



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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

THÈSE

Présentée par

Quentin Recour

En vue de l'obtention du titre de

Docteur de l'Université de LorraineSpécialité : **Chimie****Étude des propriétés structurales,
magnétiques et magnétocaloriques
de Mn_3Sn_2 et ses dérivés**Soutenue le
14 décembre 2012**Membres du jury****Rapporteurs**G. Le Caër, Directeur de Recherche au CNRS, Université de Rennes I
O. Isnard, Professeur, Université Joseph Fourier, Grenoble**Examineurs**Y. Fagot-Revurat, Professeur, Université Henri Poincaré, Nancy
V. Klosek, Ingénieur CEA, Laboratoire Léon Brillouin, Saclay
B. Malaman, Professeur, Université Henri Poincaré, Nancy
T. Mazet, Maître de Conférences, Université Henri Poincaré, NancyInstitut Jean-Lamour - UMR 7198 - CNRS
Université de Lorraine
P2M - 103 Composés Intermétalliques & Matériaux Hybrides
Faculté des Sciences - BP 70239
54506 Vandœuvre-lès-Nancy Cedex

Direction de thèse : Bernard Malaman

Co-direction : Thomas Mazet

Qu'est-ce qu'un homme sinon un souvenir pour ceux qui suivent ?

Franck Herbert

À mes proches

Remerciements

Je souhaite tout d'abord remercier le professeur Bernard Malaman pour son accueil au sein de l'équipe "Composés Intermétalliques et Matériaux Hybrides". Je lui témoigne également ma gratitude pour les nombreux conseils qu'il a su me prodiguer et l'intérêt qu'il a porté à mes travaux. Je tiens à remercier Thomas Mazet pour tout ce qu'il m'a appris et dont le soutien ne m'a jamais fait défaut. Je les remercie tout deux pour leur confiance et d'avoir accepté de diriger mes travaux de thèse puis de m'avoir aidé à les mener à bien.

Je remercie l'ensemble des membres du jury, tout d'abord M. Yannick Fagot-Révurat qui m'a fait l'honneur de présider celui-ci.

Je voudrais également remercier plus particulièrement messieurs Gérard Le-Caër et Olivier Isnard qui ont accepté d'être rapporteurs de ce travail. Mes remerciements vont aussi à M. Vincent Klosek, également membre du jury, pour son intérêt envers ce travail et dont les remarques ont permis d'améliorer ce manuscrit.

Il va sans dire que je tiens à saluer l'ensemble de l'équipe, tout d'abord les permanents : Gérard Venturini, Michel François, Cécile Jeannot-Diliberto et Anne Vernière. Dès mon arrivée ils ont su m'intégrer à l'équipe dans la bonne humeur. Nos discussions et les nombreux conseils qu'ils m'ont donnés m'ont permis de progresser à grand pas dans les domaines de la cristallographie et du magnétisme.

Je n'oublierai pas les bons moments passés en votre compagnie ainsi que ceux passés avec les autres thésards : Hilaire Ihou-Mouko qui m'a transmis son savoir-faire en matière de synthèse grâce à lui j'ai pu me familiariser avec les techniques employées au laboratoire, Voraksmay Ban qui restera une véritable amie, Pierrick Lemoine et Lucas Eichenberger à qui je souhaite le meilleur.

Je salue également l'ensemble du personnel de l'institut et plus particulièrement Lionel Aranda et Johann Ravaux avec qui j'ai pu à de nombreuses reprises me livrer à de nombreux échanges lors de nos sessions du midi. Mes remerciements vont également à Christine Bellouard et Stéphane Suire du service commun de mesures magnétiques.

Je citerai enfin René Vangelisti qui m'a permis de découvrir le monde de la recherche en acceptant d'encadrer un stage de découverte. Et je remercie Sébastien Cahen qui m'a

donné l'envie à mon tour de réaliser un travail de thèse et qui reste encore pour moi un exemple à suivre.

Je dédie ce travail à mes parents qui ont toujours cru en moi en m'aidant à aller de l'avant et dont le soutien a été indéfectible en toutes circonstances. Bien entendu, je remercie également mes grands parents et mes sœurs qui m'ont encouragés durant ces années de thèse.

Mes remerciements à la K-Team, toujours là pour me changer les idées, une bande de personnes formidables pour qui l'amitié n'est pas un vain mot en toutes circonstances, des amis sincères comme peu de gens n'en connaissent dans leur vie. Je salue l'ensemble de mes camarades joueurs rencontrés de par la France et l'Europe toujours solidaires, à bientôt lors de prochains tournois. Je citerai enfin ma vieille amie Sophie, nos discussions ont souvent permis de me faire avancer, merci à toi.

Je terminerai en remerciant affectueusement Audrey et Gioia qui, chacune à leur façon, m'ont épaulées dans les moments difficiles et avec qui j'ai partagé ces années de doctorat. Leur patience et leur soutien ont été essentiel pour mener à bien ces travaux.

Table des matières

Introduction générale	12
1 L'effet magnétocalorique et la réfrigération magnétique	16
1.1 Introduction	16
1.2 L'effet Magnétocalorique	16
1.2.1 Historique	16
1.2.2 Définition	18
Approche thermodynamique	19
Relation entre ΔS_M et l'aimantation M	20
Relations entre ΔS_M , ΔT_{ad} et la chaleur spécifique C_p	20
1.2.3 Évaluation de la performance d'un frigorigène	22
La capacité de réfrigération relative (RCP : relative cooling power) .	22
La capacité de réfrigération (q : cooling capacity)	23
La capacité de réfrigération maximale (MRC : maximum refrigerant capacity)	24
1.3 Principe de la réfrigération magnétique	25
1.3.1 Cycles thermodynamiques	26
Le cycle de Carnot	27
Le cycle magnétique d'Ericsson	28
Le cycle magnétique de Brayton	29
1.3.2 La réfrigération magnétique active à régénération (AMRR)	31
1.3.3 Sources de champ magnétique	33
Cylindre de Hallbach	34
Structure mixte	36
1.3.4 Systèmes de réfrigération magnétique	37
Le réfrigérateur magnétique de Brown	37
Le réfrigérateur magnétique de Steyert	39

