, à l'avenir, d'accéder aux températures inférieures à 2 K pour préciser les comportements associés à l'instabilité magnétique de l'ytterbium vers $x_c = 5,23$. Ces mesures pourraient être réalisées sur des monocristaux de compositions proches de x_c obtenus en ajustant le protocole de cristallogenèse par méthode de flux. Il faudra également identifier et étudier d'autres systèmes intermétalliques associant une terre rare anormale (Yb ou Ce) à un sous-réseau $3d$ ferromagnétique. Cela devrait confirmer l'impact du champ d'échange $3d$ sur la physique de l'élément $4f$ et, n'en doutons pas, nous révéler encore de belles surprises.

III.7. Références bibliographiques

1. Mazet, T. *et al.* Nonpareil Yb behavior in $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$. *Phys. Rev. Lett.* **111**, 1–5 (2013).
2. Mazet, T. *et al.* Composition and temperature dependence of the Yb valence in $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ studied by RIXS. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **92**, 1–8 (2015).
3. Eichenberger, L. Etat de valence de l'ytterbium dans $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ et ses dérivés. Matériaux magnéto-caloriques haute température. (Université de Lorraine, 2015).
4. Moon, R. M., Koehler, W. C., Child, H. R. & Raubenheimer, L. J. Magnetic structures of Er_2O_3 and Yb_2O_3 . *Phys. Rev.* **176**, 722–731 (1968).
5. Kouvel, J. S. & Hartelius, C. C. Abrupt magnetic transition in MnSn_2 . *Phys. Rev.* **123**, 124–125 (1961).
6. Corliss, L. M. & Hastings, J. M. Magnetic Structure of MnSn_2 . (1963).
7. Venturini, G., Fruchart, D. & Malaman, B. Incommensurate magnetic structures of RMn_6Sn_6 (R = Sc, Y, Lu) compounds from neutron diffraction study. *J. Alloys Compd.* **236**, 102–110 (1996).
8. Lefevre, C. Etude des propriétés structurales, magnétiques et électriques des solutions solides $\text{RMn}_6\text{X}_{6-x}\text{X}'_x$ (R = Gd-Lu, Sc, Y ; X = Ge, Sn ; X' = Ga, In) isotypes de HfFe_6Ge_6 . (Université Henri Poincaré, 2004).
9. Venturini, G., Welter, R. & Malaman, B. Magnetic structure of YMn_6Ge_6 and room temperature magnetic structure of LuMn_6Sn_6 obtained from neutron diffraction study. *J. Alloy. Compd.* **200**, 51–57 (1993).
10. Venturini, G., Malaman, B., Perry, L. K. & Ryan, D. H. Hexagonal $\text{LMn}_6\text{Sn}_4\text{Ge}_2$ investigated by neutron diffraction and ^{119}Sn Mössbauer spectroscopy (L = Tb, Ho, Lu). *J. Alloys Compd.* **484**, 59–68 (2009).
11. Clatterbuck, D. M. & Gschneidner, K. A. Magnetic properties of RMn_6Sn_6 (R = Tb, Ho, Er, Tm, Lu) single crystals. *J. Magn. Magn. Mater.* **207**, 78–94 (1999).
12. Canfield, P. C., Kong, T., Kaluarachchi, U. S. & Jo, N. H. Use of frit-disc crucibles for routine and exploratory solution growth of single crystalline samples. *Philos. Mag.* **96**, 84–92 (2018).
13. Ihou-Mouko, H. Effets de valence dans les composés base manganèse isotypes de HfFe_6Ge_6 ou ses variantes. Matériaux magnéto-refrigerants. (Université Henri Poincaré,

- 2006).
14. Mazet, T. *et al.* Valence change and magnetic order in $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$. *J. Phys. Condens. Matter* **22**, (2010).
 15. Niazi, A. *et al.* Single-crystal growth, crystallography, magnetic susceptibility, heat capacity, and thermal expansion of the antiferromagnetic $S=1$ chain compound CaV_2O_4 . *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **79**, 1–23 (2009).
 16. Mihalik, M. *et al.* The Magnetic Properties of Single Crystal $\text{SrCo}_2\text{Ti}_2\text{Fe}_8\text{O}_{19}$ Compound. *Phys. Procedia* **75**, 259–265 (2015).
 17. Eichenberger, L., Malterre, D., Malaman, B. & Mazet, T. Yb magnetic instability in $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$. *Phys. Rev. B* **96**, 1–5 (2017).
 18. Bauer, E. *et al.* Evolution of a magnetic state in $\text{YbCu}_{5-x}\text{Ga}_x$. *Phys. Rev. B* **52**, 4327–4335 (1995).
 19. Bauer, E., Hauser, R., Keller, L. & Fischer, P. Onset of magnetic order in $\text{YbCu}_{5-x}\text{Al}_x$. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **56**, 711–718 (1997).
 20. Rai, B. K., Oswald, I. W. H., Chan, J. Y. & Morosan, E. Intermediate valence to heavy fermion through a quantum phase transition in $\text{Yb}_3(\text{Rh}_{1-x}\text{T}_x)_4\text{Ge}_{13}$ ($T = \text{Co, Ir}$) single crystals. *Phys. Rev. B* **93**, 1–7 (2016).
 21. Haraux, P., Eichenberger, L., Diop, L. V. B. & Mazet, T. Enhanced Sommerfeld coefficient near the quantum critical point in $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$. *Solid State Commun.* **341**, 28–31 (2022).
 22. Coleman, P., Kronmüller, H. & Parkin, S. *Heavy Fermions: Electrons at the Edge of Magnetism*. (Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials, 2007).
 23. Tsujii, N. & Kitazawa, H. Ferromagnetic ordering with Heavy Fermion behavior in YbPdSi . *Solid State Commun.* **159**, 65–69 (2013).
 24. Rossel, C. *et al.* Strong electronic correlations in a new class of Yb-based compounds: YbXCu_4 ($X=\text{Ag, Au, Pd}$). *Phys. Rev. B* **35**, 1914–1918 (1987).
 25. Jiang, W. B. *et al.* Crossover from a heavy fermion to intermediate valence state in noncentrosymmetric $\text{Yb}_2\text{Ni}_{12}(\text{P, As})_7$. *Sci. Rep.* **5**, 1–11 (2015).
 26. Paschen, S. & Si, Q. Quantum phases driven by strong correlations. *Nat. Rev. Phys.* **3**, 9–26 (2021).
 27. Lee, B. K. *et al.* Kondo ground states and non-Fermi-liquid behavior in $\text{CeNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ge}_2$. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **71**, 1–9 (2005).
 28. Eichenberger, L. *et al.* Possible room-temperature signatures of unconventional 4f - electron quantum criticality in $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$. *Phys. Rev. B* **101**, 1–5 (2020).

29. Watanabe, S. & Miyake, K. Quantum valence criticality as an origin of unconventional critical phenomena. *Phys. Rev. Lett.* **105**, (2010).
30. Pixley, J. H., Kirchner, S., Ingersent, K. & Si, Q. Kondo destruction and valence fluctuations in an Anderson model. *Phys. Rev. Lett.* **109**, 1–5 (2012).
31. Watanabe, S., Tsuruta, A., Miyake, K. & Flouquet, J. Valence fluctuations revealed by magnetic field and pressure Scans: Comparison with experiments in YbXCu_4 ($X = \text{In}, \text{Ag}, \text{Cd}$) and CeYIn_5 ($Y = \text{Ir}, \text{Rh}$). *J. Phys. Soc. Japan* **78**, 1–13 (2009).
32. Klotz, S., Chervin, J. C., Munsch, P. & Le Marchand, G. Hydrostatic limits of 11 pressure transmitting media. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **42**, (2009).
33. Bauer, E. Anomalous properties of Ce-Cu- and Yb-Cu-based compounds. *Adv. Phys.* **40**, 417–534 (1991).
34. Luo, Y. *et al.* Unconventional and conventional quantum criticalities in $\text{CeRh}_{0.58}\text{Ir}_{0.42}\text{In}_5$. *npj Quantum Mater.* **3**, 1–7 (2018).
35. Fischer, K. H. Thermoelectric power of heavy-fermion compounds. *Zeitschrift für Phys. B Condens. Matter* **76**, 315–326 (1989).
36. Alami-Yadri, K., Jaccard, D. & Andreica, D. Thermopower of Yb Heavy Fermion Compounds at High Pressure. *J. Low Temp. Phys.* **114**, 135–149 (1999).

Chapitre IV

Etude du système $\text{YbMn}_{6-y}\text{Fe}_y\text{Ge}_{0,85}\text{Sn}_{5,15}$

IV.1. Introduction

Le chapitre précédent a montré que, dans le système $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$, la pression chimique ou la pression externe permettent de traverser l'instabilité magnétique de l'ytterbium, donc le point critique quantique associé. Cela se produit pour un ytterbium situé nettement dans le domaine des valences intermédiaires ($v \approx 2,77$). Ce décalage du point critique vers un ytterbium fortement hybridé, par rapport à la plupart des systèmes standards où l'ytterbium est allié à des éléments non magnétiques, est attribué au fort champ d'échange généré au site d'ytterbium par le sous-réseau ferromagnétique de manganèse.

Il nous est apparu intéressant de tenter de traverser l'instabilité magnétique d'une autre manière, par réduction du champ d'échange, grâce à la substitution partielle du manganèse par du fer, étant donné que dans les composés « 1-6-6 » le fer est connu pour favoriser l'antiferromagnétisme. Ainsi, le sous-réseau de fer de tous les composés RFe_6Sn_6 adopte un arrangement antiferromagnétique [1, 2]. C'est pourquoi nous avons choisi d'examiner les propriétés de la série $\text{YbMn}_{6-y}\text{Fe}_y\text{Ge}_{0,85}\text{Sn}_{5,15}$. Dans le pseudo-ternaire $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{0,85}\text{Sn}_{5,15}$, l'ytterbium est magnétique mais proche de son instabilité magnétique. Le dopage au fer devrait permettre de la traverser.

L'influence du dopage au fer a été examinée dans une étude [3] réalisée sur $\text{YbMn}_{6-y}\text{Fe}_y\text{Sn}_6$, peu de temps avant l'entame de ce travail de thèse. Pour rappel, dans le composé YbMn_6Sn_6 , l'ytterbium de valence intermédiaire ($v \approx 2,59$) [4] est non magnétique. Cette étude a confirmé que le dopage au fer promeut l'antiferromagnétisme du sous-réseau $3d$: le composé $\text{YbMn}_{6-y}\text{Fe}_y\text{Sn}_6$ avec $y = 0,25$ est encore ferromagnétique alors que les composés avec $y = 0,50$, $0,75$ et $1,00$ sont héliomagnétiques avec un angle de rotation des moments qui augmente avec la teneur en fer. Comme attendu, l'ytterbium conserve son caractère non magnétique tout au long de la série. Le dopage au fer s'accompagne également d'une diminution de la valence de l'ytterbium, à l'opposé de l'évolution attendue par effets de pression chimique (la maille se

contracte lors du remplacement du manganèse par le fer de plus petite dimension atomique). Cette réduction de la valence de l'ytterbium lors du dopage au fer a été attribuée à des effets électroniques (modification de la structure électronique au voisinage du niveau de Fermi) et/ou magnétique (réduction du champ d'échange lequel tend à favoriser l'état trivalent).

IV.2. Synthèse et cristallographie

Cinq échantillons polycristallins $\text{YbMn}_{6-y}\text{Fe}_y\text{Ge}_{0,85}\text{Sn}_{5,15}$ (avec $y = 0,00 ; 0,25 ; 0,50 ; 0,75$ et $1,00$) ont été préparés à partir d'éléments de haute pureté suivant le protocole de synthèse en ampoule de silice décrit dans le chapitre I. Chaque alliage a donc subi un premier traitement thermique de cinq jours à $500\text{ }^\circ\text{C}$ puis un second d'une quinzaine de jours à $750\text{ }^\circ\text{C}$.

Les diagrammes de diffraction des rayons X (*Figure IV.1*) indiquent que la phase « 1-6-6 » cristallise dans la maille type HfFe_6Ge_6 ($P6/mmm$) avec, comme attendu, une contraction des paramètres de maille lorsque la teneur en fer augmente (*Figure IV.2* et *Figure IV.3*). En raison des conditions de synthèse non optimales, on relève également la présence de pics de diffraction due aux impuretés : Yb_2O_3 , $\beta\text{-Sn}$, MnSn_2 et Mn_{2-x}Sn . Ces dernières représentent moins de 10 % en masse de l'échantillon (dont 2 à 3 % d'oxyde Yb_2O_3) sauf pour les deux alliages les plus riches en fer ($y = 0,75$ et $1,00$), où la phase « 1-6-6 » ne représente que $\approx 80\%$ de l'échantillon qui contient une faible quantité d'une impureté non identifiée ($\text{Yb}_2\text{O}_3 \approx 2 - 3\%$; $\beta\text{-Sn} \approx 4 - 5\%$; $\text{MnSn}_2 \approx 3 - 4\%$; $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Sn} \approx 1 - 3\%$; $\text{YbSn}_3 \approx 1 - 3\%$). Les affinements Rietveld montrent que la teneur en étain fluctue dans un petit intervalle $x = 5,05 \pm 0,1$ (*Tableau IV.1*), donc un peu inférieure à la composition ciblée ($x = 5,15$). Compte tenu de leur proximité dans le tableau périodique, la diffraction des rayons X ne permet pas de distinguer le manganèse et le fer, donc de déterminer la teneur en fer.

Nous avons en outre préparé un second échantillon $y = 0,75$ en utilisant un creuset scellé de molybdène. Cela améliore considérablement la qualité de l'échantillon (*Figure IV.1.b*) : la quantité d'impuretés (toutes identifiées : Yb_2O_3 , $\beta\text{-Sn}$, MnSn_2) ne représente plus que $\approx 3\%$ en masse de l'échantillon (dont $\approx 1\%$ d'oxyde Yb_2O_3). Les principaux résultats issus du traitement des données de DRX sont présentés dans le *Tableau IV.1*.

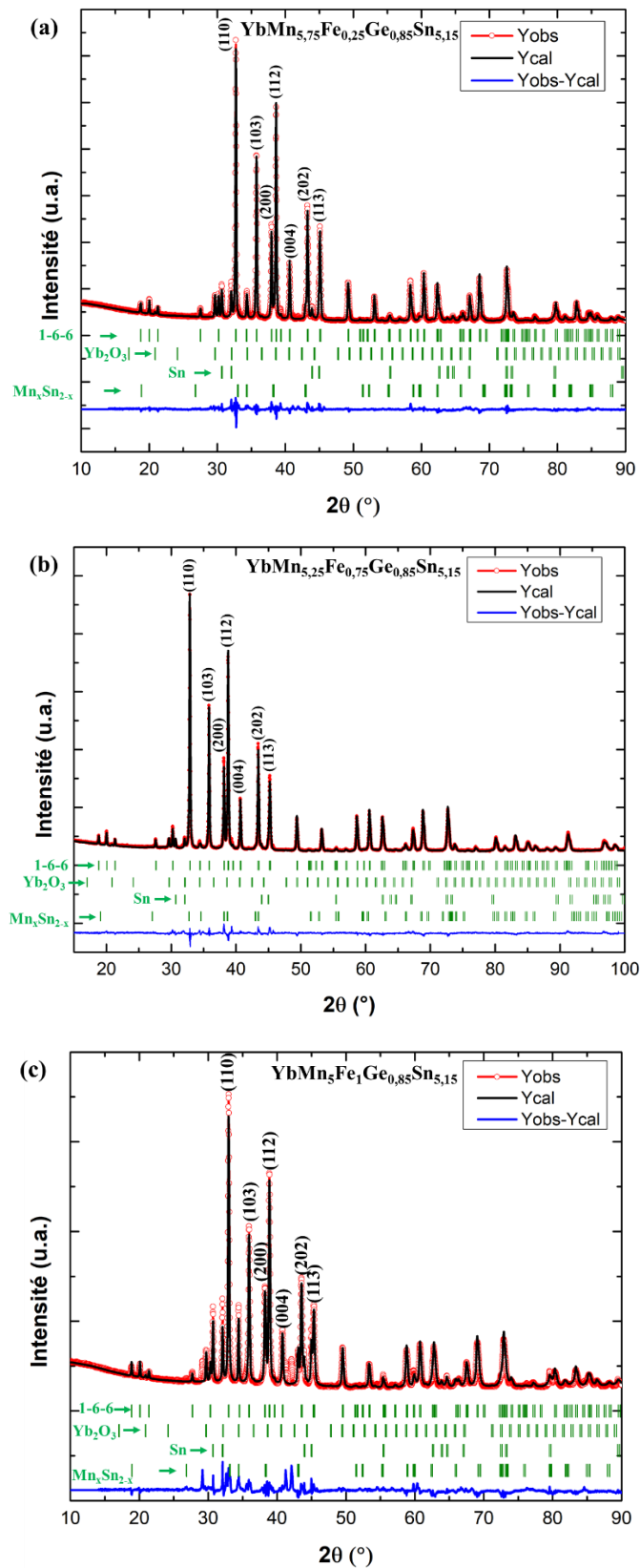


Figure IV.1 : Diffractogrammes de rayons X des composés (a) $\text{YbMn}_{5,75}\text{Fe}_{0,25}\text{Ge}_{0,85}\text{Sn}_{5,15}$, (b) $\text{YbMn}_{5,25}\text{Fe}_{0,75}\text{Ge}_{0,85}\text{Sn}_{5,15}$ synthétisé en creuset scellé de molybdène et (c) $\text{YbMn}_5\text{Fe}_1\text{Ge}_{0,85}\text{Sn}_{5,15}$.

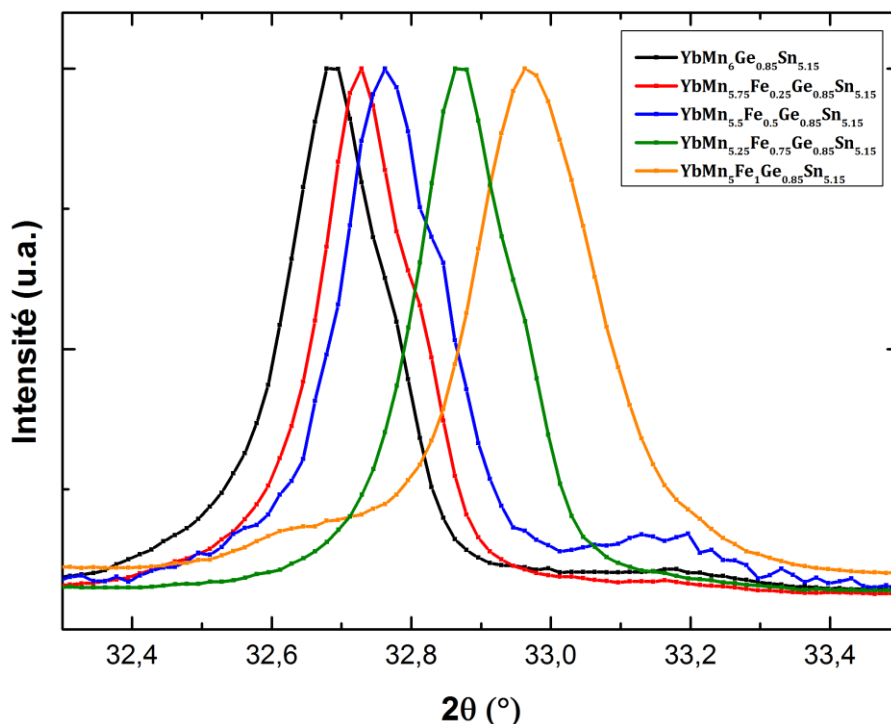


Figure IV.2 : Diffractogrammes de rayons X pour une région angulaire proche de la raie la plus intense (110). Le déplacement des pics vers les grands angles est dû à la contraction de la maille lors de la substitution du manganèse par le fer ($r_{Fe} = 1,26 \text{ \AA}$ vs. $r_{Mn} = 1,40 \text{ \AA}$)

Tableau IV.1 : Caractéristiques cristallographiques des composés $YbMn_{6-y}Fe_yGe_{0,85}Sn_{5,15}$ pour $0,00 \leq y \leq 1,00$.

y	a (Å)	c (Å)	c/a	V (Å ³)	x_{Sn} (réel)	z_{Mn}	z_{Ge}	occupation	R_n ; R_{wp} ; R_{exp} (%)
0	5,484(1)	8,887(1)	1,620	231,49(1)	5,02(2)	0,259(1)	0,163(1)	Ge : 0,041(1) Sn : 0,042(1)	12,50 ; 5,81 ; 1,37
0,25	5,474(1)	8,882(1)	1,622	230,56(1)	4,97(2)	0,258(1)	0,164(1)	Ge : 0,043(1) Sn : 0,040(1)	4,81 ; 4,02 ; 1,04
0,5	5,466(1)	8,880(1)	1,624	229,82(1)	4,96(2)	0,259(1)	0,163(1)	Ge : 0,044(1) Sn : 0,040(1)	10,20 ; 8,31 ; 5,92
0,75	5,451(1)	8,864(1)	1,626	228,14(1)	5,13(3)	0,258(1)	0,164(1)	Ge : 0,036(1) Sn : 0,047(1)	12,40 ; 6,57 ; 1,03
1	5,441(1)	8,858(1)	1,627	227,17(1)	5,07(3)	0,260(1)	0,164(1)	Ge : 0,039(1) Sn : 0,045(1)	12,00 ; 6,76 ; 1,01
0,75 creuset	5,451(1)	8,874(1)	1,627	228,39(1)	5,05(2)	0,259(1)	0,164(1)	Ge : 0,040(1) Sn : 0,044(1)	5,98 ; 3,19 ; 1,17

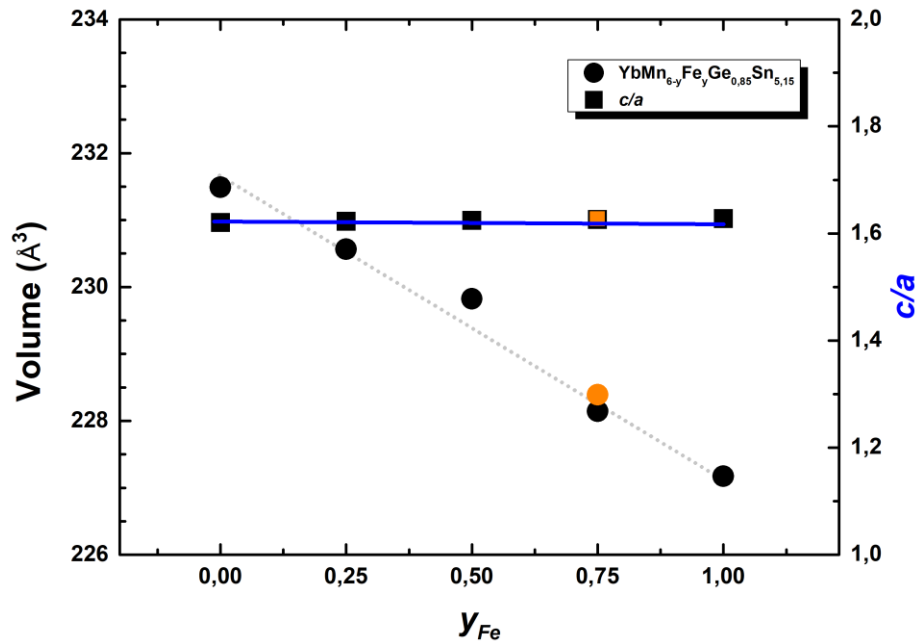


Figure IV.3 : Evolution du volume de maille (droite en pointillés) et du rapport c/a (en bleu) en fonction de la teneur en fer au sein du système $\text{YbMn}_{6-y}\text{Fe}_y\text{Ge}_{0,85}\text{Sn}_{5,15}$ (en orange) l'échantillon réalisé en creuset).

IV.3. Mesures magnétiques macroscopiques

Les courbes thermomagnétiques enregistrées au refroidissement sous un champ de 0,05 T sont représentées sur la *Figure IV.4*. Elles traduisent l'accroissement de l'antiferromagnétisme du sous-réseau $3d$ (= Mn/Fe) ainsi que la disparition du magnétisme de l'ytterbium lorsque la teneur en fer augmente.

Le composé non substitué ($y = 0,00$) se comporte conformément aux résultats des études précédentes [5]. Le sous-réseau de manganèse s'ordonne un peu au-dessus de l'ambiante (*Tableau IV.2*). Le maximum vers $T_{\text{Yb}} \approx 77$ K sur la courbe $M(T)$ correspond à la mise en ordre du sous-réseau d'ytterbium. Le matériau est donc ferrimagnétique dans son état fondamental.

Dans le composé $y = 0,25$, le sous-réseau $3d$ (= Mn/Fe) s'ordonne lui aussi ferromagnétiquement un peu au-dessus de l'ambiante mais évolue vers un état de plus faible aimantation en-dessous de $T_{\text{AF}} \approx 150$ K. La remontée de l'aimantation en dessous de $T_{\text{Yb}} = 59$ K est associée à l'établissement d'un arrangement ferrimagnétique suite à la mise en ordre du sous-réseau d'ytterbium.