Le réfrigérateur de Kirol	39
Le prototype d'Okamura	40
Le réfrigérateur de Zimm	40
1.3.5 Les matériaux magnétocaloriques	41
Caractéristiques recherchées pour une application à température am- biente	42
Matériaux magnétocaloriques	45
Transitions de premier et second ordre	45
Matériaux à base de lanthanides (R)	47
Matériaux à base de manganèse	49
Bibliographie	55
2 État des connaissances sur Mn_3Sn_2	58
2.1 Diagramme de phase Mn-Sn	58
2.2 Structures cristallines	59
2.2.1 La phase haute température ($Mn_{2-x}Sn$)	59
2.2.2 La phase basse température (Mn_3Sn_2)	60
2.3 Propriétés magnétiques	63
2.3.1 La phase haute température ($Mn_{2-x}Sn$)	63
2.3.2 La phase basse température (Mn_3Sn_2)	63
2.4 Propriétés magnétocaloriques	66
2.4.1 Détermination de la variation d'entropie magnétique ΔS_M à partir des mesures magnétiques	66
2.4.2 Évaluation de la capacité de réfrigération de Mn_3Sn_2	68
2.4.3 Intérêt des propriétés magnétocaloriques de Mn_3Sn_2	69
2.5 Étude des composés $Mn_3Sn_{2-y}Ga_y$	70
2.6 Objectifs	71
Bibliographie	73
3 Méthodes expérimentales	74
3.1 Synthèse des échantillons	74
3.1.1 Éléments constitutifs	74
3.1.2 Synthèse en ampoule de silice	74
3.1.3 Synthèse de monocristaux	75
3.2 Méthodes de caractérisation	76

3.2.1	Diffraction des rayons X sur poudre	76
3.2.2	Diffraction des rayons X sur monocristal	77
3.2.3	Rayonnement synchrotron	78
3.2.4	Analyse à la microsonde électronique	79
3.3	Mesures macroscopiques	80
3.3.1	Mesure de l'aimantation en fonction du champ	81
3.3.2	Mesures d'aimantation et de susceptibilité continue (DC Susceptibility)	81
3.3.3	Mesures d'aimantation et de susceptibilité alternative (AC Susceptibility)	82
3.3.4	Mesures de chaleur spécifique sous champ	83
	Analyse des données	84
	Calcul de la variation d'entropie magnétique ΔS_M et de la variation de température adiabatique ΔT_{ad}	85
3.4	Diffraction des neutrons sur poudre et structure magnétique	87
3.4.1	Généralités	87
3.4.2	Mesures	88
3.5	Traitement des données obtenues par diffraction des rayons X et des neutrons	90
3.6	Spectrométrie Mössbauer	92
3.6.1	Les interactions hyperfines	92
	Le déplacement isomérique (δ) ou effet de taille	92
	L'interaction quadripolaire (Eq) ou effet de forme	93
	Les interactions magnétiques hyperfines (effet Zeeman nucléaire)	95
	Interactions quadripolaires et magnétiques combinées	96
3.6.2	Dépouillement des spectres Mössbauer	98
3.6.3	Détails expérimentaux	99
	Bibliographie	100
4	Étude des propriétés structurales, magnétiques et magnétocaloriques de Mn_3Sn_2	102
4.1	Synthèse et diffraction des rayons X	102
4.2	Mesures de chaleur spécifique	103
4.2.1	Température de Debye et densité d'états au niveau de Fermi	105
4.2.2	Détermination de ΔS_M et ΔT_{ad} à partir de la chaleur spécifique	107
4.3	Résolution de la structure magnétique de Mn_3Sn_2	110
4.3.1	Diffraction des neutrons	110

Détails expérimentaux	110
Diffraction des neutrons à 300 K	111
Etude du thermodiffractogramme	112
Analyse à l'aide de la théorie des groupes	113
$T_{C1} \geq T \geq T_{C2}$	114
$T_{C2} \geq T \geq T_t$	116
$T \leq T_t$	117
Diffraction des neutrons sous champ	118
4.3.2 Spectrométrie Mössbauer ^{119}Sn	119
Détails expérimentaux	119
Environnement atomique des atomes d'étain	119
Interprétation des résultats	120
Analyse des spectres Mössbauer	120
État paramagnétique	122
État magnétique	122
Détermination des angles polaires θ et azimutaux ϕ	125
4.3.3 Conclusion	129
4.4 Diffraction par rayonnement synchrotron	132
4.5 Diffraction des rayons X sur monocristal	135
Bibliographie	139
5 La solution solide $\text{Mn}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Sn}_2$	142
5.1 Synthèse et diffraction des rayons X	142
5.2 Propriétés magnétiques	144
5.2.1 Mesures magnétiques	144
5.2.2 Diffraction des neutrons	147
Composés $\text{Mn}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Sn}_2$ dans l'état paramagnétique	148
5.2.3 Résolution de la structure magnétique des alliages $\text{Mn}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Sn}_2$	149
Les composés $\text{Mn}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Sn}_2$ où $x \leq 0,4$	149
Les composés $\text{Mn}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Sn}_2$ où $x = 0,5$ et $0,6$	154
Les composés $\text{Mn}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Sn}_2$ où $x \geq 0,7$	159
Conclusion	162
5.3 Propriétés magnétocaloriques	167
Bibliographie	171

6	Autres solutions solides dérivant de Mn_3Sn_2	172
6.1	Les solutions solides $\text{Mn}_{3-x}\text{T}_x\text{Sn}_2$	172
6.1.1	$\text{Mn}_{3-x}\text{Cr}_x\text{Sn}_2$	173
	Synthèse et diffraction des rayons X	173
	Propriétés magnétiques	174
	Propriétés magnétocaloriques	175
6.1.2	$\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{Sn}_2$	178
	Synthèse et diffraction des rayons X	178
	Propriétés magnétiques	179
	Propriétés magnétocaloriques	182
6.1.3	$\text{Mn}_{3-x}\text{Ni}_x\text{Sn}_2$	185
	Synthèse et diffraction des rayons X	185
	Propriétés magnétiques	187
	Propriétés magnétocaloriques	188
6.2	Les solutions solides $\text{Mn}_3\text{Sn}_{2-y}\text{X}_y$	190
6.2.1	$\text{Mn}_3\text{Sn}_{2-y}\text{Ge}_y$	191
	Synthèse et diffraction des rayons X	191
	Propriétés magnétiques	192
	Propriétés magnétocaloriques	193
6.2.2	$\text{Mn}_3\text{Sn}_{2-y}\text{Sb}_y$	195
	Synthèse et diffraction des rayons X	195
	Propriétés magnétiques	196
	Propriétés magnétocaloriques	197
6.3	Conclusion	198
	Bibliographie	200
	Conclusion générale	202

Introduction générale

La production de froid est nécessaire à de nombreuses applications, qu'il s'agisse de la réfrigération domestique ou industrielle, de la conservation alimentaire en passant par la climatisation automobile ou des bâtiments. A l'heure actuelle, le froid est le plus souvent obtenu par des techniques de détente et de compression de gaz réfrigérants que l'on peut classer en deux familles : les chlorofluorocarbures (CFC) et les hydrochlorofluorocarbures (HCFC). Les protocoles de Kyoto et de Montréal, ratifiés par plus de 170 pays dont la France, imposent la limitation voir l'arrêt de la production de ces gaz. En effet, ceux-ci contribuent à l'effet de serre ainsi qu'à la détérioration de la couche d'ozone dans le cas des CFC.

Afin de remédier à ce problème, deux axes de recherche ont été développés, le premier repose sur l'emploi de gaz frigorigènes ayant un impact écologique moindre (gaz carbonique, propane, butane...) tout en conservant une technologie conventionnelle. La seconde approche consiste à développer de nouvelles technologies et des systèmes permettant de produire du froid de façon plus écologique en conjuguant l'utilisation de réfrigérants non polluants avec une plus grande efficacité énergétique.

Parmi les nouvelles alternatives envisagées : citons la réfrigération par absorption ou les systèmes reposant sur l'effet thermoélectrique (ou effet Peltier) ; la réfrigération magnétique basée sur l'effet magnétocalorique semble être la plus prometteuse.

L'effet magnétocalorique est inhérent à la plupart des matériaux magnétiques et se traduit par une variation de leur état thermique (chaud-froid) lors de la variation de leur état magnétique (aimanté-désaimanté) induite par un champ magnétique extérieur. Cette technologie repose sur l'emploi de réfrigérants magnétiques solides, d'aimants permanents et de fluides caloporteurs comme l'eau ou l'air, s'affranchissant ainsi de l'utilisation de gaz à effet de serre. Elle permet également de réaliser des systèmes plus compacts et plus silencieux en raison de l'absence de compresseur, tout en proposant un rendement énergé-

tique (puissance froide-puissance fournie) près de deux fois supérieur à celui des meilleurs systèmes conventionnels.

Afin de rendre la réfrigération magnétique compétitive avec les techniques de réfrigération traditionnelles, de nombreuses équipes travaillent sur différents matériaux frigorigènes et de nombreux prototypes ont été mis en place pour mieux comprendre les différents aspects de cette nouvelle technique.

En effet, la concrétisation de cette rupture technologique passe notamment par la compréhension des cycles thermodynamiques et l'optimisation des configurations géométriques des alliages source du champ magnétique.

Elle passe également par le développement de matériaux magnétofrigorifères non toxiques, peu chers, faciles à synthétiser et à mettre en forme en vue d'une utilisation à grande échelle.

Cette dernière thématique a récemment été abordée à l'Institut Jean Lamour de l'Université de Lorraine, plus particulièrement au sein de l'équipe "composés intermétalliques et matériaux hybrides (n° 103)" où a débuté la caractérisation des propriétés magnétocaloriques du composé Mn_3Sn_2 et de quelques-uns de ses dérivés. Mon travail a consisté à compléter l'étude des propriétés de ce matériau tout en cherchant à optimiser les propriétés magnétocaloriques de cet alliage par le jeu des substitutions chimiques. Ce mémoire se décompose en six parties :

- L'effet magnétocalorique et la réfrigération magnétique : Ce chapitre consistera en un volet introductif dans lequel seront abordés la description du principe de la réfrigération magnétique, la présentation des différents cycles thermodynamiques envisagés et un aperçu des différents matériaux magnétofrigorifères connus actuellement.
- État des connaissances sur Mn_3Sn_2 : Dans cette partie seront rappelées les propriétés structurales des phases proches de la composition $\text{Mn}_{60}\text{Sn}_{40}$ ainsi que les propriétés magnétiques et magnétocaloriques de la phase basse température de stœchiométrie Mn_3Sn_2 .
- Méthodes expérimentales : Les différentes techniques de synthèse, de caractérisation et d'analyse utilisées au cours de cette étude seront détaillées dans ce troisième chapitre.