Dans le composé $y = 0,50$, le domaine ferromagnétique est encore moins étendu ($T_C = 302 \text{ K}$, $T_{AF} = 282 \text{ K}$) et aucun signe de mise en ordre de l'ytterbium n'est détecté.

L'aimantation des composés $y = 0,75$ et $y = 1,00$ reste faible sur l'ensemble du domaine ordonné, avec deux transitions vers 300 K et 170 K (Figure IV.4) sans signature de mise en ordre de l'ytterbium. Dans le composé $y = 0,75$ obtenu en creuset, plus pur, la première transition s'atténue et la seconde disparaît complètement. Cette dernière est donc très certainement associée à une impureté qui pourrait être Mn_{2-x}Sn dopée au fer [6]. Un agrandissement détaillé sur les hautes températures de la courbe $M(T)$ pour le composé $y = 0,75$ synthétisé en creuset montre la présence d'une faible remontée vers 350 K (Figure IV.5). Cela suggère que la première transition atténuée vers 292 K correspondrait à une autre impureté encore non identifiée et que la transition de Néel serait visible au-delà de 350 K . Les composés $y = 0,75$ et $1,00$ sont donc macroscopiquement antiferromagnétiques ($T_N \gtrsim 350 \text{ K}$), sans ordre magnétique de l'ytterbium. La diffraction des neutrons devrait permettre de déterminer l'arrangement magnétique correspondant.

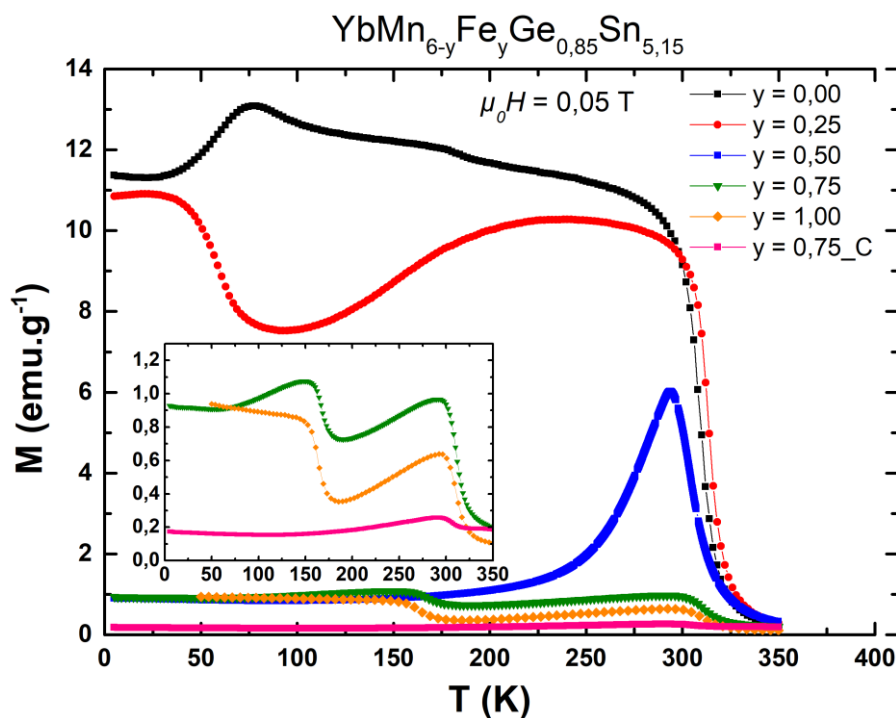


Figure IV.4 : Courbes thermomagnétiques ($\mu_0 H = 0,05 \text{ T}$) du système $\text{YbMn}_{6-y}\text{Fe}_y\text{Ge}_{0,85}\text{Sn}_{5,15}$.

L'insert de la figure représente un agrandissement des courbes thermomagnétiques des composés les plus riches en fer.

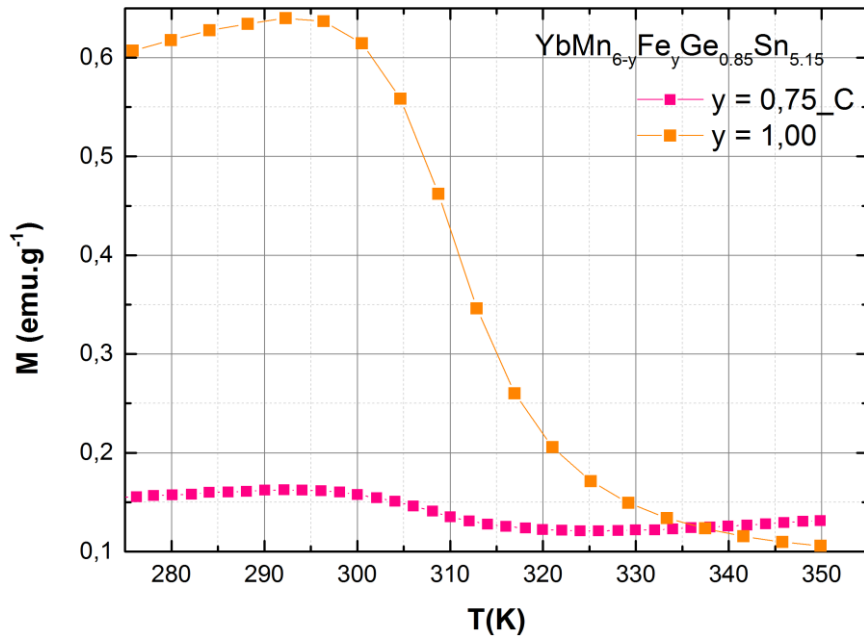


Figure IV.5 : Agrandissement de courbes thermomagnétiques ($\mu_0 H = 0,05 \text{ T}$) du système $\text{YbMn}_{6-y}\text{Fe}_y\text{Ge}_{0,85}\text{Sn}_{5,15}$.

Tableau IV.2 : Propriétés magnétiques du système $\text{YbMn}_{6-y}\text{Fe}_y\text{Ge}_{0,85}\text{Sn}_{5,15}$.

y	T_c (K)	T_{AF} (K)	T_N (K)	T_{Yb} (K)
0,00	310			77
0,25	314	150		59
0,50	302	282		
0,75			≥ 350	
1,00			≥ 350	
0,75_C			≥ 350	

Les isothermes magnétiques enregistrées à $T = 5 \text{ K}$ (Figure IV. 6) corroborent l'analyse précédente. L'aimantation des ferrimagnétiques $y = 0,00$ et $0,25$ saturent en champ faible à une valeur proche de $12 \mu_B/\text{u.f.}$, valeur un peu inférieure aux $\approx 13 \mu_B/\text{u.f.}$ attendus pour le sous-réseau $3d$: dans les composés « 1-6-6 » l'amplitude des moments portés par le fer et le manganèse est en général relativement stable proche de $2,2 \mu_B$ par Mn/Fe. Ceci s'accorde avec un arrangement ferrimagnétique où les moments du manganèse s'alignent antiparallèlement au moment de l'ytterbium réduit par effet Kondo ($m_{Yb} < 1 \mu_B$). L'aimantation légèrement plus élevée de $y = 0,25$ suggère que le moment de l'ytterbium y est plus réduit que dans $y = 0,00$.

La courbe $M(H)$ du composé $y = 0,50$ indique que l'arrangement de faible aimantation est profondément modifié par le champ appliqué et l'alignement ferromagnétique est pratiquement atteint sous 9 T. Les courbes isothermes du composé $y = 0,75$, réalisé en creuset et hors creuset, confirment l'augmentation de l'antiferromagnétisme avec la teneur en fer : l'aimantation à saturation est de plus en plus faible même si la réponse sous champ s'écarte de celle d'un antiferromagnétique colinéaire.

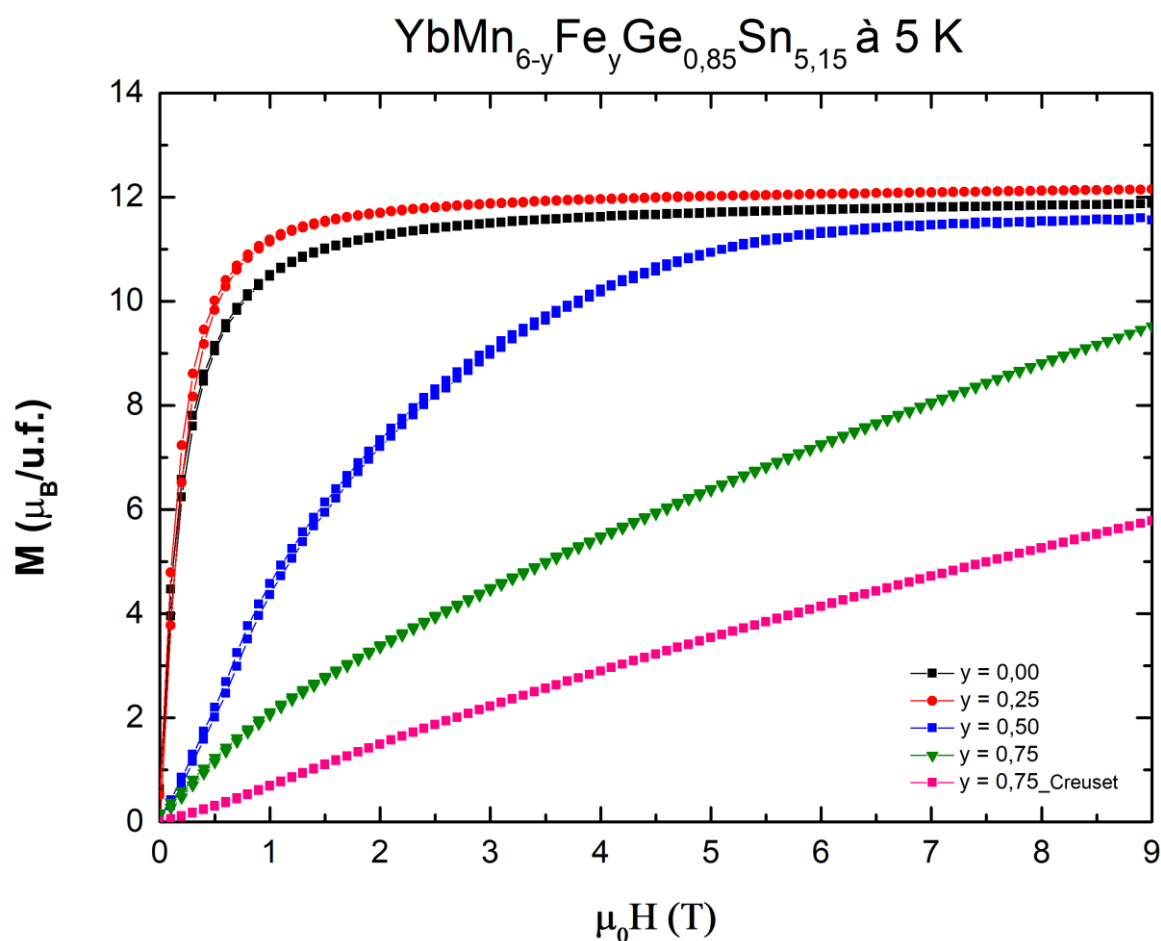


Figure IV. 6 : Courbes d'aimantation isotherme à $T = 5$ K des composés $\text{YbMn}_{6-y}\text{Fe}_y\text{Ge}_{0,85}\text{Sn}_{5,15}$.

IV.4. Diffraction des neutrons sur poudres

Seuls les alliages partiellement substitués en fer ($y = 0,25 ; 0,50 ; 0,75$ et $1,00$) ont été étudiés par diffraction des neutrons à l'aide du diffractomètre D1b de l'Institut Laue Langevin ($\lambda = 2,52 \text{ \AA}$). L'échantillon $y = 0,75$ préparé en creuset de molybdène, obtenu après cette session de mesures, n'a pas pu être examiné à l'aide de cette technique. Un composé non substitué $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{0,85}\text{Sn}_{5,15}$ ($y = 0,00$), au comportement magnétique identique à celui du composé étudié dans le présent travail, a déjà été étudié par diffraction des neutrons [7, 8]. Le sous-réseau de manganèse adopte un arrangement ferromagnétique avec des moments alignés dans le plan, jusqu'à la mise en ordre magnétique de l'ytterbium en dessous de $T_{\text{Yb}} \approx 77 \text{ K}$, laquelle s'accompagne d'une réorientation de spins. Toutefois, il n'a alors pas été possible de détecter de moment magnétique sur l'ytterbium, probablement trop faible ($m_{\text{Yb}} < 0,3 \mu_{\text{B}}$), et la réorientation de spins n'est que partielle puisque même à 2 K , les moments magnétiques s'écartent encore d'un angle $\approx 24^\circ$ de l'axe c .

Des diffractogrammes neutroniques ont donc été collectés pour $y = 0,25 ; 0,50 ; 0,75$ et $1,00$ entre 2 et 300 K . Pour $y = 0,25$ et $1,00$ des diffractogrammes ont en plus été enregistrés dans leur état paramagnétique à 350 et 450 K , respectivement. Dans tous les cas, afin de limiter le nombre de paramètres influençant l'intensité des pics, le taux d'occupation Ge/Sn a été fixé à la valeur issue des affinements des données de diffraction X. En outre, la contribution nucléaire des impuretés a été prise en compte dans les affinements.

IV.4.a. Introduction : les structures de type fan

La « vraie » structure fan (*Figure IV.7.a*) correspond à une répartition en éventail des moments magnétiques et se rencontre généralement lorsqu'un champ magnétique est appliqué dans le plan de la spirale d'un héli-magnétique. Or ce type de structure en éventail a déjà été observé en champ nul, notamment par Hilaire Ihou-Mouko dans la série $\text{ZrMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{Ga}_x$ [9]. Dans les structures fan, la diffraction neutronique révèle la présence simultanée de pics de Bragg ferromagnétiques et des satellites incommensurables du premier et du second ordre.

Dans la série $\text{ZrMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{Ga}_x$ [9, 10], les satellites incommensurables du second ordre ne sont pas observés. Soit parce qu'ils sont trop faibles pour être détectés soit parce qu'ils ne sont

tout simplement pas présents. Dans ce cas précis, et comme cela a été discuté par P. Schobinger-Papamentellos *et al.* [11,12], plusieurs modèles sont alors envisagés. Ces derniers conduisent à une certaine modulation de l'amplitude du moment magnétique contrairement à la vraie structure fan. Dans ces modèles, nous partons de l'hypothèse que les deux composantes appartiennent à la même phase magnétique.

Dans le premier modèle, noté modèle I, on considère que les satellites incommensurables proviennent d'une composante transverse à la composante ferromagnétique (m_F) et qui est modulée en amplitude (m_{sine}) (Eq.IV.1) :

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

où m_A représente l'amplitude de la modulation, R_n est le vecteur position dans la $n^{\text{ème}}$ maille chimique et u , le vecteur unitaire perpendiculaire à m_F et enfin φ , la phase. Ainsi la superposition cohérente de m_F et m_{sine} correspond à un arrangement de type fan avec une enveloppe plane (FAN-P). Celle-ci est plus ou moins ouverte en fonction de l'amplitude relative de m_F et m_{sine} (Figure IV.7.b). L'amplitude maximale du moment magnétique du manganèse, au sein de la structure, est calculé selon $m_{\text{max}} = \sqrt{(m_A^2 + m_F^2)}$ où $m_A = m_{\text{Héli}}\sqrt{2}$ et où l'angle de l'éventail est défini comme $\alpha = 2\tan^{-1}(m_A/m_F)$ [10]. Les moments magnétiques oscillent d'un plan kagomé à l'autre pour former une structure en éventail. Les plans kagomé étant ferromagnétiques, c'est l'aimantation des plans qui forment un éventail.

Dans le second modèle, noté modèle II, on fait l'hypothèse que les satellites incommensurables ont pour origine une composante hélimagnétique planaire, noté $m_{\text{héli}}$, donnée par l'équation (Eq.IV.2) :

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

où u et v représentent des vecteurs unitaires orthogonaux du plan de base. Dans le cas où $m_{\text{héli}}$ est inférieur à m_F (m_{AF}), cela conduit à une structure fan avec une enveloppe elliptique, noté FAN-E (Figure IV.7.c). Dans le cas inverse où $m_{\text{héli}}$ est supérieur à m_F (m_{AF}), cela conduit à un arrangement en spirale elliptique distordue, noté DS (Figure IV.7.d). En revanche dans les deux cas, l'amplitude du moment magnétique est comprise entre $|m_F - m_{\text{héli}}|$ et $|m_F + m_{\text{héli}}|$.

Enfin, lorsque les diffractogrammes neutroniques sont caractérisés par la présence simultanée de pics antiferromagnétiques et incommensurables, la superposition cohérente de ces deux composantes conduit cette fois-ci à des structures de type antifan (Figure IV.7.e) où

la direction d'oscillation des moments magnétiques s'inverse au travers de la tranche où se situe la terre rare. Pour plus de détails, le lecteur est invité à se référer aux références [9, 10, 13].

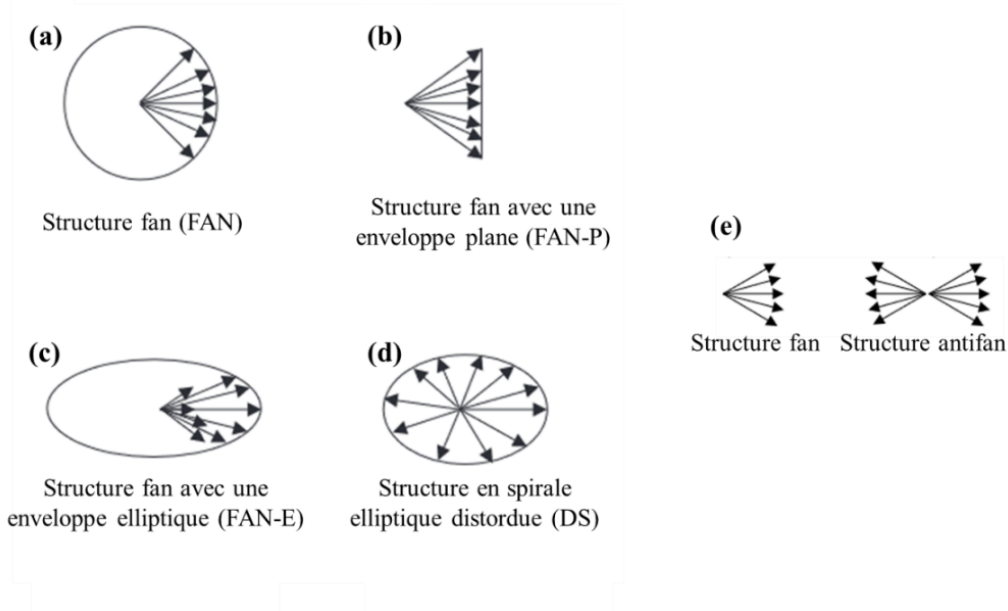


Figure IV.7: Descriptif des arrangements magnétiques de type fan (antifan) d'après les références [13, 10].

IV.4.b. Le composé $\text{YbMn}_{5,75}\text{Fe}_{0,25}\text{Ge}_{0,85}\text{Sn}_{5,15}$

Pour l'alliage $y = 0,25$, des diffractogrammes neutroniques ont été enregistrés à 350 K, 240 K, 90 K et 2 K (Figure IV.8).

Les données collectées à 350 K dans l'état paramagnétique permettent notamment d'extraire la teneur en Mn/Fe en raison de la différence marquée de leur longueur de diffusion : $b_{\text{Mn}} = -3,73$ fm et $b_{\text{Fe}} = 9,45$ fm. L'affinement conduit à $y = 0,30(2)$, valeur proche de la composition nominale $y = 0,25$. Les affinements menés à plus basse température confirment ce résultat.

A $T = 240$ K, le diagramme de diffraction est caractéristique d'un arrangement ferromagnétique en accord avec le comportement magnétique macroscopique : toutes les raies peuvent être indexées dans la maille nucléaire. L'intensité magnétique non nulle des raies (001) indique que les moments du manganèse s'écartent significativement de l'axe c. Les meilleurs

affinements conduisent à placer les moments dans le plan hexagonal ($m_{Mn} = 1,48(5) \mu_B$), comme c'est toujours le cas dans les composés RMn_6Sn_6 lorsque seul le sous-réseau de manganèse est ordonné [14, 15, 16, 17].

Le diffractogramme enregistré à 90 K – dans l'intervalle de température de plus faible aimantation – a une allure plus singulière. Il présente des raies incommensurables $\mathbf{k} = (0, 0, q_z \approx 0,09)$ significativement élargies et les premiers affinements montrent qu'il reste de l'intensité magnétique sous les pics d'origine nucléaire. Il coexiste donc une composante ferromagnétique et une composante incommensurable. La diffraction ne permet pas de savoir si ces deux composantes appartiennent à deux phases magnétiques distinctes ou forment une seule phase magnétique. Toutefois, de tels diagrammes de diffraction neutronique ont déjà été observés par H. Ihou-Mouko dans $ZrMn_6Sn_{6-x}Ga_x$ et analysés comme résultant d'une seule phase magnétique [9, 10, 13]. Les affinements ont donc été réalisés en supposant l'existence d'une seule phase magnétique et ou la superposition cohérente de deux composantes dans le plan ($m_{ferro} = 1,14(7) \mu_B$ et $m_{incom} = 1,97(4) \mu_B$, (Tableau IV.3)) conduit à des structures de type fan précédemment décrites et représentées en Figure IV.7. Ici, les moments magnétiques du manganèse oscillent d'un plan kagomé à l'autre autour de la direction de ferromagnétisme. Les raies $\mathbf{k} = (0, 0, q_z \approx 0,09)$ élargies révèlent un degré d'ordre à longue distance inférieur de la composante incommensurable. En comparant les deux modèles dans ce composé, deux possibilités s'offrent à nous. La première, en considérant le premier modèle (modèle I), conduit à une structure de type FAN-P avec un angle d'éventail d'environ 136 degrés et une amplitude maximale du moment magnétique du manganèse de $m_{max} = 3,01 \mu_B$ (Tableau IV.4). En considérant cette fois-ci le second modèle, la structure adopte alors à un arrangement en spirale elliptique distordue (DS) étant donné que $m_{héli} > m_F$. Les deux modèles conduisent à des moments de manganèse assez proches en amplitude ce qui ne nous permet pas de conclure sur la nature exacte de ces structures en éventail.

A $T = 2$ K, le diagramme de diffraction est semblable à celui des composés $YbMn_6Ge_{6-x}Sn_x$ ferrimagnétiques. Toutes les raies peuvent être indexées dans la maille nucléaire mais la contribution magnétique sous les raies (00l) est désormais nulle. Les moments sont suivant l'axe c. Le moment du manganèse vaut $m_{Mn} = 2,21(3) \mu_B$ et se couple antiparallèlement à un moment très réduit sur l'ytterbium $m_{Yb} = 0,28(8) \mu_B$.

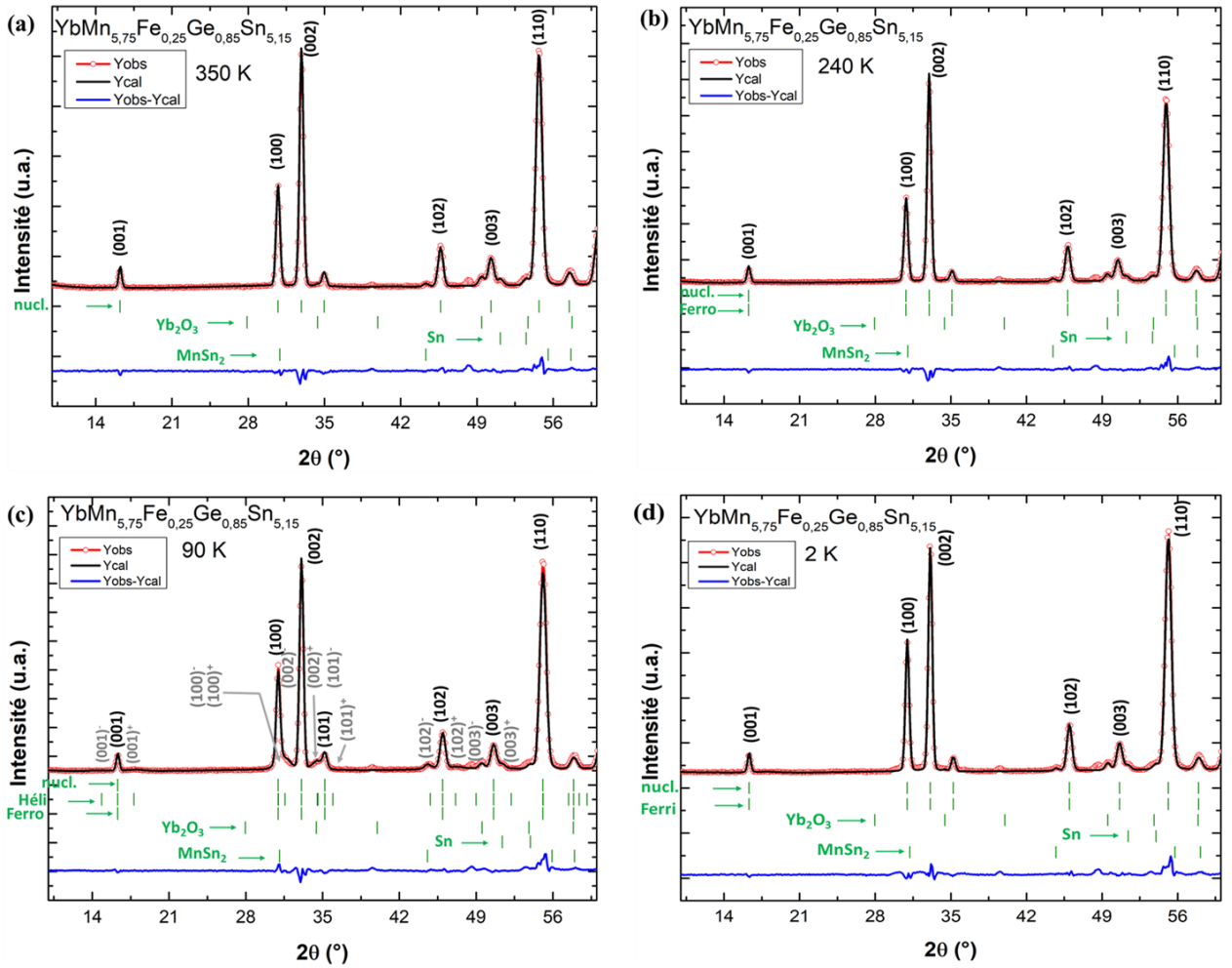


Figure IV.8 : Affinements de diffractogrammes neutroniques ($\lambda = 2,52 \text{ \AA}$) à (a) 350 K, (b) 240K, (c) 90K et (d) 2K du composé $\text{YbMn}_{5,75}\text{Fe}_{0,25}\text{Ge}_{0,85}\text{Sn}_{5,15}$.

Tableau IV.3 : Résultats des affinements neutroniques à 2 K, 90K, 240K et 350K du composé $\text{YbMn}_{5,75}\text{Fe}_{0,25}\text{Ge}_{0,85}\text{Sn}_{5,15}$.

y	0,25			
T (K)	350	240	90	2
a (\AA)	5,479(1)	5,458(1)	5,442(1)	5,439(1)
c (\AA)	8,884(1)	8,856(1)	8,834(1)	8,830(1)
ZMn/Fe	0,261(1)	0,260(1)	0,263(1)	0,261(1)
ZGe/Sn (2e)	0,164(1)	0,165(1)	0,166(1)	0,166(1)
$m_{\text{Mn}}(\text{F/AF})$ (μB)		1,48(5)	1,13(6)	2,21(2)
$m_{\text{Mn}}(\text{héli})$ (μB)			1,97(3)	
m_{Yb} (μB)	-	-	-	0,28(8)
q_z (u.r.r.)			0,088(1)	
Phase ($^\circ$)			2(3)	
$R_n ; R_m ; R_{\text{héli}}$ (%)	5,79	5,88 ; 12,80	7,36 ; 8,95 ; 16,8	8,31 ; 6,83
$R_{\text{wp}} ; R_{\text{exp}}$ (%)	4,34 ; 0,33	4,49 ; 0,33	4,96 ; 0,24	5,35 ; 0,33

Tableau IV.4 : Paramètres principaux des possibles structures magnétiques (modèle I ou modèle II) du composé $\text{YbMn}_{5,75}\text{Fe}_{0,25}\text{Ge}_{0,85}\text{Sn}_{5,15}$ à 90 K. L'angle α de l'éventail et l'amplitude maximale du moment magnétique du manganèse (m_{max}) sont donnés pour le modèle I. Les valeurs (minimale (m_{min}) et maximale (m_{max})) calculées du moment du manganèse sont indiquées pour le modèle II.

y		0,25
T (K)		90
Modèle I	Type	FAN-P
	α (°)	136
	m_{max} (μ_{B})	3,01
Modèle II	Type	DS
	m_{min} (μ_{B})	0,84
	m_{max} (μ_{B})	3,10

IV.4.c. Le composé $\text{YbMn}_{5,50}\text{Fe}_{0,50}\text{Ge}_{0,85}\text{Sn}_{5,15}$

Pour le composé $y = 0,50$, des diffractogrammes ont été enregistrés à 295 et 2 K (*Figure IV.9*). Celui enregistré au voisinage de l'ambiante confirme que ce composé est alors ferromagnétique. Les moments du manganèse sont dans le plan et leur amplitude est encore faible $m_{\text{Mn}} = 0,87(7) \mu_{\text{B}}$. Le diagramme de diffraction à 2 K comprend des pics incommensurables qui peuvent être indexés par le vecteur de propagation $\mathbf{k} = (0, 0, q_z \approx 0,22)$. Ces pics recèlent la totalité de l'intensité magnétique et sont un peu plus larges que les pics d'origine nucléaire (pic (001) : $H_{\text{w}}(\text{nucl.}) = 0,327278$; $H_{\text{w}}(\text{inc.}) = 0,895122$), mais beaucoup moins élargis que les pics incommensurables de $y = 0,25$ à 90 K (pic (001) : $H_{\text{w}}(\text{inc.}) = 1,474095$). Les affinements (*Tableau IV.5*) conduisent à une structure héliomagnétique planaire (*Figure IV.10*) semblable à celle déjà observée dans les ternaires RMn_6Sn_6 ($R = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Lu}, \text{Zr}$ ou Hf) [18, 19]. L'amplitude du moment magnétique s'affine à $m_{\text{Mn}} = 2,13(3) \mu_{\text{B}}$. La teneur en fer extraite des affinements à 2 K, $y = 0,51(2)$, est très proche de la composition nominale.

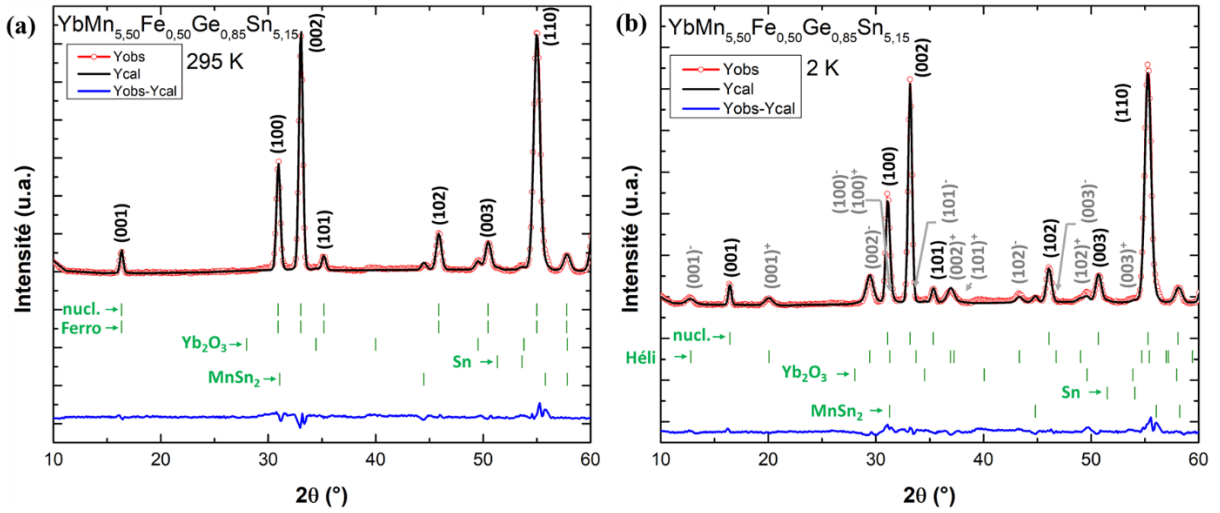


Figure IV.9 : Affinements de diffractogrammes neutroniques ($\lambda = 2,52 \text{ \AA}$) à (a) 295 K et (b) 2 K du composé $\text{YbMn}_{5,50}\text{Fe}_{0,50}\text{Ge}_{0,85}\text{Sn}_{5,15}$.

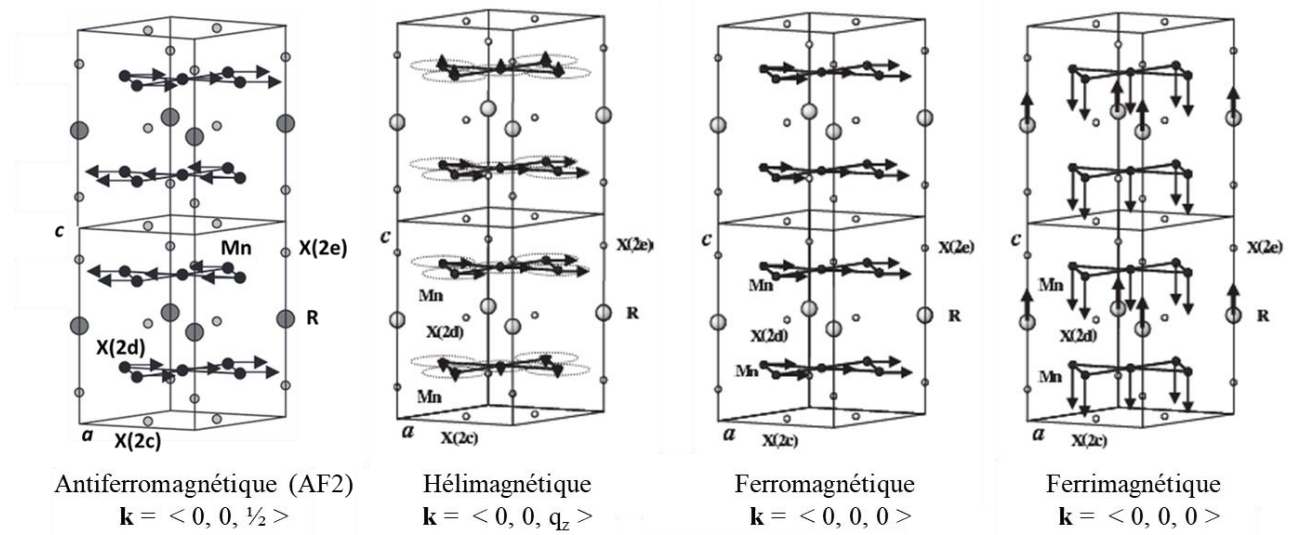
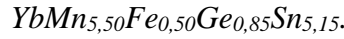


Figure IV.10 : Structures cristallines et magnétiques présentes dans $\text{YbMn}_{6-y}\text{Fe}_y\text{Ge}_{0,85}\text{Sn}_{5,15}$ et leur vecteur de propagation respectif d'après la référence [10].

Tableau IV.5 : Résultats des affinements neutroniques à 295 K et 2K du composé



y	0,5	
T (K)	294	2
a (Å)	5,459(1)	5,434(1)
c (Å)	8,867(1)	8,834(1)
Z _{Mn/Fe}	0,261(1)	0,263(1)
Z _{Ge/Sn} (2e)	0,163(1)	0,164(1)
m _{Mn(F/AF)} (μ _B)	0,87(6)	
m _{Mn(héli)} (μ _B)		2,13(3)
q _z (u.r.r.)		0,220(1)
Phase (°)		31(1)
R _n ; R _m ; R _{héli} (%)	4,94 ; 33,90	7,45 ; 22,30
R _{wp} ; R _{exp} (%)	3,06 ; 0,22	3,56 ; 0,25

IV.4.d. Les composés $\text{YbMn}_{5,25}\text{Fe}_{0,75}\text{Ge}_{0,85}\text{Sn}_{5,15}$ et $\text{YbMn}_{5,00}\text{Fe}_{1,00}\text{Ge}_{0,85}\text{Sn}_{5,15}$

Les composés avec $y = 0,75$ et $y = 1,00$ présentent des évolutions thermiques comparables. Pour le composé $y = 1,00$, l'affinement du diagramme de diffraction enregistré à 450 K dans le domaine paramagnétique conduit à nouveau à une teneur en fer, $y = 1,01(2)$, proche de celle de la composition nominale. Les affinements menés à plus basse température conduisent au même résultat aux barres d'erreurs près. Pour le composé $y = 0,75$, les affinements indiquent une teneur en fer ($y = 0,84(2)$ à 290 K) légèrement supérieure à la composition nominale.

Pour ces deux composés, les diffractogrammes enregistrés pour des températures intermédiaires ($T = 290$ K pour $y = 0,75$; $T = 325$ K et 290 K pour $y = 1,00$) (*Figure IV.11* pour $y = 1$) recèlent, en plus des pics d'origine nucléaire, un ensemble de satellites magnétiques qui s'indexent avec le vecteur de propagation $\mathbf{k} = (0, 0, 1/2)$: la périodicité magnétique est le double de la périodicité chimique suivant l'axe c. La structure magnétique est de type AF2 (*Figure IV.10*) avec les moments du manganèse dans le plan hexagonal, comme celle observée à haute température dans les composés RMn_6Sn_6 (R= Y, Lu, Zr et Hf) [18, 19]. Les plans kagomé ferromagnétiques de manganèse sont couplés ferromagnétiquement au travers de la tranche T-

Sn(2e)-Sn(2c)-Sn(2e)-T et antiferromagnétiquement dans la tranche T-[Yb-X(2d)]-T (T = Mn/Fe ; X = Ge/Sn).

Les diagrammes de diffraction enregistrés à plus basse température (T = 190, 150, 50 et 2 K pour y = 0,75 ; T = 125 K et 2 K pour y = 1,00) comprennent tous, en plus des raies d'origine nucléaire, deux ensembles de satellites magnétiques : l'un commensurable $\mathbf{k} = (0, 0, 1/2)$, l'autre incommensurable $\mathbf{k}' = (0, 0, q_z \approx 0,3-0,4)$. Encore une fois, dans l'hypothèse que ces deux composantes appartiennent à une seule phase magnétique, la superposition cohérente de ces deux composantes correspond à une structure appelée *antifan* (Figure IV.7) où la direction d'oscillation des moments du manganèse change de 180° au travers de la tranche T-[Yb-X(2d)]-T. Comme dans le cas du composé y = 0,25 à T = 90 K (type fan), les raies incommensurables sont significativement plus larges que les raies commensurables et nucléaires ((pic (100) : H_w (nucl.) = 0,406609 ; H_w (inc.) = 1,38536)). On remarque, qu'au refroidissement, l'intensité de la composante commensurable $\mathbf{k} = (0, 0, 1/2)$ se réduit significativement mais ne disparaît pas. L'évolution thermique des moments magnétiques affinés suggère qu'une partie de l'intensité magnétique serait « perdue » en raison de l'absence d'ordre à longue distance ; on note par exemple la diminution de m_{incom} entre 50 K et 2 K pour y = 0,75 (Tableau IV.6). La composante q_z du vecteur de propagation est plus grande pour y = 1,00 que pour y = 0,75 et, dans les deux cas (y = 0,75 et 1,00), elle tend à diminuer avec la température (Tableau IV.6 et Tableau IV.7).

Tableau IV.6 : Résultats des affinements neutroniques à 290 K, 190 K, 150 K, 50 K et 2 K du système $\text{YbMn}_{5,25}\text{Fe}_{0,75}\text{Ge}_{0,85}\text{Sn}_{5,15}$.

y	0,75				
T (K)	290	190	150	50	2
a (Å)	5,438(1)	5,424(1)	5,421(1)	5,416(1)	5,415(1)
c (Å)	8,846(1)	8,822(1)	8,820(1)	8,813(1)	8,813(1)
Z _{Mn/Fe}	0,268(1)	0,270(1)	0,265(1)	0,263(1)	0,263(1)
Z _{Ge/Sn} (2e)	0,168(1)	0,165(1)	0,166(1)	0,166(1)	0,166(1)
m _{Mn(F/AF)} (μ _B)	1,08(1)	0,86(1)	0,66(1)	0,28(1)	0,28(1)
m _{Mn(héli)} (μ _B)		1,34(4)	1,76(4)	1,94(2)	1,49(3)
q _z (u.r.r.)		0,370(2)	0,378(1)	0,339(1)	0,319(1)
Phase (°)		24(6)	32(2)	47(1)	47(2)
R _n ; R _m ; R _{héli} (%)	7,24 ; 18,20	7,01 ; 9,41 ; 33,00	6,64 ; 11,20 ; 27,40	4,58 ; 20,40 ; 17,60	6,85 ; 6,90 ; 30,70
R _{wp} ; R _{exp} (%)	5,15 ; 0,26	3,92 ; 0,19	3,95 ; 0,20	3,10 ; 0,18	4,05 ; 0,16

Tableau IV.7 : Résultats des affinements neutroniques à 450 K, 325 K, 290 K, 125 K et 2 K du système $\text{YbMn}_{5,00}\text{Fe}_{1,00}\text{Ge}_{0,85}\text{Sn}_{5,15}$.

y	1,00				
T (K)	450	325	290	125	2
a (Å)	5,465(1)	5,441(1)	5,434(1)	5,418(1)	5,414(1)
c (Å)	8,886(01)	8,855(1)	8,844(1)	8,822(1)	8,819(1)
Z _{Mn/Fe}	0,261(1)	0,263(1)	0,263(1)	0,264(1)	0,262(1)
Z _{Ge/Sn} (2e)	0,164(1)	0,165(1)	0,166(1)	0,164(1)	0,164(1)
m _{Mn(F/AF)} (μ _B)		1,18(1)	1,42(1)	0,95(1)	0,19(1)
m _{Mn(héli)} (μ _B)				1,60(1)	1,50(1)
q _z (u.r.r.)				0,420(1)	0,360(1)
Phase (°)				66(1)	46(1)
R _n ; R _m ; R _{héli} (%)	4,24	3,15 ; 4,06	4,25 ; 4,61	4,10 ; 5,26 ; 4,41	5,46 ; 16,60 ; 9,07
R _{wp} ; R _{exp} (%)	3,41 ; 0,36	3,66 ; 0,27	5,02 ; 0,33	6,69 ; 0,29	5,48 ; 0,26

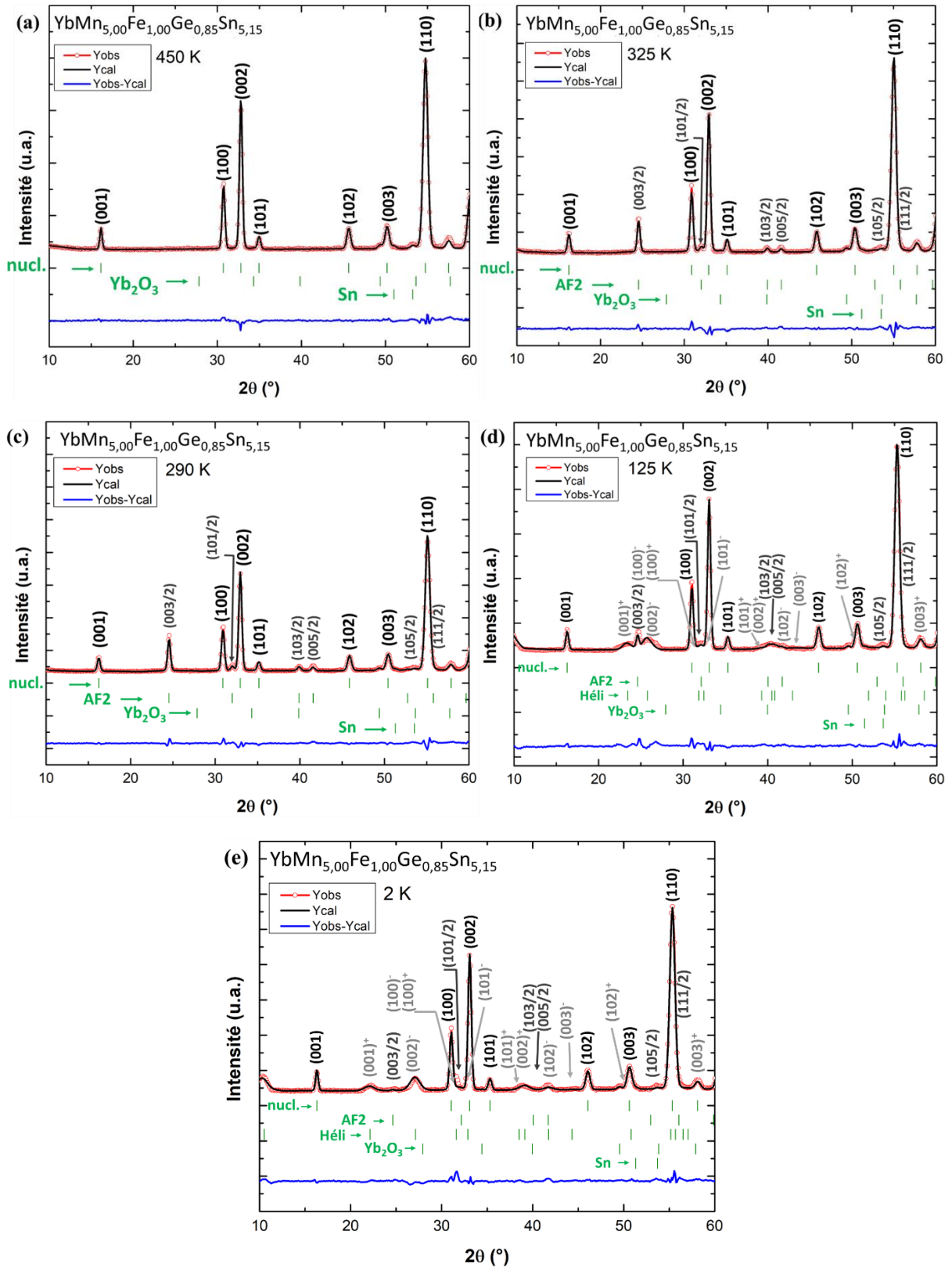


Figure IV.11 : Affinements de diffractogrammes neutroniques ($\lambda = 2,52 \text{ \AA}$) à (a) 450 K, (b) 350 K, (c) 290 K, (d) 125 K et (e) 2K du composé $\text{YbMn}_{5,00}\text{Fe}_{1,00}\text{Ge}_{0,85}\text{Sn}_{5,15}$.

De la même manière, la comparaison des deux modèles dans ces deux composés conduit à deux possibilités. La première, en considérant le premier modèle (modèle I), conduit à une structure de type ANTIFAN-P avec un angle d'éventail qui tend à augmenter avec la température (*Tableau IV.8* et *Tableau IV.9*). Tout comme le composé $y = 0,25$, le second modèle conduit à un arrangement en spirale elliptique distordue (DS) étant donné que dans l'ensemble des composés $m_{\text{héli}} > m_{\text{AF}}$. De même, l'amplitude des moments de manganèse reste proche dans les deux modèles, ce qui ne nous permet pas non plus de conclure sur la nature exacte de ces structures en éventail. On note également que les moments magnétiques du manganèse ont tendance à diminuer avec la température ce qui, d'après Mazet *et al.*^[10], peut s'expliquer par une perte de l'intensité cohérente due à l'augmentation du désordre dans le système de spins.

Tableau IV.8 : Paramètres principaux des possibles structures magnétiques (modèle I ou modèle II) du composé $\text{YbMn}_{5,25}\text{Fe}_{0,75}\text{Ge}_{0,85}\text{Sn}_{5,15}$ à 190 K, 150 K, 50 K et 2 K. L'angle α de l'éventail et l'amplitude maximale du moment magnétique du manganèse m_{max} sont donnés pour le modèle I. Les valeurs (minimale (m_{min}) et maximale (m_{max})) calculées du moment du manganèse sont indiquées pour le modèle II.

y		0,75			
T (K)		190	150	50	2
Modèle I	Type	ANTIFAN-P			
	α (°)	131	150	168	165
	m_{max} (μ_B)	2,08	2,58	2,76	2,13
Modèle II	Type	DS			
	m_{min} (μ_B)	0,48	1,10	1,66	1,21
	m_{max} (μ_B)	2,20	2,42	2,22	1,77

Tableau IV.9 : Paramètres principaux des possibles structures magnétiques (modèle I ou modèle II) du composé $\text{YbMn}_{5,00}\text{Fe}_{1,00}\text{Ge}_{0,85}\text{Sn}_{5,15}$ à 125 K et 2 K. L'angle α de l'éventail et l'amplitude maximale du moment magnétique du manganèse m_{\max} sont donnés pour le modèle I. Les valeurs (minimale (m_{\min}) et maximale (m_{\max})) calculées du moment du manganèse sont indiquées pour le modèle II.

y		1,00	
T (K)		125	2
Modèle I	Type	ANTIFAN-P	
	α (°)	134	170
	m_{\max} (μ_B)	2,45	2,12
Modèle II	Type	DS	
	m_{\min} (μ_B)	0,65	1,31
	m_{\max} (μ_B)	2,55	1,69

La diffraction des neutrons a apporté de nombreuses informations. Elle a permis de vérifier la teneur en fer des composés, toujours proche de la composition nominale. Elle a également révélé que l'ytterbium n'est plus magnétique pour $y > 0,25$. Enfin, elle a confirmé que le dopage au fer promeut l'antiferromagnétisme du sous-réseau 3d lequel évolue du ferromagnétisme à l'antiferromagnétisme colinéaire (AF2) via des structures incommensurables (hélimagnétique, fan et antifan). Les structures de type fan, qui demandent à être confirmées, ont été observées récemment par application d'un champ magnétique sur un monocristal du composé hélimagnétique YMn_6Sn_6 [20, 21].