- Étude des propriétés structurales, magnétiques et magnétocaloriques de Mn_3Sn_2 : Cette partie regroupera ma contribution à l'étude de Mn_3Sn_2 et les différents résultats obtenus ; qu'il s'agisse de la description de l'effet magnétocalorique à partir de mesures de chaleur spécifique ou de la résolution de la structure magnétique.
- Les solutions solides dérivant de Mn_3Sn_2 : Décomposée en deux chapitres, l'un entièrement consacré aux phases $\text{Mn}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Sn}_2$, l'autre regroupant les autres composés pseudo-ternaires étudiés ; cette partie du mémoire décrira les conséquences sur les propriétés magnétiques et magnétocaloriques de la substitution du manganèse par des métaux de transition puis de la substitution de l'étain par d'autres métalloïdes.
- Conclusion générale : Enfin, bien que les différents résultats soient discutés tout au long de ce mémoire, une conclusion générale ainsi que les perspectives qui en découlent seront présentées dans ce dernier chapitre.

Chapitre 1

L'effet magnétocalorique et la réfrigération magnétique

1.1 Introduction

Le développement de la réfrigération magnétique passe par la compréhension de l'effet magnétocalorique (EMC) et par la maîtrise des cycles thermodynamiques mis en œuvre.

Dans ce premier chapitre, nous allons définir l'effet magnétocalorique puis décrire avec quels outils on peut le quantifier. Nous nous attacherons également à décrire les cycles thermodynamiques susceptibles d'être employés par les systèmes de réfrigération. La dernière partie de ce chapitre sera consacrée au recensement des différentes familles de matériaux magnéto­réfrigérants connues.

1.2 L'effet Magnétocalorique

1.2.1 Historique

L'effet magnétocalorique a été mis en évidence pour la première fois en 1881 par l'allemand Emil Warburg (1846-1931) alors qu'il étudiait la variation de température du fer lors de l'application d'un champ magnétique [1]. Quelques années plus tard, en 1887 et 1890, Edison et Tesla utilisèrent l'effet thermomagnétique de matériaux à l'aimantation fortement dépendante de la température dans des prototypes de générateur électrique [2].

Le principe fondamental de l'effet magnétocalorique a été démontré indépendamment par Debye en 1926 et Giaque en 1927 [3, 4], qui suggérèrent que cet effet permettrait d'atteindre de très basses températures dans un processus de désaimantation adiabatique.

Peu après en 1933, Giauque et McDougal ont pour la première fois proposé une démonstration expérimentale de la réfrigération magnétique [5] : en utilisant des sels de gadolinium ($\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), ils ont obtenu des températures de 0,25 K en partant de 1,5 K sous un champ de 0,8 T. Pour ses travaux, Giauque se vit décerner le prix Nobel de chimie en 1949.

En 1954, un réfrigérateur magnétique fonctionnant en continu et fournissant $7 \mu\text{W}$ à 0,26 K est construit par Heer, Barnes et Daunt [6].

Van Geuns propose, en 1966, un cycle magnétique régénératif analogue à celui d'Ericsson opérant entre 4 et 15 K [7]. Les performances théoriques de ce cycle sont supérieures à celles du cycle Carnot.

En 1976, Barclay et al. ont construit un réfrigérateur magnétique tournant à régénération capable de produire 0,9 W entre 4 et 15 K.

Un nouveau pas est franchi la même année quand un premier réfrigérateur magnétique travaillant à la température ambiante est construit par Brown au "Lewis Research Center of American National Aeronautics and Space Administration" [8]. Le matériau frigorigène utilisé est le gadolinium et ce prototype a permis d'atteindre un abaissement de température de 47 K sous un champ magnétique de 7 T.

En 1989, le brevet de la réfrigération magnétique active à régénération (AMRR) est déposé par le laboratoire de "Los Alamos DOE".

Ce n'est que depuis quelques années qu'une intense activité de recherche s'est développée autour de la réfrigération magnétique à température ambiante. La découverte en 1997 d'un effet magnétocalorique géant dans le composé $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ [9] par Pecharsky et Gschneidner ayant ouvert de nouvelles perspectives dans la recherche de matériaux réfrigérants travaillant à température ambiante.

De plus, la construction par Zimm en 1996 [10] d'un réfrigérateur basé sur la réfrigération magnétique active produisant près de 600 W sous un champ de 5 T a permis de démontrer l'efficacité de cette technologie de production du froid.

Une nouvelle étape est franchie en 2001, quand les chercheurs du groupe "Astronautics Corporation of America" sont parvenus à faire fonctionner le premier prototype de réfrigérateur magnétique utilisant des aimants permanents ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) comme source de champ [11].

Actuellement, de nombreuses équipes travaillent au développement des différents aspects de la réfrigération magnétique afin de rendre viable une application à grande échelle. Le marché des unités réfrigérantes de petite taille représente 140 millions d'unités par an et les premiers réfrigérateurs magnétiques domestiques devraient voir le jour dans un avenir proche.

1.2.2 Définition

L'effet magnétocalorique est une propriété intrinsèque à tout matériau magnétique qui reflète sa capacité à absorber ou à émettre de la chaleur lors d'une variation de champ magnétique.

Pour appréhender simplement l'effet magnétocalorique, considérons un système de spins paramagnétiques ou ferromagnétiques proche de sa température de transition.

L'entropie de ce système peut être décrite comme la somme de deux contributions : l'entropie relative à l'ordre magnétique du système (entropie magnétique) et celles apparentées à la température (entropies de réseau et électronique).

L'application d'un champ magnétique provoque l'alignement des moments magnétiques à l'origine désordonnés par l'agitation thermique. Ceci a pour conséquence de diminuer la valeur de l'entropie magnétique.

Si le champ magnétique est appliqué de façon adiabatique, c'est-à-dire sans échange de chaleur avec l'extérieur, l'entropie de réseau et l'entropie électronique augmentent afin de maintenir l'entropie totale du système constante. C'est cette augmentation de l'entropie de réseau qui entraîne un échauffement du système et donc une élévation de sa température [12].