A partir de ces informations neutroniques et des mesures magnétiques précédemment réalisées, il est possible de tracer le diagramme de phase magnétique du système $\text{YbMn}_{6-y}\text{Fe}_y\text{Ge}_{0,85}\text{Sn}_{5,15}$ (Figure IV.12).

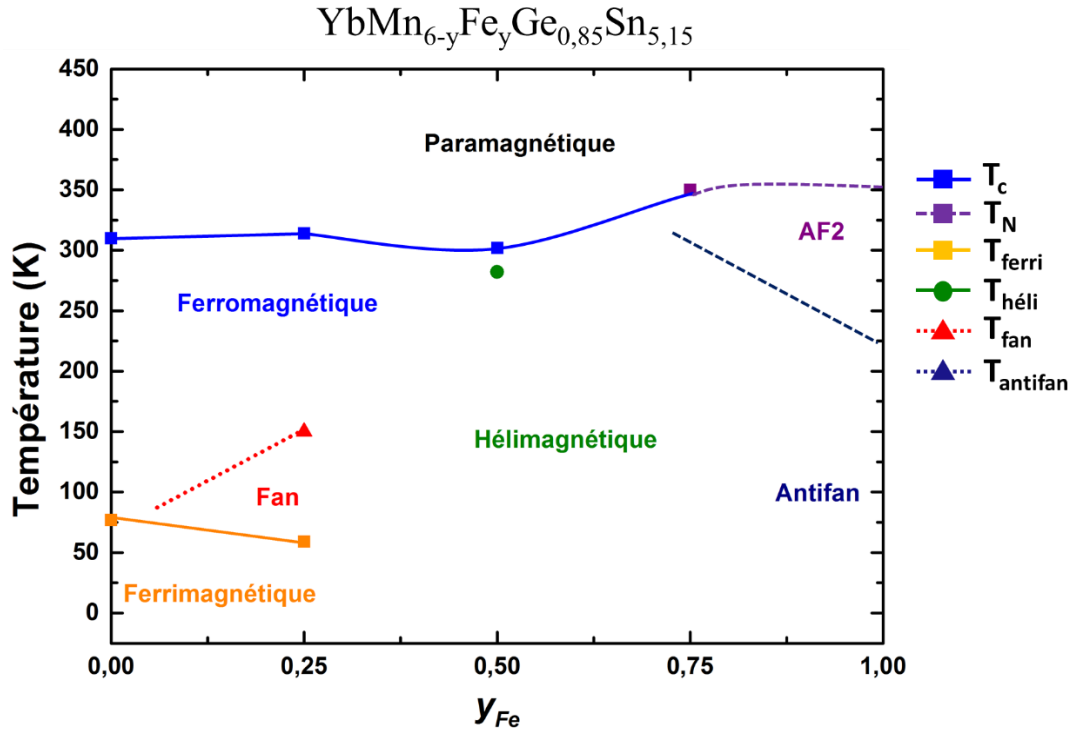


Figure IV.12 : Diagramme de phase magnétique (x, T) de la solution solide $\text{YbMn}_{6-y}\text{Fe}_y\text{Ge}_{0,85}\text{Sn}_{5,15}$ ($0,00 \leq y \leq 1,00$) construit à partir des données neutroniques, magnétiques du présent travail et de celles de la référence [7].

IV.5. Mesures XANES au seuil L_3 de l'ytterbium

Les résultats des sections précédentes ont montré que l'ytterbium cesse de s'ordonner magnétiquement dans $\text{YbMn}_{6-y}\text{Fe}_y\text{Ge}_{0,85}\text{Sn}_{5,15}$ lorsque $y > 0,25$ et que le dopage au fer s'accompagne d'une évolution du magnétisme du sous-réseau $T = \text{Mn/Fe}$ (à l'ambiante : de ferromagnétisme vers l'antiferromagnétisme colinéaire via l'hélimagnétisme), conduisant à une réduction progressive du champ d'échange agissant sur l'ytterbium.

Afin de déterminer l'influence du dopage au fer sur l'état de valence de l'ytterbium, des mesures XANES au seuil L_3 de l'ytterbium ont été réalisées sur la ligne ODE du synchrotron SOLEIL. Elles ont été enregistrées à pression et à température ambiante. Pour rappel, les mesures XANES réalisées avant ce travail de thèse sur $\text{YbMn}_{6-y}\text{Fe}_y\text{Sn}_6$ [22, 31], où l'ytterbium est constamment non magnétique, ont montré que la substitution du manganèse par le fer

s'accompagne d'une réduction de la valence de l'ytterbium de $v \approx 2,6$ à $v \approx 2,4$. Cette évolution, opposée à celle attendue par l'augmentation de la pression chimique due au remplacement du manganèse par le fer, a été associée à des effets électroniques et/ou magnétiques [3].

Les spectres XANES collectées à 300 K sont représentés sur la *Figure IV.13*. Ils sont caractéristiques d'un ytterbium dans un état de valence intermédiaire. On observe un faible transfert du poids spectral de la composante « 2+ » vers la composante « 3+ » lorsque la teneur en fer augmente, signe d'une légère augmentation de la valence de l'ytterbium. Cela est confirmé par les valeurs extraites des ajustements (*Tableau IV.10* et *Figure IV.14*). La valence de l'ytterbium tend à augmenter faiblement avec la teneur en fer de $v = 2,75$ pour $y = 0,00$ jusqu'à $v = 2,79$ pour $y = 1,00$. On note que l'échantillon $y = 0,75$ préparé en creuset présente une valence un peu inférieure à celle de l'échantillon $y = 0,75$ préparé hors creuset, probablement en raison de la concentration en oxyde Yb_2O_3 (Yb trivalent) plus importante dans le second échantillon. Dans $\text{YbMn}_{6-y}\text{Fe}_y\text{Ge}_{0,85}\text{Sn}_{5,15}$, l'évolution de la valence de l'ytterbium avec la teneur en fer est l'inverse de celle observée dans $\text{YbMn}_{6-y}\text{Fe}_y\text{Sn}_6$. Ce qui suggère que dans le germano-stannure, c'est l'effet de la pression chimique croissante qui prédomine. Quoiqu'il en soit, l'augmentation de valence de l'ytterbium avec la teneur en fer dans $\text{YbMn}_{6-y}\text{Fe}_y\text{Ge}_{0,85}\text{Sn}_{5,15}$, a priori propice au magnétisme de l'ytterbium, ne peut être la cause de la disparition de son magnétisme quand $y > 0,25$, laquelle trouve très certainement son origine dans la diminution du champ moléculaire exercé par le sous-réseau $T = \text{Mn/Fe}$.

Tableau IV.10 : Valence de l'ytterbium, à 300 K, dans $\text{YbMn}_{6-y}\text{Fe}_y\text{Ge}_{0,85}\text{Sn}_{5,15}$.

y_{Fe}	$\nu_{\text{Yb}} \pm 0,02$ à 300 K
0,00	2,75
0,25	2,74
0,75	2,78
0,75_creuset	2,76
1,00	2,79

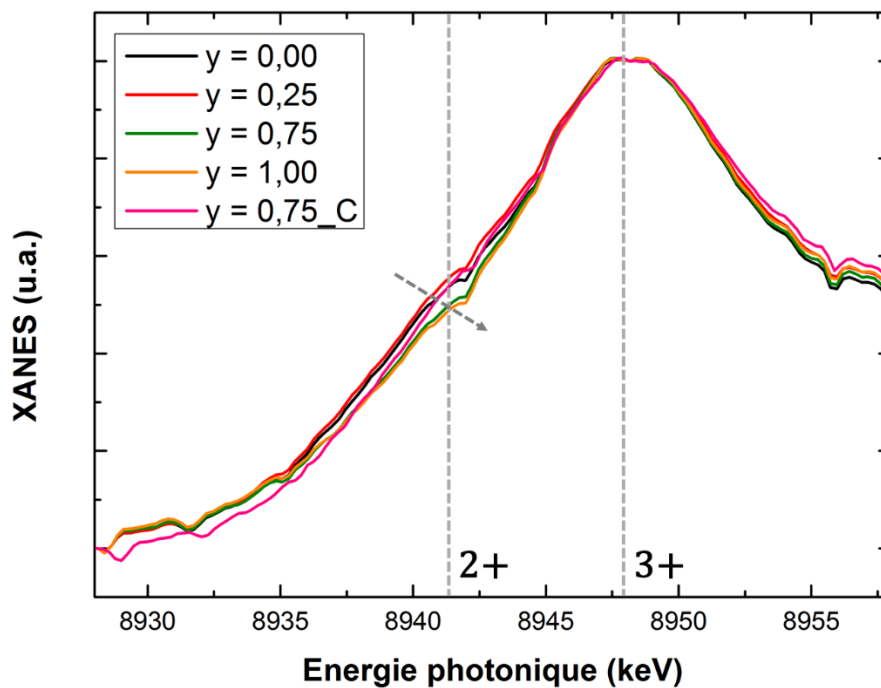


Figure IV.13 : Spectres XANES des composés $\text{YbMn}_{6-y}\text{Fe}_y\text{Ge}_{0,85}\text{Sn}_{5,15}$, enregistrés au seuil L_3 de l'ytterbium, à 300 K. Les spectres sont normalisés au pic de la contribution Yb^{3+} afin d'observer plus facilement l'évolution de l'épaule due à la contribution Yb^{2+} .

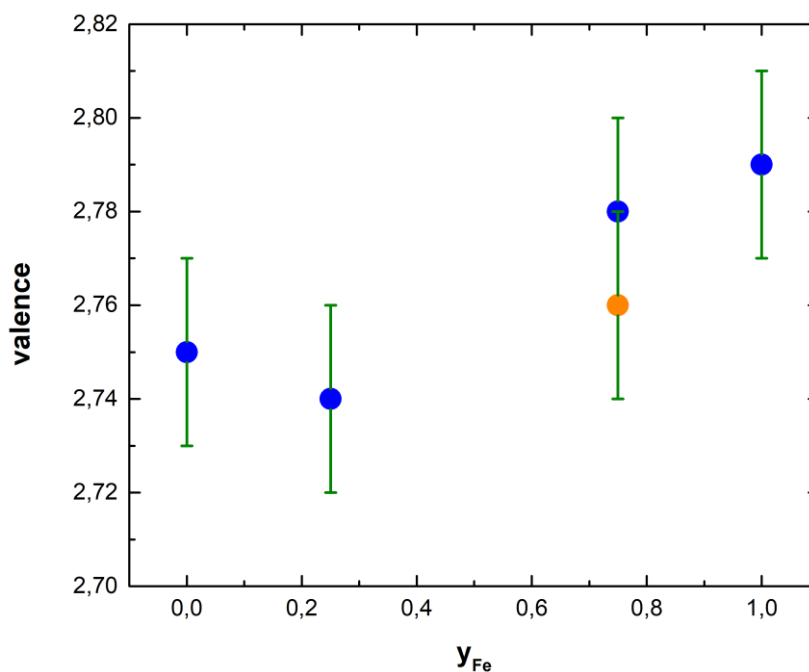


Figure IV.14 : Evolution de la valence de l'ytterbium à 300 K en fonction de la teneur en fer dans $\text{YbMn}_{6-y}\text{Fe}_y\text{Ge}_{0,85}\text{Sn}_{5,15}$ avec une incertitude de 2 %.

IV.6. Mesures de chaleur spécifique

La dépendance en température de la chaleur spécifique (C_p) des cinq alliages étudiés ($y = 0,00 ; 0,25 ; 0,50 ; 0,75$ et $1,00$) a été mesurée entre 2 K et $\approx 130\text{ K}$ en champ nul (*Figure IV.15*), dans le but de déterminer l'évolution du coefficient de Sommerfeld γ avec la teneur en fer. La plupart des transitions magnétiques détectées précédemment par mesures magnétiques et diffraction des neutrons se trouvent en dehors de cet intervalle de température, à l'exception de la transition vers l'état ferrimagnétique, aux alentours de $T_{Yb} \approx 70\text{ K}$, des alliages $y = 0,00$ et $0,25$. Toutefois, comme déjà constaté au chapitre précédent pour les alliages $YbMn_6Ge_{6-x}Sn_x$ proches de l'instabilité magnétique de l'ytterbium, cette transition ne génère aucune anomalie perceptible sur les courbes de $C_p(T)$, très probablement à cause du moment magnétique alors fortement réduit de l'ytterbium ($m_{Yb} < 0,3 \mu_B$).

Les données présentées sous la forme $C_p/T=f(T^2)$ sont représentées sur la *Figure IV.16* pour $T^2 < 400\text{ K}^2$. Le pic à basse température est dû à la transition antiferromagnétique de l'oxyde Yb_2O_3 à $T_N \approx 2,3\text{ K}$ [23]. La régression linéaire, de la forme $C_p/T = \beta T^2 + \gamma$, effectuée sur l'intervalle $50\text{ K}^2 < T^2 < 400\text{ K}^2$, permet d'extraire le coefficient de Sommerfeld γ ainsi que la température de Debye Θ_D , dont les valeurs sont rassemblées dans le *Tableau IV.11*. La température de Debye reste voisine de $\approx 255\text{ K}$ dans l'ensemble de la série $YbMn_{6-y}Fe_yGe_{0,85}Sn_{5,15}$. Par contre, le coefficient γ décroît nettement et continuellement lorsque la teneur en fer augmente (*Figure IV.17*). Ainsi, $\gamma > 100\text{ mJ.mole}^{-1}.\text{K}^{-2}$ tant que $y < 1,00$, ce qui classe les alliages correspondants dans la catégorie des fermions modérément lourds, alors que $\gamma = 89\text{ mJ.mole}^{-1}.\text{K}^{-2}$ pour $y = 1,00$. Ce sont donc à nouveau les alliages les plus proches de l'instabilité magnétique de l'ytterbium – localisée entre $0,25 < y < 0,50$ – qui présentent les masses effectives les plus grandes, bien qu'étant moins trivalents (donc de plus haute température de Kondo (T_K)) que les alliages les plus riches en fer. Ceci s'accorde avec l'existence d'un point critique quantique au niveau de l'instabilité magnétique de l'ytterbium du système $YbMn_{6-y}Fe_yGe_{0,85}Sn_{5,15}$.

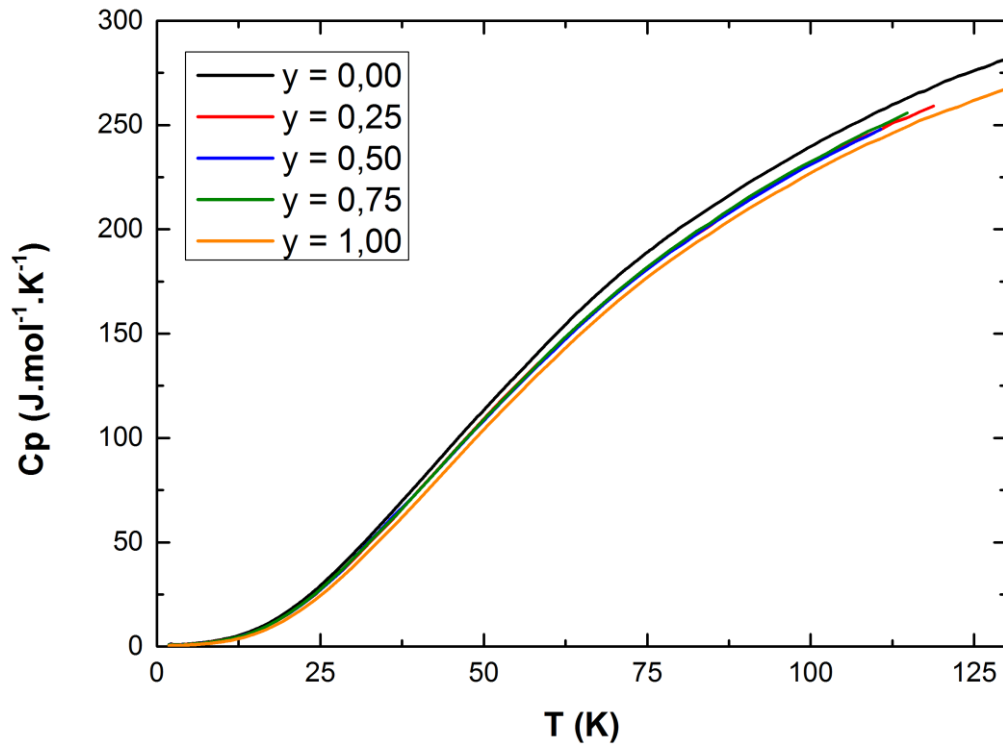


Figure IV.15 : Courbes de chaleur spécifique en fonction de la température dans les composés $YbMn_{6-y}Fe_yGe_{0,85}Sn_{5,15}$.

Tableau IV.11 : Coefficient de Sommerfeld γ et température de Debye Θ_D des alliages $YbMn_{6-y}Fe_yGe_{0,85}Sn_{5,15}$ (avec une erreur de 5%).

Composition y_{Fe}	γ ($mJ.mol^{-1}.K^{-2}$)	Θ_D (K)
0,00	175	248
0,25	150	255
0,50	137	252
0,75	132	251
1,00	89	260

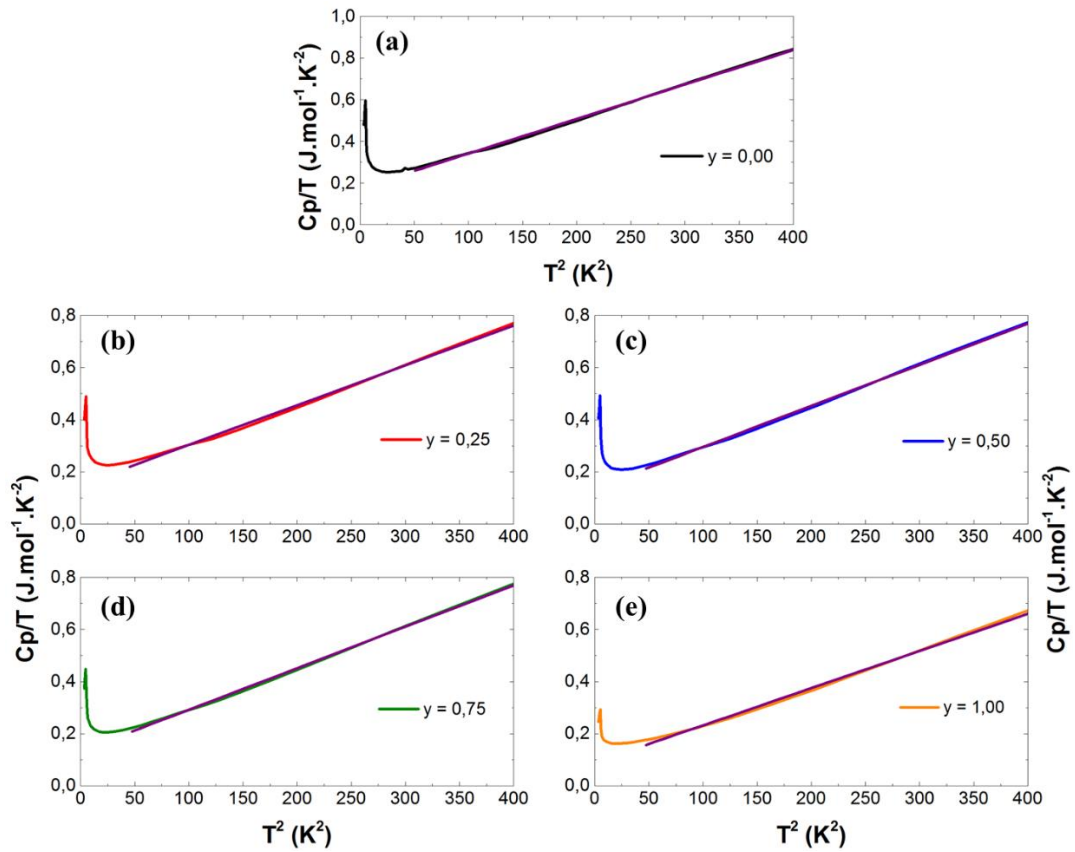


Figure IV.16 : Evolution de $HC/T = f(T^2)$ du système $YbMn_{6-y}Fe_yGe_{0,85}Sn_{5,15}$ pour (a) $y = 0,00$, (b) $y = 0,25$, (c) $y = 0,50$, (d) $y = 0,75$ et (e) $y = 1,00$. Les droites violettes représentent les régressions linéaires réalisées entre $50 K^2 < T^2 < 400 K^2$.

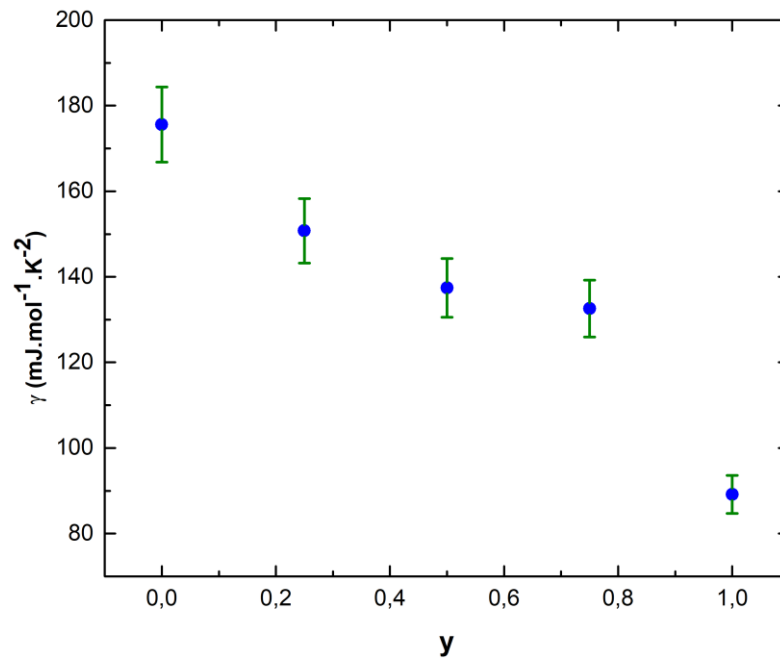


Figure IV.17 : Dépendance en composition (y) du coefficient de Sommerfeld (γ) dans la série $YbMn_{6-y}Fe_yGe_{0,85}Sn_{5,15}$ avec une incertitude de 5 %.

IV.7. Conclusion et perspectives

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'influence du dopage au fer dans le système $\text{YbMn}_{6-y}\text{Fe}_y\text{Ge}_{0,85}\text{Sn}_{5,15}$ ($0,00 \leq y \leq 1,00$) et plus particulièrement à l'influence du champ d'échange généré par le sous-réseau $3d$ sur la valence de l'ytterbium ainsi que sur son magnétisme. Il en ressort que l'augmentation de la pression chimique tend à favoriser l'état trivalent de l'ytterbium sans pour autant favoriser l'état magnétique de celui-ci. Sous l'effet de la substitution du manganèse par le fer, le sous-réseau $3d$ évolue d'un état ferromagnétique, où l'ytterbium est magnétique, vers un état antiferromagnétique, où l'ytterbium perd son magnétisme ($y > 0,25$). Ainsi, il ressort que le magnétisme de l'ytterbium est principalement stabilisé par un sous-réseau $3d$ ferromagnétique.

Dans la zone intermédiaire au ferromagnétisme et à l'antiferromagnétisme, des structures incommensurables sont stabilisés, dont des structures de type fan ou antifan caractérisées par la coexistence d'un vecteur de propagation commensurable et d'un vecteur de propagation incommensurable. Ces résultats méritent d'être précisés – par exemple via des expériences sur monocristaux – tout comme l'ébauche du diagramme de phase magnétique de la solution solide $\text{YbMn}_{6-y}\text{Fe}_y\text{Ge}_{0,85}\text{Sn}_{5,15}$ (*Figure IV.12*).

Enfin, les mesures de chaleur spécifique ont montré que la plupart de ces alliages peuvent être classifiés comme des matériaux à fermions modérément lourds. La diminution de la masse effective concomitante à l'augmentation de la valence de l'ytterbium est inhabituelle puisque, en général, les masses effectives tendent à augmenter avec la valence de l'ytterbium. Cette évolution anormale suggère que l'instabilité magnétique de l'ytterbium dans $\text{YbMn}_{6-y}\text{Fe}_y\text{Ge}_{0,85}\text{Sn}_{5,15}$ est effectivement associée à un point critique quantique au voisinage duquel la masse effective, et donc le coefficient de Sommerfeld, est augmentée.

IV.8. Références bibliographiques

1. Mazet, T. & Malaman, B. Local chemical and magnetic disorder within the HfFe_6Ge_6 -type RFe_6Sn_6 compounds ($\text{R} = \text{Sc}, \text{Tm}, \text{Lu}$ and Zr). *J. Magn. Magn. Mater.* **219**, 33–40 (2000).
2. Cadogan, J. M. & Ryan, D. H. Independent magnetic ordering of the rare-earth (R) and Fe sublattices in the RFe_6Ge_6 and RFe_6Sn_6 series. *J. Alloys Compd.* **326**, 166–173 (2001).
3. Magnette, A. *et al.* Influence of Fe doping on the Yb valence state and the magnetic structures in HoFe_6Sn_6 -type $\text{YbMn}_{6-y}\text{Fe}_y\text{Sn}_6$ alloys ($y \leq 1.00$). *J. Alloys Compd.* **875**, 1–7 (2021).
4. Eichenberger, L. *et al.* Commensurate-incommensurate magnetic phase transition in the new $\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Mn}_6\text{Sn}_6$ compounds. *J. Alloys Compd.* **695**, 286–293 (2017).
5. Mazet, T. *et al.* Composition and temperature dependence of the Yb valence in $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ studied by RIXS. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **92**, 1–8 (2015).
6. Felez, M. R., Monteiro, J. C. B., de Florio, D. Z., Gandra, F. C. G. & Gama, S. Effects of Fe substitution on Mn_2Sn alloy on its structural, magnetic and magnetocaloric properties. *J. Magn. Magn. Mater.* **505**, (2020).
7. Eichenberger, L. Etat de valence de l'ytterbium dans $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ et ses dérivés. Matériaux magnétocaloriques haute température. (Université de Lorraine, 2015).
8. Eichenberger, L., Malterre, D., Malaman, B. & Mazet, T. Yb magnetic instability in $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$. *Phys. Rev. B* **96**, 1–5 (2017).
9. Ihou-Mouko, H. Effets de valence dans les composés base manganèse isotopes de HfFe_6Ge_6 ou ses variantes. Matériaux magnétofrigorants. (Université Henri Poincaré, 2006).
10. Mazet, T., Isnard, O. & Malaman, B. Magnetic structures and (x, T) magnetic phase diagram of $\text{ZrMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{Ga}_x$. *J. Phys. Condens. Matter* **17**, 1547–1560 (2005).
11. Schobinger-Papamantellos, P., André, G., Rodríguez-Carvajal, J., Duong, N. P. & Buschow, K. H. J. Multiple competing interactions and reentrant ferrimagnetism in $\text{Tb}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{Mn}_6\text{Ge}_6$. *J. Magn. Magn. Mater.* **231**, 121–134 (2001).
12. Schobinger-Papamantellos, P., Rodríguez-Carvajal, J., André, G. & Buschow, K. H. J.

- Re-entrant ferrimagnetism in TbMn_6Ge_6 . *J. Magn. Magn. Mater.* **150**, 311–322 (1995).
13. Mazet, T., Ihou-Mouko, H., Marêché, J. F. & Malaman, B. Short-range magnetic order, irreversibility and giant magnetoresistance near the triple points in the (x, T) magnetic phase diagram of $\text{ZrMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{Ga}_x$. *Eur. Phys. J. B* **74**, 487–497 (2010).
 14. Venturini, G., Fruchart, D. & Malaman, B. Incommensurate magnetic structures of RMn_6Sn_6 (R = Sc, Y, Lu) compounds from neutron diffraction study. *J. Alloys Compd.* **236**, 102–110 (1996).
 15. Mazet, T., Venturini, G., Welter, R. & Malaman, B. A magnetic study of $\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_6\text{Sn}_6$ compounds ($0.0 \leq x \leq 0.7$). First example of ferromagnetic HfFe_6Ge_6 -type structure compounds. *J. Alloys Compd.* **264**, 71–75 (1998).
 16. Mazet, T., Welter, R. & Malaman, B. A study of the new HfFeGe -type ZrMnSn and HfMnSn compounds by magnetization and neutron diffraction measurements. *J. Alloys Compd.* **284**, 54–59 (1999).
 17. Mazet, T., Welter, R. & Malaman, B. Study of the new ferromagnetic YbMn_6Sn_6 compound by magnetization and neutron diffraction measurements. *J. Magn. Magn. Mater.* **204**, 11–19 (1999).
 18. Malaman, B., Venturini, G. & Roques, B. NOUVEAUX STANNURES TERNAIRES : MMn_6Sn_6 (M = Sc, Y, Sm, Gd-Tm, Lu) ET ScFe_6Sn_6 . *Mater. Res. Bull.* **23**, 1629–1633 (1988).
 19. Venturini, G., Idrissi, B. C. El & Malaman, B. Magnetic properties of RMn_6Sn_6 (R = Sc, Y, Gd-Tm, Lu) compounds with HfFe_6Ge_6 type structure. *J. Magn. Magn. Mater.* **94**, 35–42 (1991).
 20. Xu, C. Q., Heitmann, T. W., Zhang, H., Xu, X. & Ke, X. Magnetic phase transition, magnetoresistance, and anomalous Hall effect in Ga-substituted YMn_6Sn_6 with a ferromagnetic kagome lattice. *Phys. Rev. B* **104**, 1–8 (2021).
 21. Wang, Q. *et al.* Field-induced topological Hall effect and double-fan spin structure with a c-axis component in the metallic kagome antiferromagnetic compound YMn_6Sn_6 . *Phys. Rev. B* **103**, 1–7 (2021).
 22. Magnette, A. *et al.* Crystal and magnetic properties of $\text{YbMn}_{6-y}\text{Fe}_y\text{Sn}_6$ ($y \leq 1$). *J. Magn. Magn. Mater.* **458**, 19–22 (2018).
 23. Moon, R. M., Koehler, W. C., Child, H. R. & Raubenheimer, L. J. Magnetic structures of Er_2O_3 and Yb_2O_3 . *Phys. Rev.* **176**, 722–731 (1968).

Chapitre V

Recherche exploratoire

Partie I : Les alliages $\text{RMnGe}_{1-x}\text{Si}_x$ ($\text{R} = \text{Ce}, \text{La}$)

V.I.1. Introduction

Une autre famille de composés a suscité notre intérêt lors de ce travail de thèse, il s'agit des alliages $\text{RMnGe}_{1-x}\text{Si}_x$ ($\text{R} = \text{Ce}, \text{La}$). Tout comme l'ytterbium, dans la série $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$, le cérium dans CeNiSi ou CeNiGe [1, 2, 3] est de valence intermédiaire. Ce changement de valence est associé à une forte augmentation du volume de la maille. Ce phénomène a également été observé dans les ternaires CeMnGe et CeMnSi [2, 3]. Cela suggère que ces deux composés pourraient également faire intervenir un cérium de valence intermédiaire, d'autant plus que celui-ci possède une température de mise en ordre élevée [2]. Cependant, dans ce composé, le sous-réseau de manganèse est antiferromagnétique et génère un champ d'échange nul au site du cérium.

La solution solide $\text{CeMnGe}_{1-x}\text{Si}_x$ n'a, quant à elle, pas encore été étudiée. Seuls les deux ternaires CeMnGe et CeMnSi sont connus. Ces deux composés font cependant l'objet de données contradictoires dans la littérature, notamment concernant leurs propriétés magnétiques.

Dans un premier temps, l'objectif sera de préciser les propriétés magnétiques en comparaison avec les données déjà publiées. Dans un second temps, l'étude portera sur les propriétés structurales et magnétiques de la solution solide $\text{CeMnGe}_{1-x}\text{Si}_x$.

La série $\text{LaMnGe}_{1-x}\text{Si}_x$, avec un élément R « normal », devrait servir de témoin pour de futures investigations.

V.I.2. Données bibliographiques

V.I.2.1. Synthèse et cristallographie

V.I.2.1.a. Synthèse

Deux voies de synthèse ont été recensées dans la littérature :

Mathieu Pasturel a synthétisé ses échantillons à l'aide d'un four à arc et/ou un four à induction. Il a ensuite réalisé différents recuits entre 550°C et 800°C pendant une période de 15 à 30 jours de manière à obtenir une meilleure homogénéité des échantillons [2].

Richard Welter, quant à lui, a préalablement effectué une réaction « flash » à 1100 °C avant de fondre ces alliages au four à induction. Il a ensuite recuit les alliages pendant 3 jours à une température de 1000 °C [4]. Pour tenter d'éliminer les impuretés présentes (RMn_2X_2 , R_5X_3 principalement), il a également réalisé des essais en changeant la stœchiométrie initiale des échantillons (essais avec $\text{R}_{1,1}\text{MnX}_{1,1}$). Cela permet, a priori, de se déplacer dans le diagramme de phase pour défavoriser la phase RMn_2X_2 , dont la réponse magnétique perturbe l'étude, au profit de la phase majoritaire RMnX et des impuretés de type R_5X_3 .

V.I.2.1.b. Le type structural CeFeSi

Les deux solutions solides étudiées ici cristallisent dans la structure quadratique type CeFeSi ($P4/nmm$). Celle-ci est constituée de plans carrés (001) de R, X et T_2 , empilés le long de l'axe c selon la séquence : R-R-X- T_2 -X-R-R (où R représente le site de la terre-rare, X celui du métalloïde et T celui du métal de transition).

Dans cette configuration, les atomes de cérium et de silicium occupent tous deux les positions 2c en $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, z_i)$ tandis que ceux du fer occupent la position 2a en $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, 0)$.

A noter, le type structural CeFeSi est une variante d'intercroissance de blocs « BaAl_4 » qui s'empile selon R-X- T_2 -X-R (Figure V.I.1). Deux autres variantes de blocs existent et sont

parents au type structural CeFeSi . Il s'agit des types structuraux ThCr_2Si_2 ($I4/mmm$) et LaMnSi_2 ($Cmcm$), le premier se retrouve notamment dans les ternaires intermétalliques de stœchiométrie RT_2X_2 [5] (l'une des deux principales impuretés rencontrées dans ce travail). Dans le type CeFeSi , les blocs, aussi nommés blocs « W », sont reliés par contacts R-R et ceux du type LaMnSi_2 , également appelés blocs « AIB₂ » par son empilement R-X-X-R, par une bicouche d'atomes X. La Figure V.I.2 représente les polyèdres de chacun des atomes R, T et X ainsi que leurs principaux contacts interatomiques, notés d_i .

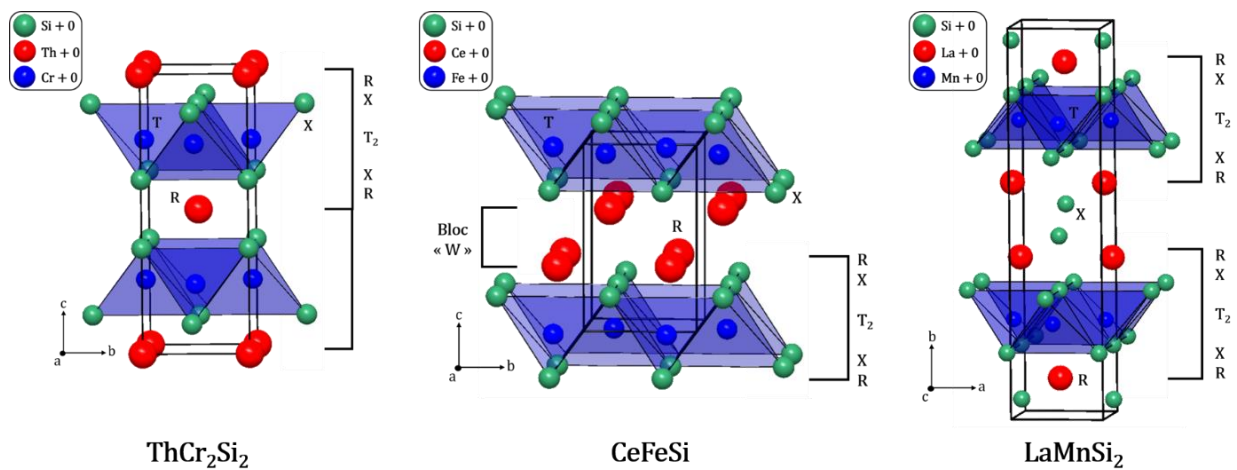


Figure V.I.1 : Schémas des différentes structures types ThCr_2Si_2 , CeFeSi et LaMnSi_2 et leur entité structurale commune : R-X-T₂-X-R d'après la référence [6].

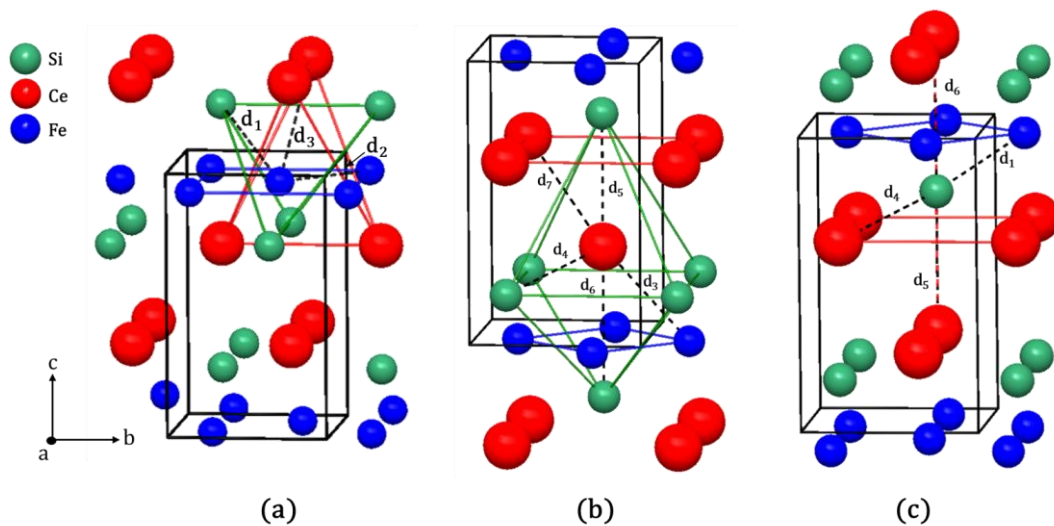


Figure V.I.2 : Polyèdres de coordination dans les composés RTX isotopes de CeFeSi : (a) du métal de transition (T) ; (b) du métal R et (c) de l'élément p (X) d'après la référence [6].

Douze voisins sont recensés autour du métal de transition T (NC = 12). Les quatre atomes X et les quatre atomes R, respectivement premiers et seconds voisins, décrivent une coordination « double tétraèdre ». Les deux tétraèdres TX₄ et TR₄ sont respectivement positionnés à une distance d₁ et d₃ de T. Il faut ajouter à cela un plan carré de quatre atomes T situés à une distance d₂.

La sphère de coordination de la terre rare R (NC = 14) est composée, sur une assez courte distance, de quatre atomes T, quatre atomes X et quatre atomes R, chacun à des distances respectives d₃, d₄ et d₇. S'ajoutent ensuite deux atomes X supplémentaires à plus grande distance (d₅ et d₆).

Le centre d'antiprisme à base carrée R₄T₄ est, quant à lui, occupé par les atomes X (NC = 10) où viennent s'ajouter deux atomes R à des distances d₅ et d₆. Les atomes X forment un réseau bidimensionnel de tétraèdres TX₄ avec en leur centre un atome T, sans contact direct X-X ($d_{X-X} = a \gg 2r_X$).

V.I.2.2. Etude magnétique des ternaires RMnGe et RMnSi (R = Ce ou La).

De nombreuses études magnétiques ont été menées sur les ternaires RMnGe et RMnSi. Celles-ci ont notamment montré que dans le composé LaMnGe, les couches de manganèse s'empilent antiferromagnétiques selon l'axe c. Les moments de manganèse sont couplés antiferromagnétiquement avec leurs voisins directs situés dans chaque plan perpendiculaire à l'axe c. Un comportement similaire est observé sur le composé CeMnGe d'après Welter et *al.* ^[7] à partir de données neutroniques. La différence consiste en une légère modification de la direction des moments de manganèse qui fait un angle d'environ 40° avec l'axe c. A plus basse température, l'arrangement magnétique du sous-réseau de cérium est visible et se constitue de plans ferromagnétiques (001) avec une séquence de couplage de type « + + - - » le long de l'axe c. Cette structure magnétique est également confirmée par Pasturel et *al.* ^[2] (Figure V.I.3.a).

Dans CeMnSi, les moments des deux sous-réseaux sont alignés dans le plan (001). La structure est constituée d'un empilement alterné de couches de manganèse antiferromagnétiques dans lesquelles s'insèrent deux couches de cérium ferromagnétiques d'aimantation opposée (Figure V.I.3.b). Mise à part l'orientation des moments légèrement hors du plan (a, b),

l'arrangement magnétique du sous-réseau de manganèse reste identique dans LaMnSi avec des valeurs de moments légèrement plus élevées [8].

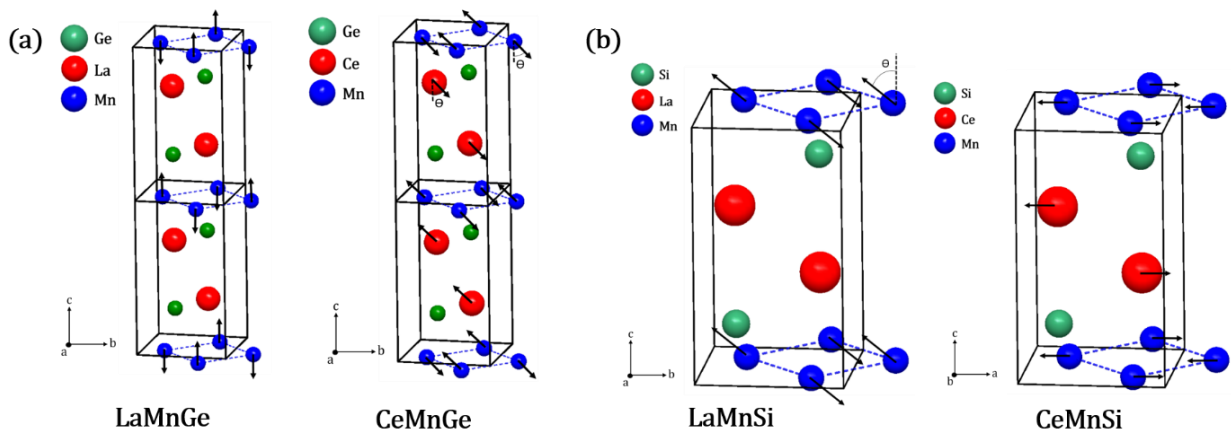


Figure V.I.3 : (a) Structure magnétique des ternaires LaMnGe et CeMnGe à 2 K (b) Structure magnétique des ternaires LaMnSi et CeMnSi à 1,4 K d'après les références [7, 8].

Cependant, la littérature fait apparaître quelques contradictions à éclaircir. Tout d'abord, concernant le ternaire CeMnGe :

- Les mesures magnétiques menées par Richard Welter [4], le conduisent à conclure à une température de mise en ordre du sous réseau du manganèse à $T_N \sim 510$ K. Les mesures réalisées par Mathieu Pasturel [2] suggèrent une température de mise en ordre nettement plus faible de $T_N \sim 310$ K.
- A partir de mesures neutroniques, Richard Welter a observé la mise en ordre du cérium dès 130 K avec $m_{Ce} = 2,2 \mu_B$ à 2 K alors que Mathieu Pasturel observe cette mise en ordre à 41 K par mesures magnétiques.

Ensuite, concernant CeMnSi :

- Mathieu Pasturel, par mesures magnétiques, obtient une allure de courbe particulière et une température de mise en ordre de manganèse vers $T_N \sim 250$ K sans autre anomalie.

- Richard Welter, par mesure neutronique, s'accorde sur cette température de mise en ordre de manganèse mais trouve aussi une température de mise en ordre du cérium de $T_N \sim 175$ K avec un faible moment à 2 K de $m_{Ce} = 0,8 \mu_B$. Cette valeur particulièrement faible laisse à penser à une perte partielle du magnétisme du cérium qui pourrait être due à l'hybridation de ses états $4f$ avec les électrons de conduction.

V.I.3. Résultats

V.I.3.1. Synthèse et cristallographie

V.I.3.1.a. Synthèse des composés $RMnGe_{1-x}Si_x$ ($R = Ce, La$)

A partir des données bibliographiques, les différentes synthèses des deux solutions solides $RMnGe_{1-x}Si_x$ ($R = Ce, La$) ont été réalisées au four à induction à partir d'éléments massifs pour $x = 0,0 ; 0,2 ; 0,4 ; 0,7 ; 1,0$. Des recuits ont ensuite été envisagés afin de diminuer le taux d'impuretés.

Différents essais de recuit ont été réalisés en variant la température (800 °C, 950 °C, 1000 °C et 1100 °C) et le temps (3, 6, 15 et 20 jours). Les recuits supérieurs à trois jours pour des températures inférieures et supérieures à 1000 °C ont déstabilisé la phase $RMnX$ au profit des impuretés. Les échantillons riches en silicium, qui contenaient le plus d'impuretés, ont subi un recuit de 3 jours à 1000°C afin d'améliorer leur qualité, les impuretés demeurant cependant toujours présentes. Les essais réalisés sur le changement de stœchiométrie évoqués par Richard Welter ^[4] ne se sont pas montrés concluants puisque les échantillons obtenus se sont révélés être de moins bonne qualité que les précédents.

V.I.3.1.b. Cristallographie des composés $RMnGe_{1-x}Si_x$ ($R = Ce, La$)

Les compositions des différentes phases ont été déterminées en combinant les paramètres de mailles, obtenus par affinement Rietveld des diffractogrammes X, et une analyse à la microsonde électronique de Castaing.

La diffraction des rayons X montre que tous les composés $\text{RMnGe}_{1-x}\text{Si}_x$ ($\text{R} = \text{Ce}, \text{La}$) cristallisent dans la même structure-type CeFeSi et il apparaît que la solution solide est continue. A noter cependant, la présence de deux principales impuretés (quelques *wt. %*) : la première de type RMn_2X_2 (entre 2 et 10 %) qui cristallise dans la structure type ThCr_2Si_2 ($I4/mmm$) et n'apparaît dans les deux séries que pour $x_{\text{Si}} \geq 0,5$; la seconde, de type R_5X_3 (entre 2 et 7 %) est présente dans tous les échantillons et cristallise dans la structure type Mn_5Si_3 ($P6_3/mcm$), lorsque l'impureté est riche en germanium, ou dans la structure type Cr_5B_3 ($I4/mcm$) lorsque la teneur en silicium augmente.

La microsonde électronique de Castaing est en général l'outil le plus adapté pour déterminer la composition réelle des échantillons par rapport à leur composition nominale. Ainsi, les données récoltées (pourcentage atomique des éléments dosés) ont permis de recalculer la stœchiométrie réelle de chaque échantillon et celles-ci s'avèrent être toujours identiques aux compositions nominales. En outre, l'analyse a révélé la présence de l'impureté RMn_2X_2 sur l'ensemble des alliages alors qu'elle n'était visible aux X qu'à partir de $x_{\text{Si}} \geq 0,5$ (trop faible quantité pour être détectée par DRX pour $x_{\text{Si}} < 0,5$) (*Figure V.I.4* et *Figure V.I.5*). Les impuretés RMn_2X_2 et R_5X_3 ($\text{X} = \text{Ge}$ ou Si) font apparaître une proportion Ge/Si équivalente à celle de la phase majoritaire.

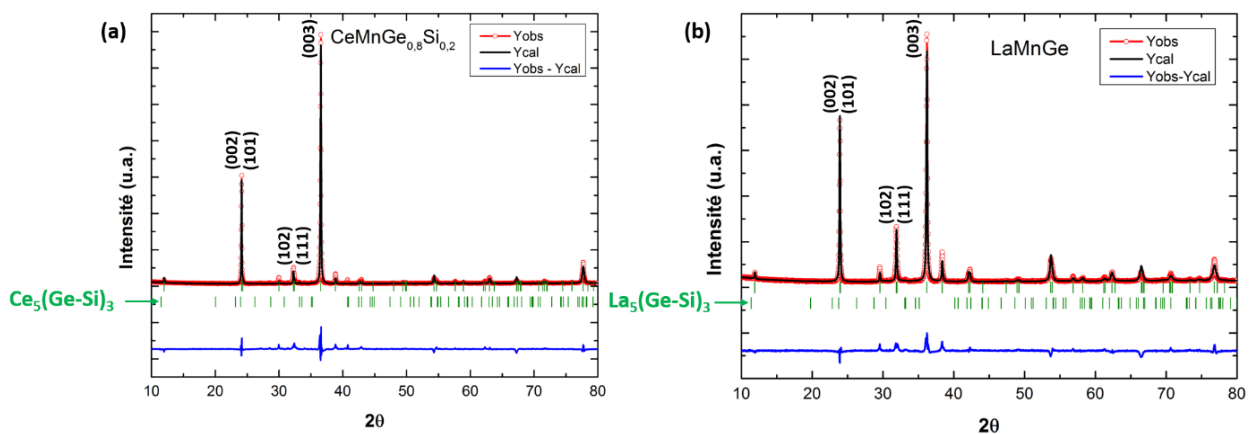


Figure V.I.4 : Diffractogrammes de rayons X des composés (a) $\text{CeMnGe}_{0,8}\text{Si}_{0,2}$ et (b) LaMnGe .