Le processus inverse, c'est-à-dire une désaimantation adiabatique, provoquera une diminution de la température du système. Cette variation de température est la manifestation de l'effet magnétocalorique.

Dans le cas d'un système antiferromagnétique, l'application d'un champ magnétique aura généralement l'effet inverse, la température du système diminuera car le champ magnétique déstabilise l'arrangement antiparallèle des moments avec comme conséquence une augmentation du désordre.

L'effet magnétocalorique est, au sens large, défini comme la variation adiabatique de température ΔT_{ad} ou la variation isotherme d'entropie magnétique ΔS_M d'un solide placé dans un champ magnétique variable. Cet effet est maximal autour des températures de transition du matériau. Il requiert des moments magnétiques importants pour avoir une ampleur significative, car l'entropie magnétique molaire théorique maximale vaut : $S_M = R \ln(2J + 1)$ avec J le moment cinétique total de l'atome et R la constante des gaz parfaits [12].

Approche thermodynamique

L'expression de l'entropie d'un matériau magnétique à pression constante, $S(T, H)$, est fonction du champ magnétique H et de la température T . Elle comprend un terme d'entropie magnétique S_M ainsi que deux termes relatifs à la température : l'entropie de réseau S_R et l'entropie électronique S_E [12].

$$S(T, H)_p = S_M(T, H)_p + S_R(T)_p + S_E(T)_p \quad (1.1)$$

Cette séparation en trois termes, bien que communément employée pour décrire l'entropie d'un matériau magnétique, n'est valable que dans le cas de matériaux présentant une transition de phase du second ordre, alors que, le plus souvent, pour les transitions du premier ordre, le réseau et les spins sont couplés.

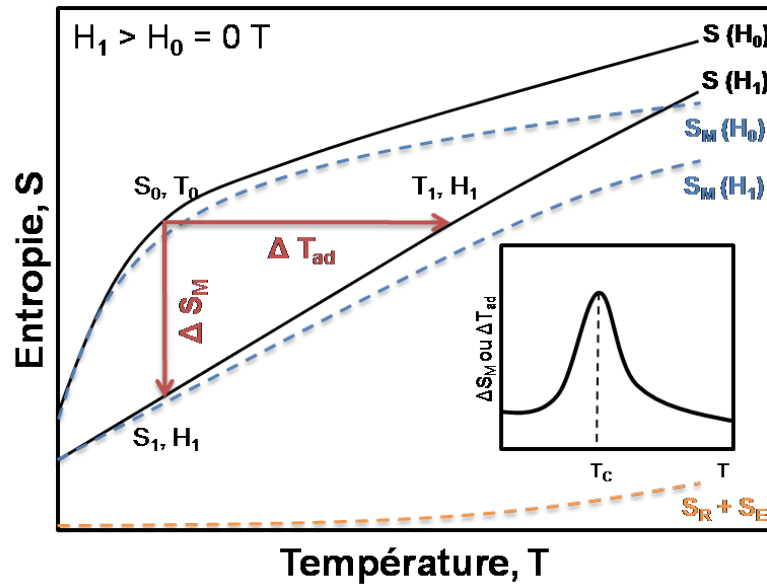


FIGURE 1.1 – Détermination graphique des grandeurs caractéristiques de l'effet magnétocalorique, ΔS_M et ΔT_{ad} , à partir des courbes d'entropie magnétique à champ nul et sous champ H_1 . En insert : Évolution de l'EMC en fonction de la température

Sous l'effet d'une variation de champ ($H_1 > H_0$) menée de façon adiabatique, le système ferromagnétique subit une augmentation de température ΔT_{ad} et une diminution de l'entropie magnétique isotherme ΔS_M . Ces deux grandeurs permettent de quantifier l'ampleur de l'effet magnétocalorique. Des courbes d'entropie en fonction de la température permettent d'accéder à ces deux grandeurs (Figure 1.1).

Relation entre ΔS_M et l'aimantation M

L'entropie totale S , sous sa forme différentielle, peut être donnée par [12] :

$$dS(T, H) = \left(\frac{\partial S(T, H)}{\partial T} \right)_H dT + \left(\frac{\partial S(T, H)}{\partial H} \right)_T dH \quad (1.2)$$

Dans le cas d'un processus isotherme, la température ne change pas durant l'aimantation et on peut écrire :

$$dS(T, H) = \left(\frac{\partial S(T, H)}{\partial H} \right)_T dH \quad (1.3)$$

La relation de Maxwell [12] donnée par :

$$\left(\frac{\partial S(T, H)}{\partial H} \right)_T = \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H \quad (1.4)$$

avec M l'aimantation, permet de décrire la variation d'entropie magnétique ΔS_M :

$$\Delta S_M(T, \delta H) = \int_{H_i}^{H_f} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH \quad (1.5)$$

Qui devient dans le cas où le champ initial est nul :

$$\Delta S_M(T, \delta H) = \int_0^H \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH \quad (1.6)$$

L'équation 1.6 montre que la variation de l'entropie magnétique ΔS_M est proportionnelle à la dérivée de l'aimantation par rapport à la température à champ constant et à la variation du champ magnétique. Expérimentalement, on accède à ΔS_M si l'on connaît la dépendance en champ et en température de l'aimantation M .

Relations entre ΔS_M , ΔT_{ad} et la chaleur spécifique C_p

La capacité thermique, ou capacité calorifique d'un corps, est une grandeur permettant de quantifier la possibilité qu'a un corps d'absorber ou de restituer de l'énergie par échange thermique au cours d'une transformation pendant laquelle sa température varie.

La capacité thermique est l'énergie qu'il faut apporter à un corps pour augmenter sa température d'un kelvin. Elle s'exprime en joule par kelvin ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$).

La chaleur massique, ou chaleur spécifique, est déterminée par la quantité d'énergie à apporter par échange thermique pour élever d'un kelvin la température de l'unité de masse d'une substance.