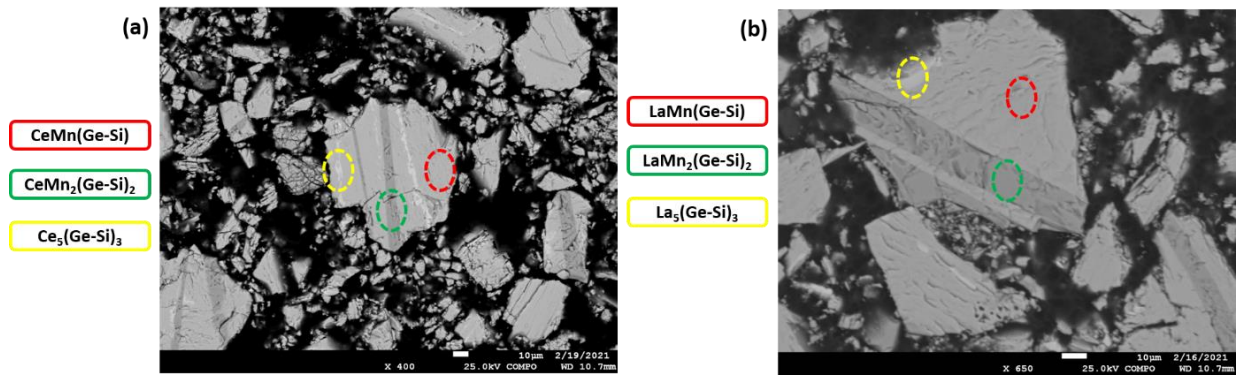


Figure V.I.5 : Photographies tirées des analyses à la microsonde électronique de Castaing des échantillons (a) $CeMnGe_{0,5}Si_{0,5}$ et (b) $LaMnGe_{0,3}Si_{0,7}$ mettant en évidence les différentes phases présentes.

La substitution des atomes de germanium par du silicium, décale les pics de diffractions vers les grands angles 2θ . Cela s'explique par une contraction du volume de la maille lorsque la teneur en silicium augmente (Figure V.I.6) étant donné que les atomes de silicium ($r_{Si} = 1,11 \text{ \AA}$) sont plus petits que les atomes de germanium ($r_{Ge} = 1,25 \text{ \AA}$). Les Tableau V.I.1 et Tableau V.I.2 rassemblent les principaux paramètres cristallins issus des affinements Rietveld des diffractogrammes X des deux systèmes étudiés. La diminution des paramètres de maille est légèrement plus marquée sur les paramètres a et b que sur le paramètre c (Figure V.I.6 et Tableau V.I.1).

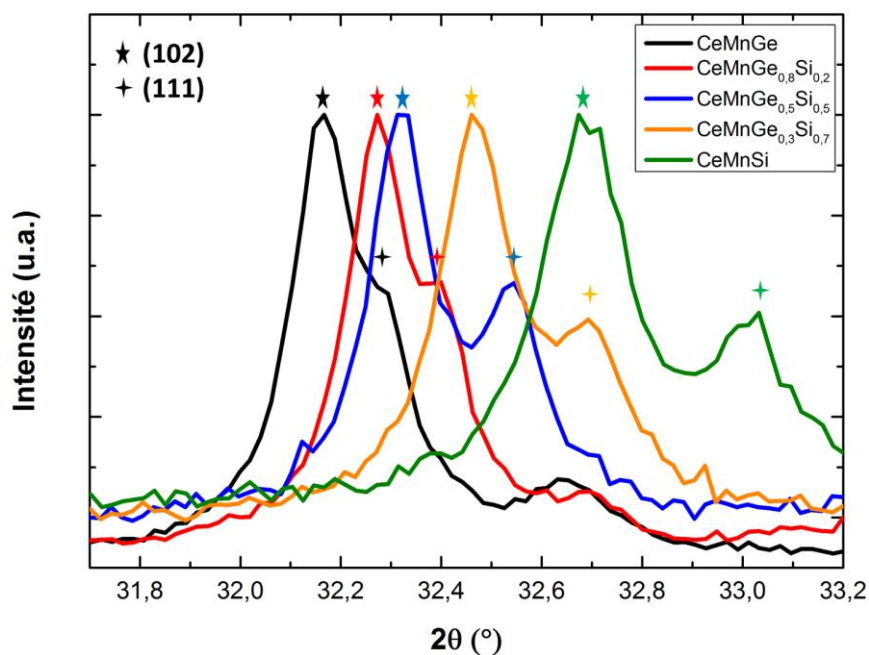


Figure V.I.6 : Diffractogrammes de rayons X pour une région angulaire proche des raies (102) et (111) pour différentes compositions du système $CeMnGe_{1-x}Si_x$.

Tableau V.I.1 : Caractéristiques cristallographiques des nouveaux composés $CeMnGe_{1-x}Si_x$
pour $0,00 \leq x \leq 1,00$.

x_{Si}	a (Å)	c(Å)	c/a	V (Å ³)	z_{Ce}	$z_{Ge/Si}$	occupation	$R_n ; R_{wp} ; R_{exp}$ (%)
0,0	4,221(1)	7,382(1)	1,748	131,58(2)	0,658(1)	0,217(1)	Ge : 0,125(0) Si : 0,000(0)	19,80 ; 13,80 ; 3,09
0,2	4,207(1)	7,365(1)	1,750	130,38(2)	0,661(1)	0,216(1)	Ge : 0,083(1) Si : 0,042(1)	12,10 ; 12,10 ; 3,00
0,5	4,184(1)	7,366(1)	1,760	128,99(1)	0,660(1)	0,209(1)	Ge : 0,052(1) Si : 0,073(1)	12,40 ; 9,37 ; 3,81
0,7	4,165(1)	7,337(1)	1,761	127,30(2)	0,662(1)	0,210(1)	Ge : 0,027(1) Si : 0,098(1)	9,55 ; 7,70 ; 3,70
1,0	4,130(1)	7,324(1)	1,773	124,99(2)	0,663(1)	0,195(1)	Ge : 0,000(0) Si : 0,125(0)	13,20 ; 6,77 ; 3,78

Tableau V.I.2 : Caractéristiques cristallographiques des nouveaux composés $LaMnGe_{1-x}Si_x$
pour $0,00 \leq x \leq 1,00$.

x_{Si}	a (Å)	c(Å)	c/a	V (Å ³)	z_{La}	$z_{Ge/Si}$	occupation	$R_n ; R_{wp} ; R_{exp}$ (%)
0,0	4,269(1)	7,440(1)	1,742	135,63(1)	0,659(1)	0,213(1)	Ge : 0,125(0) Si : 0,000(0)	14,50 ; 9,38 ; 3,27
0,2	4,255(1)	7,428(1)	1,745	134,54(2)	0,659(1)	0,208(1)	Ge : 0,090(1) Si : 0,035(1)	6,45 ; 15,00 ; 3,20
0,5	4,215(1)	7,421(1)	1,760	131,85(2)	0,664(1)	0,204(1)	Ge : 0,017(1) Si : 0,108(1)	12,90 ; 7,40 ; 4,28
0,7	4,214(1)	7,421(1)	1,760	131,84(2)	0,663(1)	0,203(1)	Ge : 0,023(1) Si : 0,102(1)	10,90 ; 6,86 ; 4,28
1,0	4,181(1)	7,431(1)	1,777	129,95(2)	0,664(1)	0,204(1)	Ge : 0,000(0) Si : 0,125(0)	14,9 ; 8,80 ; 4,00

V.I.3.2. Etude magnétique de la solution solide $CeMnGe_{1-x}Si_x$

Les variations de l'aimantation des composés $CeMnGe_{1-x}Si_x$ en fonction de la température et du champ magnétique sont présentées sur la *Figure V.I.7*.

Pour le ternaire $CeMnGe$, les résultats sont cohérents avec ceux de Mathieu Pasturel [2]. La mesure de l'aimantation en fonction de la température présente deux pics caractérisant la mise en ordre antiferromagnétique du manganèse vers $T_{N1} \sim 313$ K et la réorientation de spin associée à la mise en ordre du cérium vers $T_{N2} \sim 41$ K (*Figure V.I.7.a* et *Figure V.I.8*).

Lorsque le germanium est substitué par le silicium, la probable mise en ordre du cérium semble se décaler à plus basse température pour $x_{Si} = 0,2$ ($T_{N2} \sim 20$ K) et disparaître pour $x_{Si} \geq 0,5$. Il est cependant possible que la transition soit masquée par le signal ferromagnétique de l'impureté Ce_5Ge_3 , visible aux alentours de 6 K pour $x_{Si} \geq 0,5$, présente dans ces échantillons [9]. La mise en ordre magnétique du sous réseau de manganèse (T_{N1}) n'est pas visible sur les courbes d'aimantation pour $x_{Si} \geq 0,2$. Il en est de même pour le point de Néel du sous-réseau de manganèse dans le ternaire $CeMnSi$ attendu vers 250 K [2, 4].

Les courbes d'aimantation font aussi apparaître une contribution ferromagnétique autour de 300 K pour la quasi-totalité des composés, mis à part pour le ternaire $CeMnSi$. Elle est très certainement liée à la mise en ordre magnétique de l'impureté $CeMn_2Ge_{2-x}Si_x$, dont la température de transition diminue lorsque x augmente, comme expliqué par Md Din et al. [10]. L'impureté devient par la suite antiferromagnétique pour $x_{Si} \geq 0,7$. Cette impureté n'est visible qu'à la microsonde et doit être présente dans les mêmes proportions que dans l'échantillon de Mathieu Pasturel étant donnée l'allure très similaire des courbes d'aimantation pour $CeMnGe$.

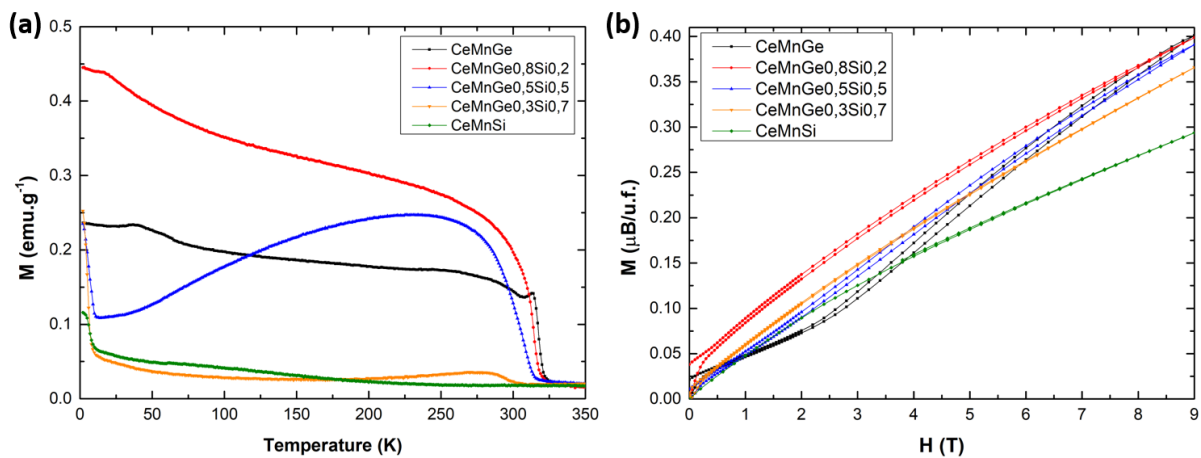


Figure V.I.7 : (a) Courbes thermomagnétiques sous un champ de 0,05 T et (b) courbes d'aimantation isotherme de la solution solide $CeMnGe_{1-x}Si_x$ étudiée à $T = 2$ K.

La Figure V.I.7.b représente la variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué à $T = 2$ K. Elle montre de légères hystérèses et une aimantation spontanée non nulle pour $x_{Si} < 0,7$. Cela est certainement dû à l'impureté ferromagnétique de type $CeMn_2(Ge-Si)_2$ ou $Ce_5(Ge-Si)_3$. Pour le composé $CeMnGe$, l'aimantation augmente rapidement après un point d'inflexion aux alentours de 2,5 T, ce qui est caractéristique d'une transition métamagnétique [2].

Une mesure de l'aimantation de CeMnGe (*Figure V.I.8*) a été réalisée sur un PPMS-VSM afin d'observer la variation de l'aimantation à plus haute température. Elle met en évidence une transition magnétique supplémentaire vers 420 K, caractéristique de la transition antiferromagnétique intra couche du manganèse, dans le plan de base de l'impureté CeMn₂Ge₂ [10, 11].

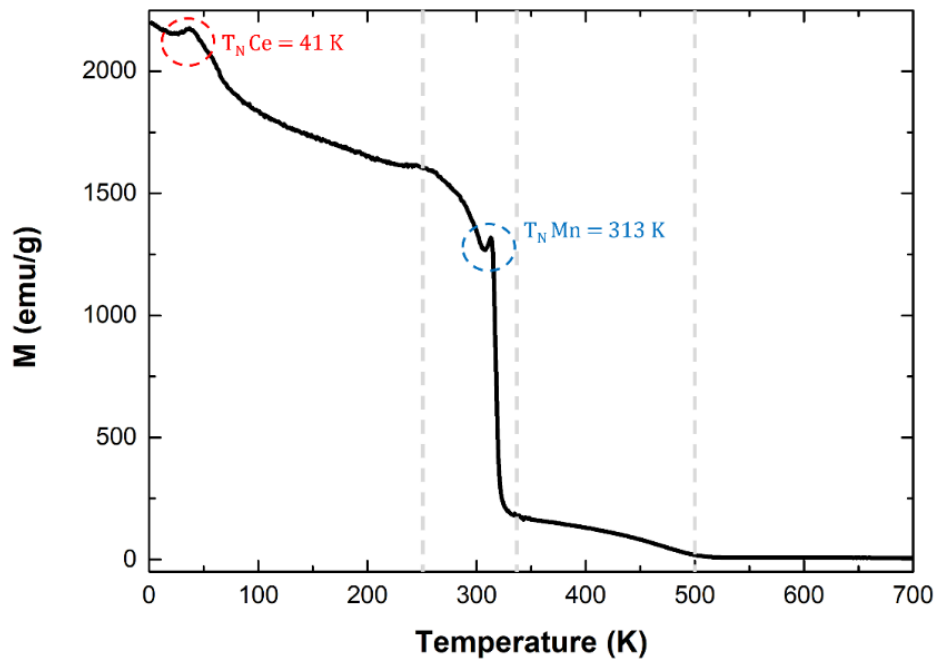


Figure V.I.8 : Mesure d'aimantation sous un champ de 0,05 T en fonction de la température sur le composé CeMnGe mettant en évidence la mise en ordre magnétique du cérium (en rouge) et du manganèse (en bleu).

V.I.3.3. Mesures de Chaleur Spécifique de la solution solide CeMn(Ge-Si)

Des mesures de chaleur spécifique (*Figure V.I.9*) ont été effectuées sur les deux ternaires CeMnGe et CeMnSi. A notre connaissance, ce sont les premières mesures de ce type réalisées sur ces deux ternaires. La mesure effectuée pour CeMnSi permet de confirmer les résultats de Mathieu Pasturel avec la présence d'une transition magnétique vers 250 K correspondant très certainement à la mise en ordre antiferromagnétique du manganèse. Il serait donc très intéressant de réaliser des mesures similaires sur les compositions intermédiaires ($0,2 \leq x_{Si} \leq 0,7$) afin de déterminer les probables températures de mises en ordre du sous-réseau de manganèse invisibles sur les courbes d'aimantation.

La régression linéaire effectuée sur $HC/T = f(T^2)$ nous permet d'obtenir les valeurs des températures de Debye et du coefficient électronique de chaleur spécifique de chacun des composés (insert de la *Figure V.I.9* et *Tableau V.I.3*). CeMnGe présente une allure assez conventionnelle et linéaire en T^2 contrairement à CeMnSi. Cela est peut-être dû à un problème expérimental ou à la contribution d'une impureté. Malgré l'aspect courbé de la mesure pour CeMnSi, il a été possible de réaliser deux régressions linéaires sur deux zones linéaires distinctes. Les résultats obtenus montrent que (*Tableau V.I.3*) :

- La première régression, à plus basse température, expose une température de Debye assez basse en comparaison avec CeMnGe.
- La seconde régression, entre 200 et 300 K², donne une température de Debye plus cohérente avec celle de CeMnGe mais avec un coefficient de Sommerfeld très élevé. Cependant la valeur de γ est du même ordre de grandeur que celle obtenue par Chevalier et *al.* sur CeCoSi ($\gamma = 190 \text{ mJ.K}^{-2}.\text{mol}^{-1}$) [12].

La valeur élevée du coefficient γ dans CeMnGe nécessiterait d'être confirmée afin de conclure sur son caractère de fermion lourd. Une étude plus poussée sur l'ensemble de la solution solide permettrait d'obtenir les températures de transition magnétique ainsi que de suivre l'évolution de la température de Debye et du coefficient de Sommerfeld en fonction du taux de substitution.

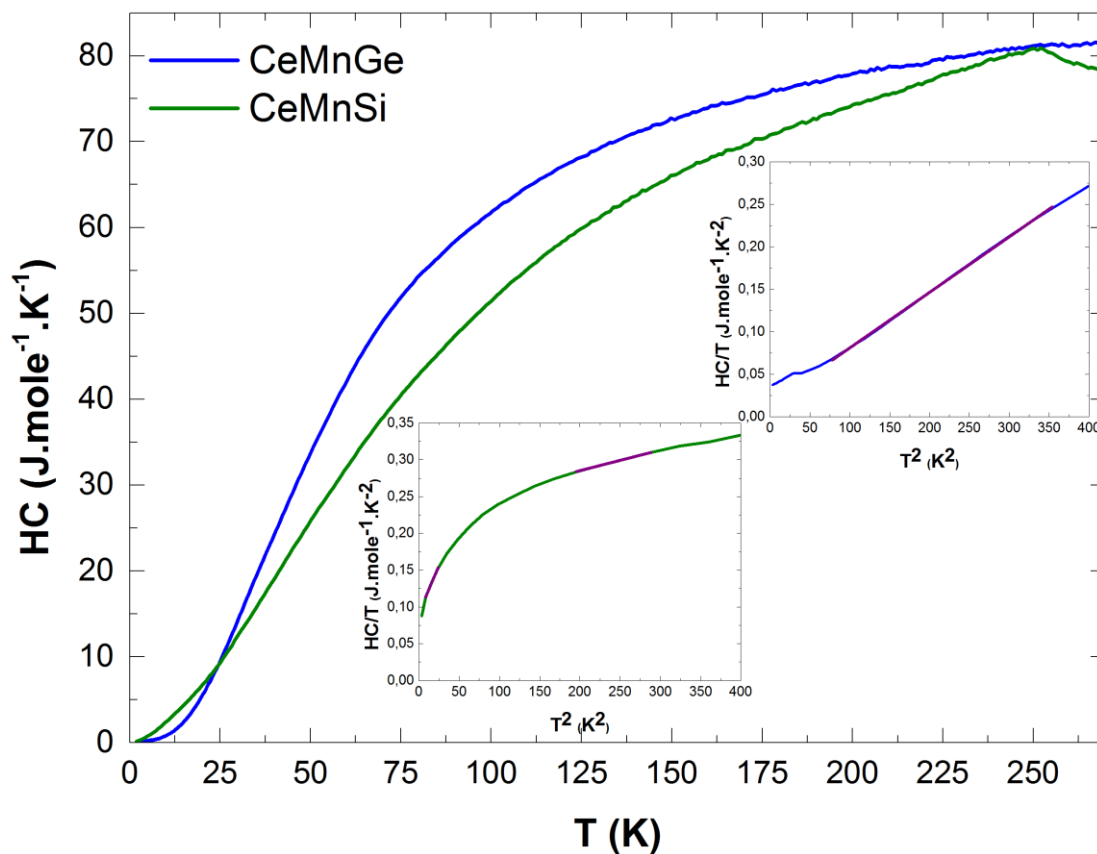


Figure V.I.9 : Courbes de chaleur spécifique en fonction de la température des composés CeMnGe (en vert) et CeMnSi (en bleu). Les inserts de la figure représentent $HC/T = f(T^2)$ et les régressions linéaires correspondantes des deux composés (droites violettes).

Tableau V.I.3 : Valeurs des températures de Debye et des coefficients électroniques de chaleur spécifique des composés CeMnGe et CeMnSi obtenues par régression linéaires sur différents domaines de température (avec une erreur de 5%).

	θ_D (K)	γ (mJ.K ⁻² .mol ⁻¹)	Zone de fit (K ²)
CeMnGe	207,2	15,43	75-350
CeMnSi	274,9	229,22	200-300
	131,3	91,99	8-24

V.I.4. Bilan et perspectives

Les mesures de diffraction des rayons X sur les séries $\text{RMn}(\text{Ge-Si})$ ($\text{R} = \text{Ce}$ ou La) ont montré pour la première fois l'existence des solutions solides continues $\text{RMnGe}_{1-x}\text{Si}_x$, les échantillons présentant néanmoins une quantité non négligeable d'impuretés.

Les propriétés magnétiques ont été étudiées grâce à des mesures d'aimantation et de chaleur spécifique. Elles ont notamment permis d'éclaircir certaines incohérences rencontrées dans la littérature et sont en accord avec les résultats proposés par Pasturel et *al.* Pour le ternaire CeMnGe , la mise en ordre antiferromagnétique du sous-réseau de manganèse s'effectue vers 310 K tandis que le cérium s'ordonne vers 40 K. Pour CeMnSi , seul le sous-réseau de manganèse semble magnétique, avec une température de mise en ordre au voisinage de 250 K. Les mesures d'aimantation ainsi que les mesures de chaleur spécifique ne suggèrent aucun ordre sur le sous-réseau de cérium dans CeMnSi .

Concernant les compositions intermédiaires, la probable mise en ordre du sous-réseau de manganèse n'apparaît pas sur les mesures d'aimantation. Dans un futur proche, des mesures de chaleur spécifique devraient permettre de résoudre le problème, de la même façon que dans le ternaire CeMnSi . La mise en ordre magnétique du sous-réseau de cérium semble encore présente pour $x_{\text{Si}} = 0,2$ puis disparaît lorsque la teneur en silicium augmente. Tous les résultats devront être confirmés par diffraction des neutrons afin de construire un diagramme de phase magnétique complet pour la solution solide $\text{CeMnGe}_{1-x}\text{Si}_x$.

Cependant, la présence d'impuretés dans les échantillons, en particulier $\text{RMn}_2(\text{Ge-Si})_2$ et Ce_5Ge_3 , demeure un réel problème pour l'étude de la série $\text{CeMnGe}_{1-x}\text{Si}_x$. Leurs contributions magnétiques se superposent et empêchent d'identifier sans ambiguïté les transitions. Il est donc indispensable de poursuivre les essais sur le changement de stœchiométrie dans le but de se déplacer sur le diagramme de phase afin de minimiser le taux d'impuretés.

Finalement, l'étude des propriétés magnétiques de la solution solide à base de lanthane, élément $4f$ normal non magnétique, permettrait d'isoler la contribution magnétique du sous-réseau $3d$. Cela afin de mieux comprendre les interactions entre sous-réseau $3d$ et élément $4f$ de valence intermédiaire.

Partie II : Les alliages $\text{YbMn}_{6-y}\text{Co}_y\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$

V.II.1. Introduction

Dans la continuité de l'étude conduite dans le chapitre IV visant à modifier les propriétés magnétiques du sous-réseau $3d$, une deuxième série de substitution a été réalisée sur le métal de transition dans $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$. Les résultats obtenus dans le chapitre IV ont montré que la substitution du manganèse par le fer favorisait l'antiferromagnétisme du sous réseau $3d$ et entraînait la disparition de l'ordre magnétique du sous-réseau d'ytterbium.

L'objectif de cette partie est de remplacer le manganèse par un autre métal de transition $3d$, le cobalt. La différence principale avec ce qui a été réalisé au chapitre IV réside dans le fait que, dans les composés type RCo_6Sn_6 ($R =$ terre rare), le cobalt ne présente pas de propriétés magnétiques [13]. Ainsi, la substitution réalisée permettrait de passer d'un sous-réseau $3d$ magnétique (riche en manganèse) à un état non magnétique (riche en cobalt) en traversant une instabilité magnétique. Nous envisageons ainsi de disposer d'un système où peuvent coexister deux instabilités magnétiques, celle liée à l'ytterbium et celle liée au sous-réseau $3d$, et de tenter de les faire coïncider à l'aide de substitutions chimiques adaptées.

Ce travail de recherche, principalement exploratoire, est dédié à la synthèse et l'étude cristallographique de quelques composés du système $\text{YbMn}_{6-y}\text{Co}_y\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$.

V.II.2. Etude cristallochimique du système $\text{YbMn}_{6-y}\text{Co}_y\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$

Les alliages $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ adoptent une structure de type HfFe_6Ge_6 dérivant de la structure type CoSn B35 . Plusieurs autres structures et surstructures, dérivant de CoSn B35 , peuvent être stabilisées dans les systèmes substitués $\text{Yb}(\text{Mn}/\text{Fe}/\text{Co})_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$, notamment pour des teneurs riches en étain. Elles résultent de l'insertion, de manière plus ou moins ordonnée, d'un élément R dans un hypothétique binaire de type MnX , isotype de CoSn B35 [14].

V.II.2.1. La structure type CoSn B35

La structure CoSn B35 (Figure V.II.1) est organisée selon un empilement alternatif de deux types de plan suivant l'axe c (ABAB...):

- Les plans A, denses, sont constitués d'atomes de métal de transition, T, selon un réseau kagomé et où leurs hexagones sont centrés par un atome de métalloïde, appelé X_1 .
- Les plans B sont formés par des hexagones d'atomes de métalloïdes, noté X_2 .