C'est donc une grandeur intensive égale à la capacité thermique rapportée à la masse du corps étudié qui s'exprime en joule par kilogramme-kelvin ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

De la même manière, il est possible de rapporter la capacité thermique à la quantité de matière afin d'obtenir la capacité thermique molaire exprimée en joule par mole-kelvin ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

Il est possible de quantifier l'effet magnétocalorique à partir de mesures de chaleur spécifique sous champ.

En effet la chaleur spécifique d'un matériau, c'est-à-dire l'énergie qu'il faut lui apporter pour élever sa température d'un degré, est donnée par :

$$C_p = \left(\frac{\partial S(T, H)}{\partial T} \right)_H T \quad (1.7)$$

qui donne :

$$\left(\frac{\partial S(T, H)}{\partial T} \right)_H = \frac{C_p}{T} \quad (1.8)$$

En combinant les équations 1.2 et 1.7 on obtient :

$$dS(T, H) = \frac{C_p}{T} dT + \left(\frac{\partial S(T, H)}{\partial H} \right)_T dH \quad (1.9)$$

Dans le cadre d'un processus adiabatique réversible, il n'y a pas de variation d'entropie ($\Delta S = 0$), on peut écrire l'équation suivante :

$$0 = \frac{C_p}{T} dT + \left(\frac{\partial S(T, H)}{\partial H} \right)_T dH \quad (1.10)$$

En utilisant la relation de Maxwell 1.4 précédente, il est possible d'écrire :

$$0 = \frac{C_p}{T} dT + \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH \quad (1.11)$$

On peut alors exprimer la variation adiabatique de température ΔT_{ad} :

$$\Delta T_{ad} = \int_{H_i}^{H_f} -\frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH \quad (1.12)$$

ou plus simplement si le champ initial est nul :

$$\Delta T_{ad} = \int_0^H -\frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH \quad (1.13)$$

Cependant les mesures de chaleur spécifique sont plus longues et plus difficiles à mettre en œuvre que les mesures d'aimantation en fonction du champ. Pour ces raisons, les mesures de ΔT_{ad} sont moins fréquentes dans la littérature et sont en général effectuées après que la détermination de ΔS_M par des mesures magnétiques ait révélé des propriétés magnétocaloriques intéressantes.

Bien qu'aucune mesure de ce type n'ait été effectuée lors de ce travail, signalons l'existence de mesures dites par des "méthodes directes".

Pour une température donnée, l'échantillon est soumis à une variation de champ magnétique, la variation de température est alors directement mesurée. La différence entre la température finale et la température initiale quantifiant l'effet magnétocalorique [12].

1.2.3 Évaluation de la performance d'un frigorigène

Bien que la variation d'entropie magnétique ΔS_M et la variation de température adiabatique ΔT_{ad} soient les grandeurs caractéristiques principales définissant l'effet magnétocalorique d'un matériau, elles ne permettent pas d'évaluer la performance du matériau.

Afin de quantifier l'efficacité d'un matériau magnétofrigorifiant sur un domaine de température de travail, il est nécessaire d'introduire de nouvelles grandeurs caractéristiques [12–14].

La capacité de réfrigération relative (*RCP* : relative cooling power)

La *RCP* d'un matériau peut-être définie comme le produit de l'entropie maximale $-\Delta S_M^{max}$ et de la largeur à mi-hauteur δT_{FWHM} du pic d'entropie magnétique (Figure 1.2).

$$RCP = -\Delta S_M^{max} \times \delta T_{FWHM} \quad (1.14)$$

Gschneidner et Pecharsky ont élargi l'emploi de la *RCP* aux courbes de variation de température adiabatique ΔT_{ad} en introduisant le terme $RCP(T)$ [14].

Cette grandeur est obtenue de manière similaire à partir de l'équation suivante :

$$RCP(T) = -\Delta T_{ad}^{max} \times \delta T_{FWHM} \quad (1.15)$$

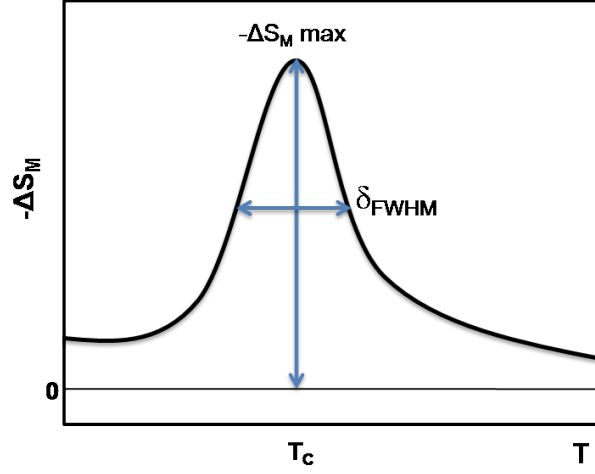


FIGURE 1.2 – Capacité de réfrigération relative (Relative Cooling Power)

La RCP ne prend en compte que la hauteur et la largeur à mi-hauteur des pics. Si elle permet de comparer les matériaux ne présentant qu'un seul pic magnétocalorique, elle n'est plus pertinente pour des composés présentant plusieurs réponses magnétocaloriques ou dans le cas de matériaux hybrides.

La capacité de réfrigération (q : cooling capacity)

Une autre façon d'évaluer le pouvoir de réfrigération d'un composé magnétocalorique consiste à calculer l'aire de la courbe de variation d'entropie magnétique entre deux températures choisies : $T_C - \Delta T$ et $T_C + \Delta T$.

On obtient alors la capacité de réfrigération q :

$$q = - \int_{T_C - \Delta T}^{T_C + \Delta T} \Delta S_M(T) dT \quad (1.16)$$

Cette grandeur permet de comparer, sur un même intervalle de température donné, les performances de différents matériaux quelle que soit la forme de leur réponse magnétocalorique. Dans le cas où le composé ne présente qu'un seul pic de variation d'entropie magnétique de forme triangulaire, la valeur numérique de q atteint environ trois-quarts de celle de la RCP [14].