Deux couches successives A délimitent un réseau hexagonal de prismes trigonaux centrés par les atomes de métalloïdes de type X_2 . La charpente des prismes trigonaux $[T_6]$ étant très rigide, elle apparaît dans les structures de différents stannures et germanures de métaux T (Mn, Fe, Co), comme Mn_3Sn_2 , Fe_3Sn_2 , $CoGe$, Fe_6Ge_5 ainsi que dans $Fe_{2-x}Ge$ η ou β [15], avec des dimensions sensiblement constantes. Des octaèdres sont formés, à partir de deux atomes de type X_1 et 4 atomes de type X_2 , autour du métal de transition. Les métalloïdes forment également de grosses cavités bipyramidales (V) à base hexagonale formées de deux atomes X_1 et six atomes X_2 permettant l'insertion d'atomes R. L'ensemble des coordonnées atomiques est répertorié dans le *Tableau V.II.1*.

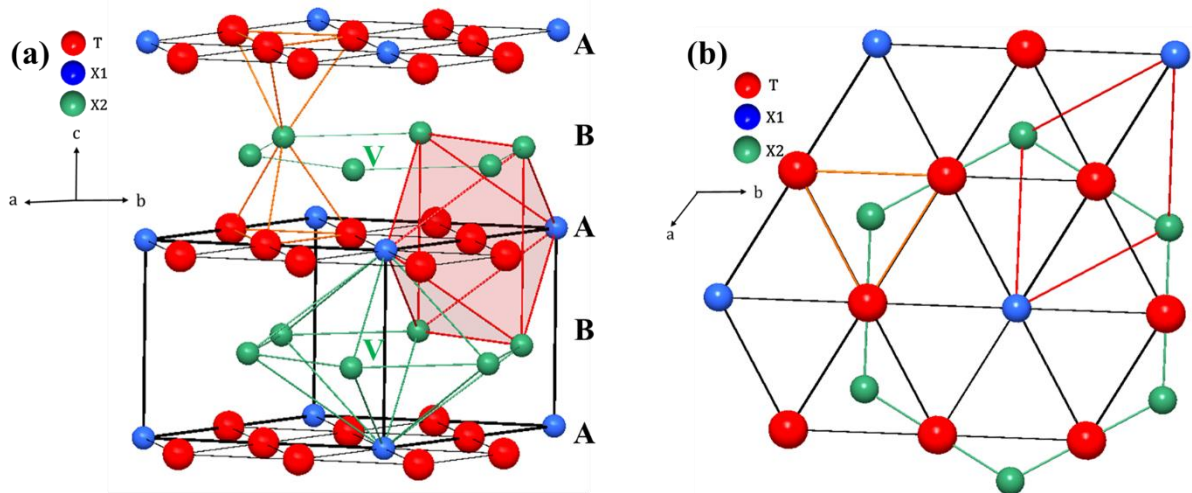


Figure V.II.1 : (a) Structure type CoSn B35 ($P6/mmm$) d'après la référence [16] et (b) sa projection selon l'axe c .

Tableau V.II.1 : Coordonnées atomiques du type CoSn B35.

Atome	Position	x	y	z
T	3f	1/2	0	0
X1	1a	0	0	0
X2	2d	1/3	2/3	1/2

$a = 5,279 \text{ \AA} ; c = 4,258 \text{ \AA} ; P6/mmm$

L'insertion du métal R, dans les cavités V, entraîne un décalage selon l'axe c des atomes X₁ des plans A. Cela a pour effet de donner aux feuillets T-X₁ un aspect ondulé. L'insertion du métal peut être effectuée de différentes façons et il en résulte de nombreuses variantes structurales et surstructures décrites dans le paragraphe suivant. Leur origine peut s'expliquer par la limitation des contacts des atomes X₁-X₁ selon l'axe c ou encore par la rigidité de prismes trigonaux précédemment évoquée.

V.II.2.2. Variantes structurales et surstructures

La structure type HfFe₆Ge₆ déjà décrite dans les paragraphes précédents résulte de la répartition ordonnée des atomes R dans la moitié des cavités bipyramidales à base hexagonale (V) (*i.e.* un plan B sur deux). Cela implique le doublement du paramètre c par rapport au binaire. De façon générale, ce type de structure est possible pour de gros atomes R.

Le type structural YCo₆Ge₆ est décrit par une distribution aléatoire des atomes R dans les sites bipyramidaux. Chaque tranche T-X-T est occupé à moitié sans aucun ordre à longue distance, ce qui permet le maintien du paramètre c du binaire.

La structure type SmMn₆Sn₆ se caractérise comme un état d'ordre intermédiaire entre la structure-type HfFe₆Ge₆ et la distribution aléatoire des atomes R de YCo₆Ge₆. Ici, une fraction ($\approx 25\%$) des atomes R du type HfFe₆Ge₆ est décalée de $c/2$ par rapport à sa position idéale.

Enfin, il existe différents arrangements structuraux, appelé surstructures, qui résultent de la mise en ordre à longue distance des atomes R dans le plan (a, b) des types structuraux précédemment évoqués. Ainsi, ces surstructures [17], comme par exemple HoFe_6Sn_6 , sont décrites comme résultant de l'intercroissance de tranches ScFe_6Ga_6 et de blocs HfFe_6Ge_6 d'épaisseur variable (Figure V.II.2). Celles-ci se définissent dans les mailles multiples de la maille orthohexagonale du type structurale CoSn B35, où a_h et c_h représentent les paramètres de la maille hexagonale du binaire et n , un entier naturel [16], qui varie en fonction du type structural rencontré. Ainsi, $n = 2$ pour TbFe_6Sn_6 , $n = 3$ pour HoFe_6Sn_6 , etc ...

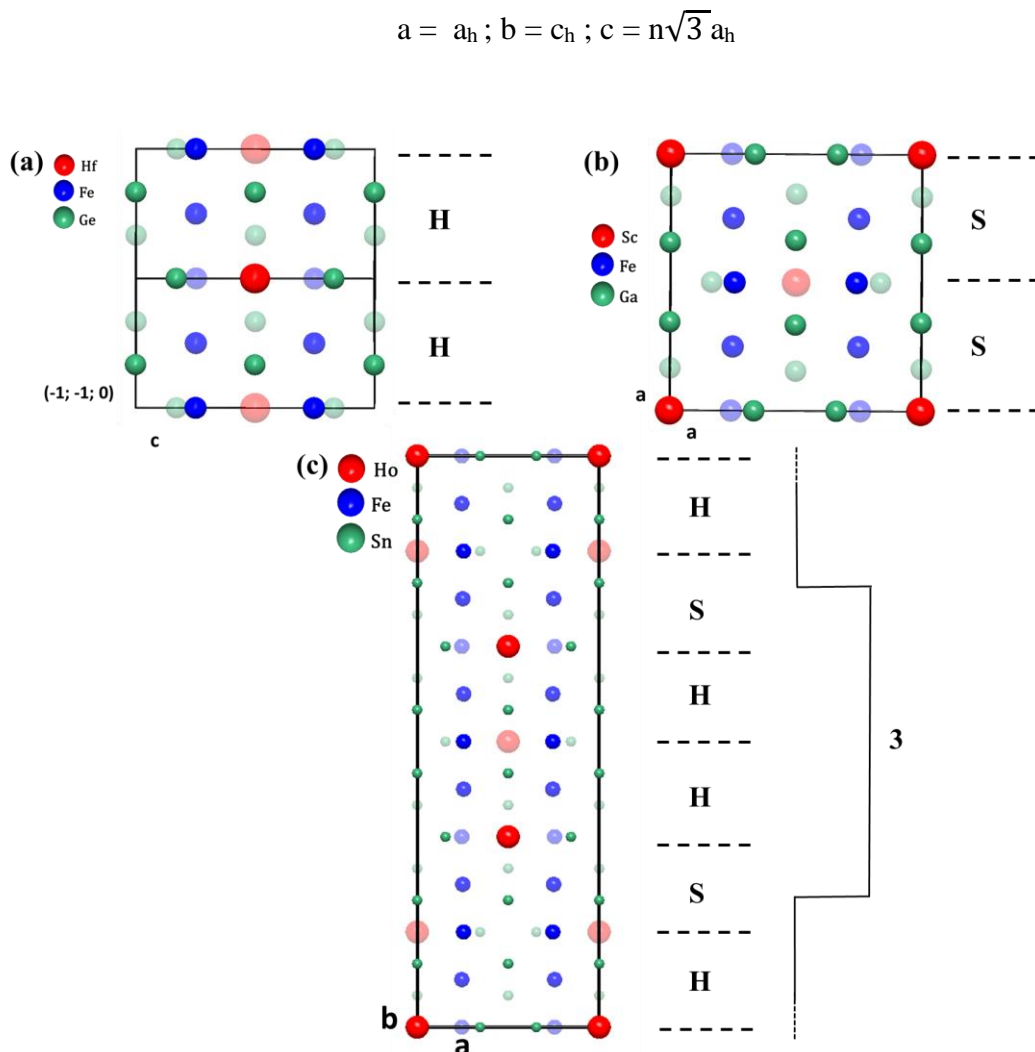


Figure V.II.2 : Projection de la surstructure HoFe_6Sn_6 d'après la référence [16] et où H et S se réfèrent aux tranches HfFe_6Ge_6 et ScFe_6Ga_6 . Ici, les atomes en position $1/4$ et $1/2$ sont représentés par transparence, laquelle devient de plus en plus marquée à mesure de la profondeur.

V.II.3. Résultats

V.II.3.1. Synthèse

La synthèse des échantillons a été réalisée dans les mêmes conditions que pour les substitutions au fer. Les éléments sous forme de poudre ont été pastillés et placés dans une ampoule de silice scellée sous atmosphère d'argon. Ils subissent un premier traitement thermique de cinq jours à 500 °C. Ils sont ensuite trempés à l'eau, broyés, repastillés et de nouveau scellés sous atmosphère d'argon afin de réaliser un second recuit à 750 °C pendant une dizaine de jours. Les températures de recuit ont été déterminées à partir des synthèses déjà effectuées sur les systèmes $\text{YbMn}_{6-y}\text{Fe}_y\text{Sn}_6$ [18].

La série d'échantillons $\text{YbMn}_{6-y}\text{Co}_y\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ présente deux types de substitutions : une sur le site du métalloïde (avec $x = 4 ; 5,2 ; 6$) mais également une sur le site du métal de transition (avec $y = 1 ; 4 ; 6$). Cela devrait permettre une étude assez large puisque les composés non substitués au Co du système $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ présentent des propriétés physiques initiales très différentes. En effet, pour $x = 4$ (et $y = 0$), l'ytterbium est quasiment trivalent ($v \approx 2,95$) [19] et s'ordonne magnétiquement tandis que pour $x = 6$ (et $y = 0$), l'ytterbium est fortement hybridé ($v \approx 2,59$) [19] et ne présente plus de caractère magnétique. Le composé $x = 5,2$ (et $y = 0$) se trouve quant à lui au voisinage du point critique quantique évoqué dans les chapitres II et III.

V.II.3.2. Cristallochimie

V.II.3.2.a. $\text{YbMn}_{6-y}\text{Co}_y\text{Ge}_2\text{Sn}_4$

Les principaux résultats de l'étude cristallographique par diffraction des rayons X sont résumés dans le *Tableau V.II.2*. Pour cette série, le composé de départ $\text{YbMn}_6\text{Ge}_2\text{Sn}_4$ cristallise dans la structure HfFe_6Ge_6 [16]. L'étude montre que cet arrangement est conservé dans $\text{YbMn}_{6-y}\text{Co}_y\text{Ge}_2\text{Sn}_4$ tant que le taux de cobalt n'est pas trop élevé (pour $y = 1$ et 4). En revanche, lorsque le cobalt occupe la totalité des sites du métal de transition ($y = 6$), le composé adopte la surstructure HoFe_6Sn_6 (*Figure V.II.3* et *Tableau V.II.2*).

Les diffractogrammes (*Figure V.II.3*) révèlent la présence de nombreuses impuretés en quantité non négligeable. On retrouve notamment : Yb_2O_3 , Sn, YbSn_3 ainsi que plusieurs binaires M-X. La phase « 1-6-6 » représente dans le meilleur des cas 86 % en masse de l'échantillon. Notons que la proportion d'étain libre est de plus en plus importante à mesure que le taux de cobalt augmente. Cela suggère qu'il est difficile d'allier l'étain pour une teneur importante en cobalt. Une analyse à la microsonde électronique de Castaing a été effectuée et montre que la stœchiométrie visée pour la phase « 1-6-6 » est cohérente avec la réalité.

Le dépouillement des données de diffraction de la phase cristallisant dans la structure HoFe_6Sn_6 est relativement complexe. En effet, les pics de surstructure (autour de la raie (103)) se confondent avec ceux des impuretés (*Figure V.II.4*). Dans ce cas, il a été impossible d'employer la méthode de Rietveld pour traiter les données. Un affinement qualitatif de type Le Bail a été réalisé. La quantification des phases présentes est impossible mais il permet d'obtenir des informations sur les paramètres de maille.

Tableau V.II.2 : Caractéristiques cristallographiques de la série $\text{YbMn}_{6-y}\text{Co}_y\text{Ge}_2\text{Sn}_4$.

y	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	R _n ; R _{wp} ; R _{exp} (%)	Type Structural
1	5,365(1)	5,365(1)	8,679(1)	216,4(1)	12,20 ; 7,14 ; 2,45	HfFe ₆ Ge ₆
4	5,267(1)	5,267(1)	8,527(1)	204,8(1)	32,20 ; 7,50 ; 1,89	HfFe ₆ Ge ₆
6	5,276(1)	8,478(1)	27,662(2)	1237,5(2)	Le Bail	HoFe ₆ Sn ₆

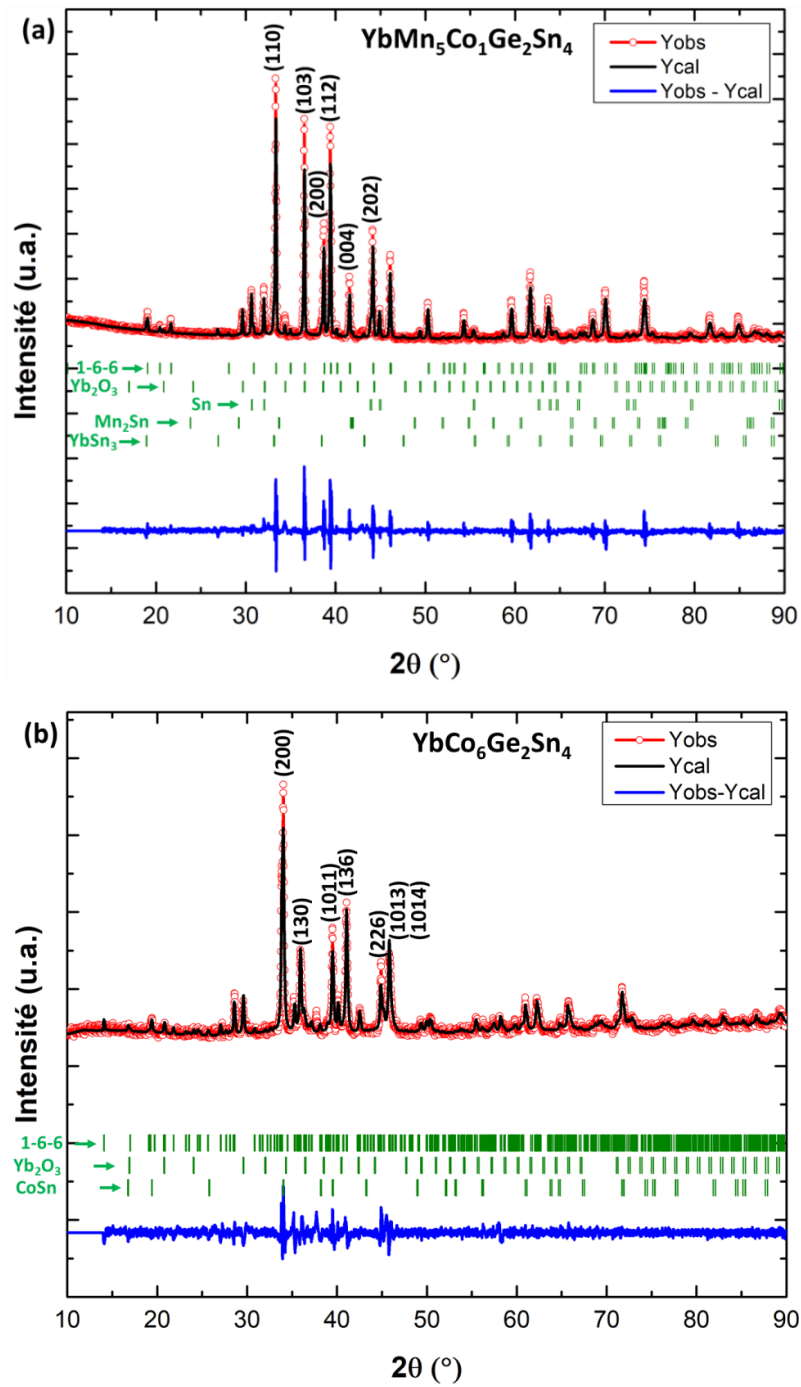


Figure V.II.3 : Diffractogrammes de rayons X des composés (a) $\text{YbMn}_5\text{Co}_1\text{Ge}_2\text{Sn}_4$ et (b) $\text{YbCo}_6\text{Ge}_2\text{Sn}_4$.

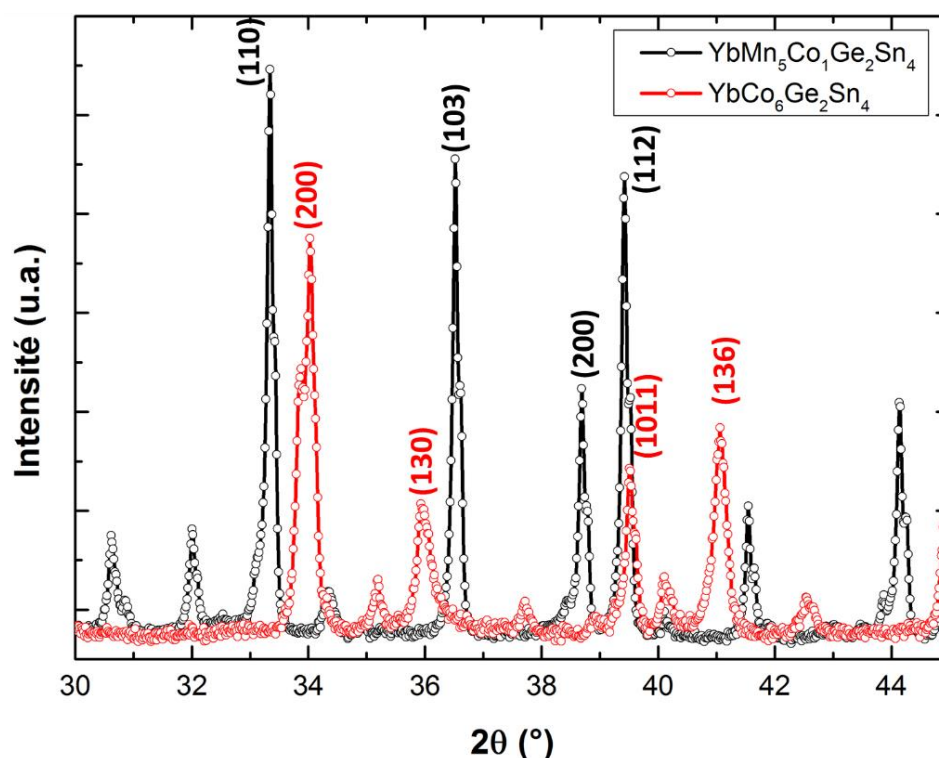


Figure V.II.4 : Superposition de diffractogrammes de rayons X des composés $\text{YbMn}_5\text{Co}_1\text{Ge}_2\text{Sn}_4$ et $\text{YbCo}_6\text{Ge}_2\text{Sn}_4$.

V.II.3.2.b. $\text{YbMn}_{6-y}\text{Co}_y\text{Ge}_{0,8}\text{Sn}_{5,2}$

Les résultats de l'étude cristallographique de la série $\text{YbMn}_{6-y}\text{Co}_y\text{Ge}_{0,8}\text{Sn}_{5,2}$ sont très similaires à ceux de la série $\text{YbMn}_{6-y}\text{Co}_y\text{Ge}_2\text{Sn}_4$. Le composé de départ $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{0,8}\text{Sn}_{5,2}$ [20] ainsi que les deux composés contenant du manganèse ($y = 1$ et 4) cristallisent dans la structure HfFe_6Ge_6 . Le composé riche en cobalt $\text{YbCo}_6\text{Ge}_{0,8}\text{Sn}_{5,2}$ adopte, quant à lui, la structure type HoFe_6Sn_6 (Figure V.II.5). L'ensemble des données cristallographiques de la série est présenté dans le Tableau V.II.3.

Les échantillons contiennent sensiblement le même type d'impuretés que la série précédente, ainsi que du cobalt libre. Cependant, dans cette série, la phase « 1-6-6 » ne représente au mieux que 30 % en masse de l'échantillon. De l'étain libre est présent en grande quantité, d'autant plus quand le taux de cobalt augmente. Cela a pour conséquence un décalage significatif de la proportion Sn/Ge dans la phase « 1-6-6 », par rapport à la stœchiométrie visée (Tableau V.II.4), révélé par l'analyse à la microsonde électronique de Castaing. Il n'est donc

pas raisonnable de tenter de tirer des conclusions quant à l'évolution des paramètres de maille dans cette série, étant donné la distribution aléatoire en composition.

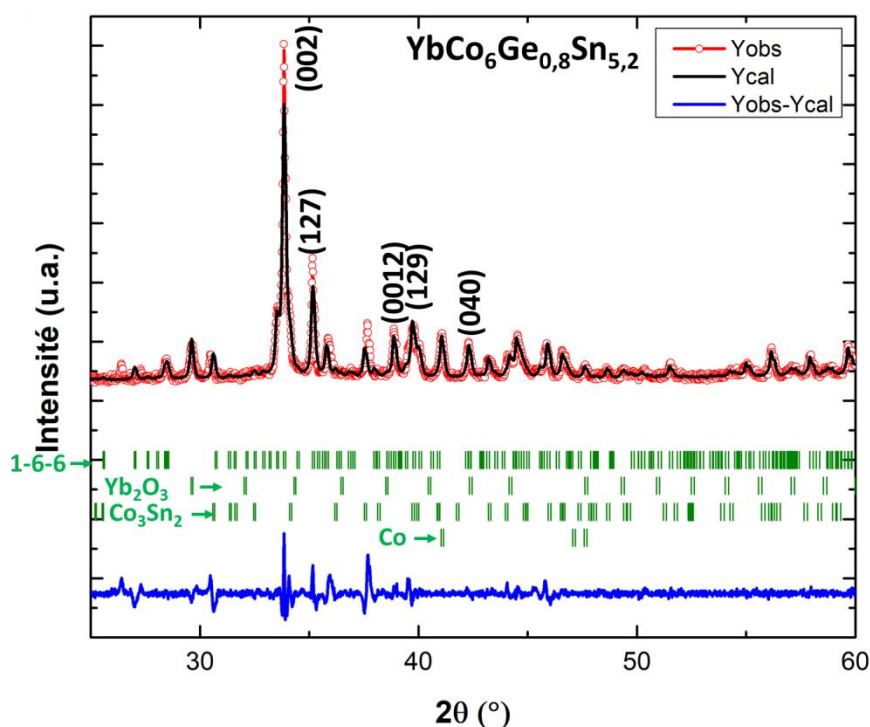


Figure V.II.5 : Diffractogramme de rayons X du composé $\text{YbCo}_6\text{Ge}_{0,8}\text{Sn}_{5,2}$.

Tableau V.II.3 : Caractéristiques cristallographiques de la série $\text{YbMn}_{6-y}\text{Co}_y\text{Ge}_{0,8}\text{Sn}_{5,2}$.

Système	y	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	R _n ; R _{wp} ; R _{exp} (%)	Type Structural
$\text{YbMn}_{6-y}\text{Co}_y\text{Ge}_{0,8}\text{Sn}_{5,2}$	1	5,507(1)	5,507(1)	8,944(1)	234,9(1)	26,20 ; 9,64 ; 2,59	HfFe ₆ Ge ₆
	4	5,596(1)	5,596(1)	8,988(3)	243,8(1)	49,90 ; 9,25 ; 2,04	HfFe ₆ Ge ₆
	6	5,298(1)	8,545(1)	27,873(2)	1262,1(1)	Le Bail	HoFe ₆ Sn ₆

Tableau V.II.4 : Compositions réelles de la série $\text{YbMn}_{6-y}\text{Co}_y\text{Ge}_{0,8}\text{Sn}_{5,2}$ extraites par analyse microsonde.