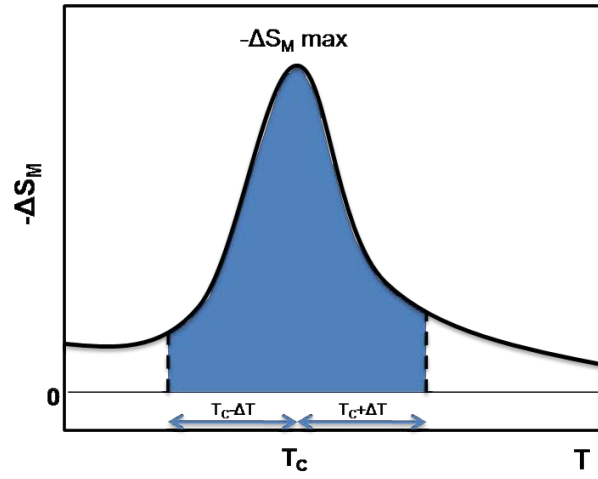


FIGURE 1.3 – Capacité de réfrigération q (cooling capacity)

La capacité de réfrigération maximale (MRC : maximum refrigerant capacity)

Wood and Potter [15] ont défini la capacité de réfrigération maximale pour un cycle réversible entre les températures T_{froid} et T_{chaud} comme la valeur maximale atteinte dans l'équation 1.17 :

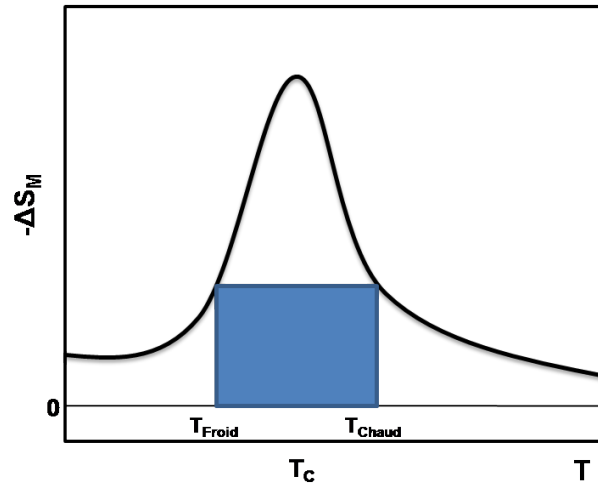


FIGURE 1.4 – Capacité de réfrigération maximale MRC (maximum refrigerant capacity) définie par Wood and Potter [15]

$$MRC = -\Delta S_M \Delta T_{cycl} \quad (1.17)$$

Avec $\Delta T_{cycl} = T_{chaud} - T_{froid}$, et $-\Delta S_M$ la variation d'entropie magnétique au début et à la fin du cycle. La capacité de réfrigération maximale est atteinte quand l'aire du rectangle bleu de la figure 1.4 est maximale.

Plus difficile à calculer et donc moins utilisée, la *MRC* permet cependant de définir une zone de travail optimale et propose une mesure de la performance d'un matériau plus fidèle à la réalité d'un cycle de réfrigération magnétique.

1.3 Principe de la réfrigération magnétique

Le fonctionnement des réfrigérateurs actuels repose sur un cycle répété de compression-détente d'un gaz circulant autour d'un compartiment isolé.

La réfrigération magnétique quant à elle, est une nouvelle technologie basée sur un cycle aimantation-désaimantation d'un matériau possédant un pouvoir magnétocalorique important.

La réponse d'un matériau magnétocalorique à l'application d'un champ magnétique est similaire à la réponse d'un gaz à une augmentation de pression dans les systèmes conventionnels [16].

La figure 1.5 décrit le fonctionnement d'un cycle de réfrigération magnétique et fait l'analogie avec son équivalent par compression-détente.

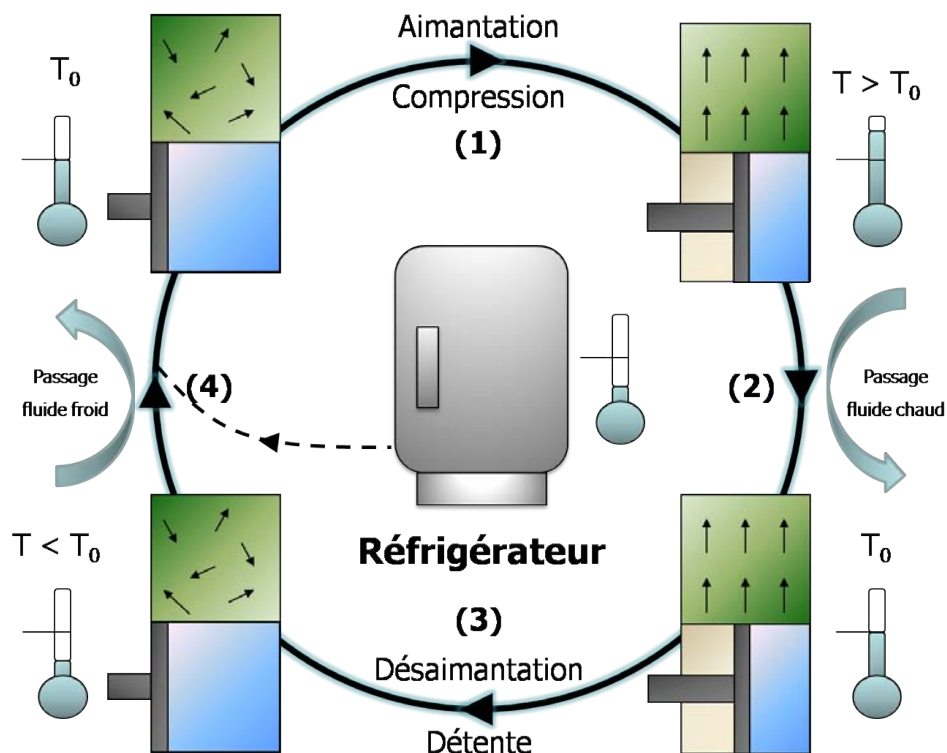


FIGURE 1.5 – Analogie entre le cycle compression-détente traditionnel et le cycle de réfrigération magnétique