Système	y	Composition réelle
$\text{YbMn}_{6-y}\text{Co}_y\text{Ge}_{0,8}\text{Sn}_{5,2}$	1	$\text{YbMn}_{5,3}\text{Co}_{0,7}\text{Ge}_{0,6}\text{Sn}_{5,4}$
	4	$\text{YbMn}_{1,6}\text{Co}_{4,4}\text{Ge}_{1,5}\text{Sn}_{4,5}$
	6	$\text{YbCo}_6\text{Ge}_{1,5}\text{Sn}_{4,5}$

V.II.3.2.c. $\text{YbMn}_{6-y}\text{Co}_y\text{Sn}_6$

La diffraction des rayons X montre que la composition initiale YbMn_6Sn_6 cristallise dans la structure type SmMn_6Sn_6 [21] et que les substitutions Mn/Co sont très comparables aux substitutions Mn/Fe. En effet, comme dans la série $\text{YbMn}_{6-y}\text{Fe}_y\text{Sn}_6$ [18] évoquée au chapitre IV, les substitutions au cobalt entraînent une transition structurale vers le type HoFe_6Sn_6 (Figure V.II.6 et Tableau V.II.5). Pour cette série, l'analyse microsonde confirme la cohérence entre composition réelle et composition visée initialement. Ici, la quantification des phases présentes est impossible car l'ensemble des affinements a été réalisé en Le Bail.

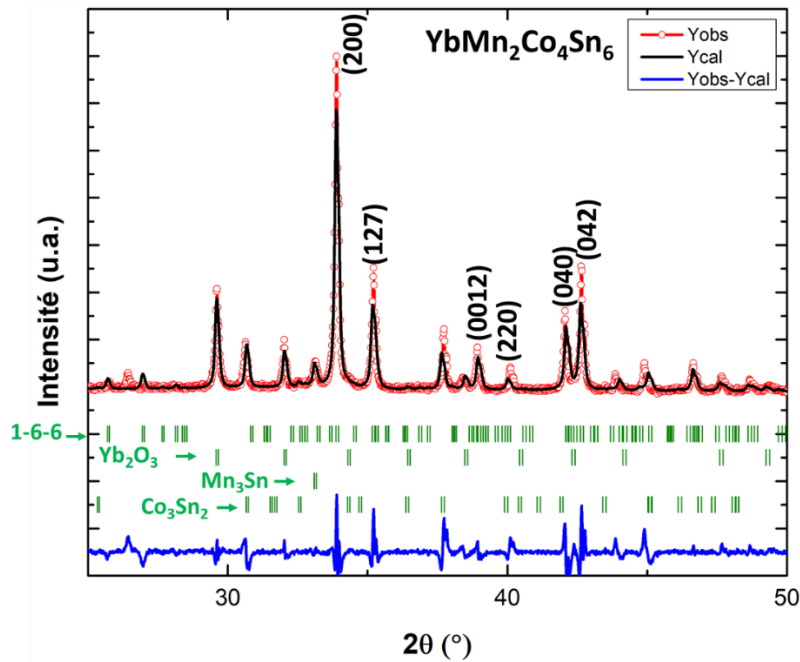


Figure V.II.6 : Diffractogramme de rayons X du composé $\text{YbMn}_2\text{Co}_4\text{Sn}_6$.

Tableau V.II.5 : Caractéristiques cristallographiques de la série $\text{YbMn}_{6-y}\text{Co}_y\text{Sn}_6$

Système	y	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	R _n ; R _{wp} ; R _{exp} (%)	Type Structural
$\text{YbMn}_{6-y}\text{Co}_y\text{Sn}_6$	1	5,305(1)	8,543(1)	27,590(1)	1250,6(1)	Le Bail	HoFe_6Sn_6
	4	5,294(0)	8,587(1)	27,757(2)	1262,1(1)	Le Bail	HoFe_6Sn_6
	6	5,298(1)	8,561(1)	27,857(2)	1263,5(1)	Le Bail	HoFe_6Sn_6

V.II.3.2.d. Evolution du volume de maille

Dans cette partie, seules les séries $x = 4$ et 6 sont traitées puisque les échantillons de la série $x = 5,2$ présentent des proportions Sn/Ge trop dispersées et donc des volumes de maille non comparables.

Les volumes de maille peuvent être comparés après normalisation [18]. Il faut considérer que la maille de la surstructure HoFe_6Sn_6 est six fois plus grande que celle de la structure type HfFe_6Ge_6 (ou SmMn_6Sn_6) ($V_{\text{hexa}} = V/6$). Les évolutions des volumes de maille en fonction de la teneur en cobalt sont tracées sur la *Figure V.II.7* pour $0 \leq y \leq 6$ (les données des composés $y = 0$ sont issus de la référence [14]).

Pour de faibles taux de substitution, la *Figure V.II.7* montre une diminution du volume de maille lorsque la teneur en cobalt augmente. Ceci est en accord avec la différence de taille entre les atomes, ceux de manganèse étant plus gros que ceux de cobalt. Cependant, contrairement à ce résultat instinctif, les deux courbes montrent une légère remontée du volume de maille pour les plus hauts taux de substitution.

Pour une série, la proportion Sn/Ge est fixe, l'évolution du volume de maille repose donc uniquement sur le dopage en cobalt. Cependant, il est envisageable que l'hybridation de l'ytterbium soit aussi modifiée. Comme évoqué dans le chapitre IV, le dopage au fer dans $\text{YbMn}_{6-y}\text{Fe}_y\text{Sn}_6$ s'accompagne d'une diminution de la valence de l'ytterbium alors même que la maille se contracte [18]. Si ce phénomène a lieu dans $\text{YbMn}_{6-y}\text{Co}_y\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_6$, il se pourrait alors que l'augmentation de volume de l'ytterbium, qui est associée à la diminution de sa valence, entraîne une augmentation du volume de la maille. D'autres substitutions sont nécessaires pour confirmer cette tendance.

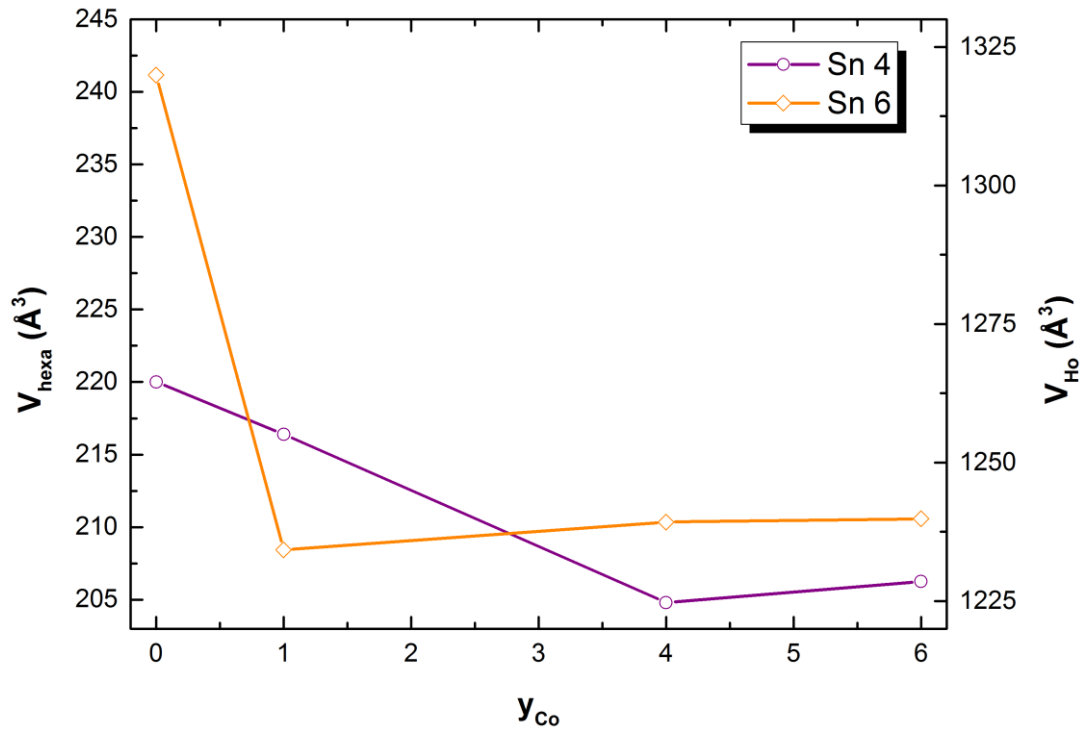


Figure V.II.7 : Evolution du volume de maille des séries $YbMn_{6-y}Co_ySn_4$ et $YbMn_{6-y}Co_ySn_6$. La maille hexagonale $HfFe_6Ge_6$ est considérée comme six fois plus petite que la maille $HoFe_6Sn_6$ ($V_{hexa} = V/6$). Les volumes de maille pour $y = 0$ proviennent de la référence [14].

V.II.4. Conclusion et perspectives

La synthèse et la caractérisation des alliages $YbMn_{6-y}Co_yGe_{6-x}Sn_x$ se sont avérées plus compliquées que prévu du fait de la quantité importante d'impuretés présentes dans les échantillons. Quand bien même il faut améliorer la procédure de synthèse des échantillons, nos investigations ont montré que le système $YbMn_{6-y}Co_yGe_{6-x}Sn_x$ semble continu.

La diffraction des rayons X a mis en évidence des changements structuraux lorsque le manganèse est substitué par le cobalt. De façon générale, l'augmentation de la teneur en cobalt tend à favoriser la surstructure $HoFe_6Sn_6$.

L'objectif principal avec cette série est d'étudier l'évolution du magnétisme du sous-réseau 3d et sa probable disparition lorsque y augmente. Par le biais de substitutions chimiques adaptées, nous pourrions ensuite envisager de faire coïncider cette instabilité magnétique avec celle de l'ytterbium existant dans la série $YbMn_6Ge_{6-x}Sn_x$. La caractérisation magnétique des composés ne pourra cependant se faire que sur des échantillons plus purs. La synthèse en creuset

de molybdène scellé en boîte à gants est envisagée dans un futur proche dans le but de diminuer la proportion d'impuretés.

Il faudra aussi synthétiser des compositions intermédiaires (réduire le pas en y) afin de confirmer l'augmentation du volume de maille lorsque le taux en cobalt augmente. Si la tendance se confirme, il sera alors indispensable de réaliser des mesures d'absorption X (XANES par exemple) afin de déterminer l'état de valence de l'ytterbium dans ces composés. En effet, nous avons fait l'hypothèse que l'augmentation du volume de maille, à l'opposé de l'évolution attendue à partir des volumes atomiques, pourrait être liée à une augmentation du volume des atomes d'ytterbium (diminution de la valence).

V.II.5. Références Bibliographiques

1. Chevalier, B. *et al.* Hydrogenation of the ternary compounds CeNiX (X = Al, Ga, In, Si, Ge and Sn): Influence on the valence state of cerium. *J. Alloys Compd.* **383**, 4–9 (2004).
2. Pasturel, M. Modification par hydruration des propriétés structurales et physiques des intermétalliques CeTX (T = Mn, Ni, Cu ; X = Al, Ga, In, Si, Ge, Sn). (Université de Bordeaux 1, 2004).
3. Bobet, J. L., Pasturel, M. & Chevalier, B. Relationship between structure and sorption kinetic behaviour for ternary CeMX compounds. *Intermetallics* **14**, 544–550 (2006).
4. Welter, R. PROPRIETES STRUCTURALES ET MAGNETIQUES DE SILICIURES ET GERMANIURES TERNAIRES RTX et RT₂X₂: R = Ca, Ba, Sc, Y, La et lanthanoïdes; T = Mn et métaux des groupes 8 à 10. (Université Henry Poincaré, 1994).
5. Villars, P. & Cenzual, K. *Person's crystal Data: Crystal structure for Inorganic Compounds.*
6. Lemoine, P. Contribution à l'étude des propriétés structurales et magnétiques de composés intermétalliques isotypes de CeScSi et Th₆Mn₂₃. (Université Henry Poincaré, 2011).
7. Welter, R., Venturini, G., Ressouche, E. & Malaman, B. Crystallographic data and magnetic properties of new CeFeSi-type RMnGe compounds (R = LaSm) studied by magnetization and neutron diffraction measurements. *J. Alloys Compd.* **228**, 59–74 (1995).
8. Welter, R., Venturini, G. & Malaman, B. High rare earth sublattice ordering temperatures in RMnSi compounds (R LaSm, Gd) studied by susceptibility measurements and neutron diffraction. *J. Alloys Compd.* **206**, 55–71 (1994).
9. Kurisu, M., Mitsumata, T. & Oguro, I. Dense Kondo compound Ce₅Ge₃. *Phys. B Condens. Matter* **259–261**, 96–98 (1999).
10. Md Din, M. F. *et al.* Tuneable magnetic phase transitions in layered CeMn₂Ge_{2-x}Si_x compounds. *Sci. Rep.* **5**, 1–15 (2015).
11. Md Din, M. F. *et al.* Supplementary Information. *Sci. Rep.* **1**, 1–8 (2015).
12. Chevalier, B., Matar, S. F., Ménétrier, M., Marcos, J. S. & Fernandez, J. R. Influence of Ce-H bonding on the physical properties of the hydrides CeCoSiH_{1.0} and CeCoGeH_{1.0}. *J. Phys. Condens. Matter* **18**, 6045–6056 (2006).

13. Szytuła, A., Wawrzyńska, E. & Zygmunt, A. Crystal structure and magnetic properties of GdCo_6X_6 ($\text{X} = \text{Ge}, \text{Sn}$) and TbCo_6Ge_6 . *J. Alloys Compd.* **366**, 16–18 (2004).
14. Eichenberger, L. Etat de valence de l'ytterbium dans $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ et ses dérivés. Matériaux magnéto-caloriques haute température. (Université de Lorraine, 2015).
15. Malaman, B. Etude des propriétés structurales et magnétiques de composés T_{1+Z}B ou $\text{T} = \text{Fe}, \text{Co}$; $\text{B} = \text{Ge}, \text{Ga}, \text{Sn}$; $0 < Z < 1$. (Université de Nancy 1, 1978).
16. Ihou-Mouko, H. Effets de valence dans les composés base manganèse isotypes de HfFe_6Ge_6 ou ses variantes. Matériaux magnéto-refrigerants. (Université Henri Poincaré, 2006).
17. El Idrissi, B. C., Venturini, G. & Malaman, B. Crystal structures of RFe_6Sn_6 ($\text{R} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tm}, \text{Lu}$) rare-earth iron stannides. *Mater. Res. Bull.* **26**, 1331–1338 (1991).
18. Magnette, A. *et al.* Crystal and magnetic properties of $\text{YbMn}_{6-y}\text{Fe}_y\text{Sn}_6$ ($y \leq 1$). *J. Magn. Magn. Mater.* **458**, 19–22 (2018).
19. Eichenberger, L. *et al.* Possible room-temperature signatures of unconventional 4f - electron quantum criticality in $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$. *Phys. Rev. B* **101**, 1–5 (2020).
20. Eichenberger, L., Malterre, D., Malaman, B. & Mazet, T. Yb magnetic instability in $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$. *Phys. Rev. B* **96**, 1–5 (2017).
21. Mazet, T., Welter, R. & Malaman, B. Study of the new ferromagnetic YbMn_6Sn_6 compound by magnetization and neutron diffraction measurements. *J. Magn. Magn. Mater.* **204**, 11–19 (1999).

Conclusion générale et perspectives

Ce travail de thèse vient, en particulier, compléter et préciser les études antérieures menées sur les alliages $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ et leurs dérivés au fer. Dans une dernière partie, plus exploratoire, nous avons étudié le système $\text{CeMnGe}_{1-x}\text{Si}_x$, autres alliages associant une terre rare anormale et un sous-réseau $3d$ magnétique. Puis, nous avons examiné les possibilités de substitution du cobalt au manganèse dans $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ avec l'objectif de stabiliser, à terme, des alliages susceptibles de combiner les criticités quantiques $4f$ et $3d$.

Les mesures de chaleur spécifique menées sur les alliages $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ ont confirmé le caractère fermions lourds de la plupart des représentants de la série ($\gamma > 100 \text{ mJ.K}^{-2}.\text{mol}^{-1}$). Elles ont également corroboré l'existence d'un point critique quantique au niveau de l'instabilité magnétique de l'ytterbium, étant donné que le coefficient de Sommerfeld γ (donc la masse effective) est augmenté dans les alliages correspondants, en accord avec les prédictions théoriques. Cette partie de l'étude, menée essentiellement sur des échantillons polycristallins, a quelque peu souffert de la présence de l'oxyde Yb_2O_3 et de l'impossibilité d'effectuer les mesures en dessous de 1,9 K. A l'avenir, il serait intéressant de pouvoir mesurer la capacité calorifique à plus basse température et sur des échantillons monocristallins. A l'heure actuelle, nous ne sommes capables d'en obtenir que pour un nombre limité de compositions ($x \approx 4,0$ et $6,0$).

Par ailleurs, nous avons réalisé des mesures XANES et XMCD sous pression en utilisant un milieu transmetteur à bas gradient (He). L'objectif était de révéler un pic dans la dépendance en pression des signaux XANES et XMCD, analogue à celui observé dans la dépendance en composition mais virtuellement impossible à révéler sous pression en utilisant un milieu transmetteur standard (huile de silicone). Les résultats obtenus, bien que prometteurs, ne sont pas suffisamment concluants et mériteraient d'être précisés par des mesures supplémentaires effectuées sur d'autres échantillons et menées dans des conditions expérimentales encore plus exigeantes.

Des mesures thermoélectriques ont été effectuées pour la première fois au sein de l'équipe. La réponse thermoélectrique très différente des deux alliages $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ étudiés confirme l'intérêt de cette technique pour l'étude des systèmes à fermions lourds. Cette partie du travail mériterait d'être étendue à d'autres représentants et d'être analysée de manière plus

poussée. Compte tenu de la légère dégradation des échantillons lors de leur densification par SPS, une méthode de densification à plus basse température pourrait être envisagée.

La substitution partielle du fer au manganèse dans les alliages $\text{YbMn}_{6-y}\text{Fe}_y\text{Ge}_{0,85}\text{Sn}_{5,15}$ ($0,00 \leq y \leq 1,00$) constitue un autre moyen de traverser l'instabilité magnétique de l'ytterbium. En effet, le remplacement du manganèse par le fer s'accompagne d'un renforcement de l'antiferromagnétisme $3d$ tel que l'évolution de l'arrangement magnétique $3d$ conduit à la réduction du champ d'échange généré au site de l'ytterbium, conduisant ainsi à la disparition de son magnétisme. La diffraction des neutrons a permis de montrer que l'arrangement magnétique du sous-réseau $3d$ évolue avec la teneur en fer, du ferromagnétisme à l'antiferromagnétisme via l'hélimagnétisme et, surtout, des structures de types fans rares en champ nul mais déjà observées dans la vaste famille « 1-6-6 ». La combinaison de mesures XANES, qui montrent une augmentation de la valence de l'ytterbium avec la teneur en fer, et de mesures de chaleur spécifique, qui indiquent une diminution de la masse effective avec la teneur en fer, suggère que l'instabilité magnétique de l'ytterbium ainsi induite correspond, elle aussi, à un point critique quantique.

De nombreux essais de synthèse ont été menés dans le système $\text{YbMn}_{6-y}\text{Co}_y\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$. Le cobalt étant connu pour ne pas porter de moment magnétique dans les composés « 1-6-6 », l'idée est, à terme, de tenter de stabiliser des alliages où pourraient coexister la criticité quantique associée à l'instabilité magnétique de l'ytterbium mais aussi à celle du sous-réseau $3d$. Cette partie du travail s'est limitée à l'analyse de diffractogrammes de rayons X. Elle a néanmoins permis de préciser les domaines de stabilité ainsi que les évolutions structurales. L'étude devrait être poursuivie, notamment par la réalisation de mesures physiques.

La série $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ (et ses dérivés) s'avère particulièrement riche en comportements physiques singuliers associés aux électrons $4f$ de l'ytterbium. Elle n'a pas encore d'analogie identifiée et nous réserve sans doute encore de belles surprises.

Les résultats obtenus sur le système $\text{CeMnGe}_{1-x}\text{Si}_x$, sont plus décevants. A la fois, car les échantillons obtenus étaient de qualité moyenne et car les comportements physiques y sont moins originaux. Nos travaux ont toutefois permis de clarifier quelques résultats contradictoires figurant dans la littérature en ce qui concerne les deux ternaires CeMnSi et CeMnGe , mais aussi d'étudier pour la première fois les pseudo-ternaires $\text{CeMnGe}_{1-x}\text{Si}_x$.

Résumé

Ce travail de thèse vient essentiellement compléter et préciser les études menées sur les composés $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ et leurs dérivés au fer. Une seconde partie, plus exploratoire, porte sur l'identification de nouveaux composés associant une terre rare anormale et un sous-réseau $3d$ magnétique.

La série $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ présente des signatures de criticité quantique associée à l'instabilité magnétique de l'ytterbium vers $x \sim 5,23$. Les premières mesures de chaleur spécifiques réalisées dans le cadre de ce travail ont permis d'évaluer le caractère « fermions lourds » de ses alliages ($\gamma > 100 \text{ mJ.K}^{-2}.\text{mol}^{-1}$). Elles corroborent en outre l'existence du point critique quantique vers $x \sim 5,23$, étant donné l'augmentation du coefficient de Sommerfeld γ (donc de la masse effective) dans les alliages correspondants, en accord avec les prédictions théoriques. Par ailleurs, des mesures XANES et XMCD sous pression, utilisant un milieu transmetteur à bas gradient (He), ont permis de déceler les prémices d'un pic dans la dépendance en pression des signaux, de façon analogue à ce qui est observé dans la dépendance en composition. Une étude thermoélectrique a confirmé l'intérêt de cette technique pour l'étude des systèmes à fermions lourds, avec une réponse thermoélectrique fortement dépendante de l'état de l'ytterbium. Les essais de substitution partielle du fer au manganèse dans les alliages $\text{YbMn}_{6-y}\text{Fe}_y\text{Ge}_{0,85}\text{Sn}_{5,15}$ ($0,00 \leq y \leq 1,00$) ont montré, grâce, entre autres, à la diffraction des neutrons, un renforcement de l'antiferromagnétisme $3d$. Cela entraîne la réduction du champ d'échange généré au site de l'ytterbium et conduit à la disparition de son magnétisme. Cela constitue donc un autre moyen de traverser l'instabilité magnétique de l'ytterbium.

La dernière partie de ce mémoire ouvre la voie sur l'étude de nouveaux composés mettant en jeu une terre rare anormale associée à un sous-réseau magnétique $3d$. Les nombreux essais de synthèse sur les familles $\text{YbMn}_{6-y}\text{Co}_y\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ et $\text{CeMnGe}_{1-x}\text{Si}_x$, ont permis de préciser les domaines de stabilité ainsi que les évolutions structurales, malgré la qualité moyenne des échantillons. La série $\text{YbMn}_{6-y}\text{Co}_y\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ pourrait être particulièrement prometteuse puisque susceptible d'associer deux points critiques au sein d'un même système.

Mots-clés : intermétalliques, ytterbium, cérium, valence intermédiaire, magnétisme, XANES, XMCD, chaleur spécifique.

Abstract

The main part of this work completes and clarifies previous studies on the $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ compounds and their Fe derivatives. A second exploratory part focuses on potentially promising new compounds in which an anomalous rare earth is associated with a magnetic $3d$ sublattice.

The $\text{YbMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ series shows signatures of quantum criticality at the Yb magnetic instability near $x \sim 5.23$. The first specific heat measurements performed in this work show the heavy fermion character of the alloys ($\gamma > 100 \text{ mJ.K}^{-2}.\text{mol}^{-1}$). These measurements also corroborate the existence of a quantum critical point around $x \sim 5.23$, given the increase in the Sommerfeld coefficient γ (thus the effective mass) in the corresponding alloys, in agreement with theoretical predictions. In addition, XANES and XMCD measurements under pressure, using a low-gradient transmitter medium (He), show the beginning of a peak in the pressure dependence of the signals, similarly to what is observed in the composition dependence. A thermoelectric study has confirmed the importance of this technique for the study of heavy fermion systems, with thermoelectric response strongly dependent on the state of Yb. The Fe for Mn substitution in $\text{YbMn}_{6-y}\text{Fe}_y\text{Ge}_{0.85}\text{Sn}_{5.15}$ alloys ($0.00 \leq y \leq 1.00$) enhances $3d$ antiferromagnetism. This yields the reduction of the exchange field generated at the Yb site and induces the collapse of the magnetic character of Yb. This kind of substitution constitutes a new way to cross the Yb magnetic instability.

In the last part, we have investigated new compounds involving an anomalous rare earth associated with a magnetic $3d$ sublattice. The numerous synthesis of $\text{YbMn}_{6-y}\text{Co}_y\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ and $\text{CeMnGe}_{1-x}\text{Si}_x$ compounds allow to specify the stability domains and the structural transitions in these series. However, the quality of the samples needs to be improved. The $\text{YbMn}_{6-y}\text{Co}_y\text{Ge}_{6-x}\text{Sn}_x$ series might be very promising since it could associate two critical points within the same systems.

Keywords : intermetallics, ytterbium, cerium, intermediate valence, magnetism, XANES, XMCD, heat capacity.