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

1. L'application du champ H entraîne l'alignement des moments magnétiques du matériau provoquant une élévation de la température ($T > T_0$).
2. Le passage d'un fluide provenant de la source chaude permet, par échange thermique, de revenir à la température initiale T_0 .
3. L'annulation du champ magnétique H provoque la désaimantation du matériau et donc une diminution de la température ($T < T_0$).
4. Un nouvel échange thermique, cette fois avec un fluide provenant de la source froide, termine le cycle.

Ce procédé présente de nombreux avantages :

- il n'emploie pas de gaz responsables du réchauffement de l'atmosphère ou de la destruction de la couche d'ozone,
- l'absence de compresseur le rend silencieux,
- il est peu gourmand en énergie car le champ magnétique est fourni par des aimants permanents, et seul le moteur assurant le déplacement du matériau ainsi que les pompes responsables de la circulation des fluides frigorigènes nécessitent de l'électricité,
- son rendement énergétique est meilleur que celui des systèmes actuels.

L'optimisation d'un tel système passe donc par la résolution de trois problématiques :

- *quel cycle thermodynamique choisir ?*
- *quelle source de champ magnétique employer ?*
- *quel matériau magnétofrigorifère utiliser ?*

1.3.1 Cycles thermodynamiques

Un cycle de réfrigération magnétique consiste le plus souvent en l'aimantation et la désaimantation du régénérateur au cours desquelles la chaleur est respectivement rejetée et absorbée.

Les principaux cycles envisageables pour la réfrigération magnétique sont le cycle de Carnot, ainsi que les cycles magnétiques de Brayton et d'Ericsson [12].

Le cycle de Carnot

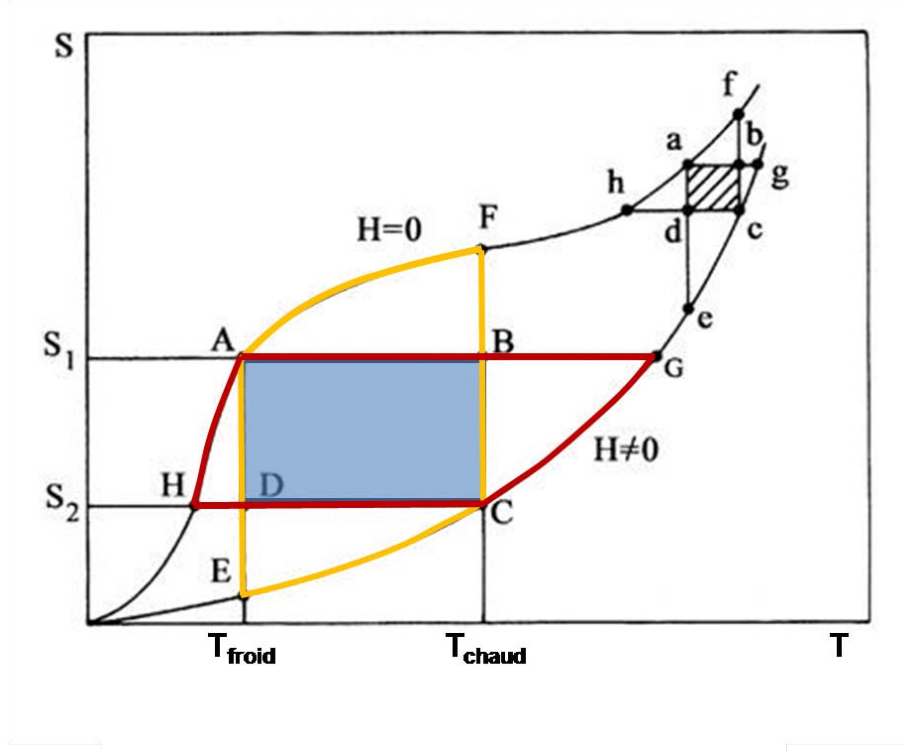


FIGURE 1.6 – Représentation schématique des différents cycles envisageables dans le cadre de la réfrigération magnétique

Le cycle de Carnot permet de travailler sur un domaine de température allant de T_{froid} à T_{chaud} . Ce cycle est composé de deux isothermes et de deux adiabatiques représentées par le rectangle grisé $ABCD$ sur le diagramme entropie-température ($S-T$) (Figure 1.6).

La quantité de chaleur Q_c échangée pendant le processus de réfrigération est égale à $T_{chaud}\Delta S_M$ ($\Delta S_M = S_2 - S_1$).

Le domaine de température du cycle Carnot, pour T_{froid} et H fixés, est limité par la distance AG quand $Q = 0$. (C'est-à-dire par l'effet magnétocalorique du composé à $T = T_{froid}$ et une variation du champ de 0 à H).

Cependant si l'on augmente la température de travail au-delà d'une valeur optimale, le cycle perd rapidement en efficacité. En effet, le point C tend vers G , et l'aire du cycle devient trop réduite.

Dans le cas des solides, l'entropie de réseau augmente fortement au-dessus de 20 K, ce qui entraîne une diminution de la surface de travail comme c'est le cas avec le rectangle hachuré $abcd$.

C'est pour cette raison que le cycle de Carnot n'est utilisé que pour des applications en dessous de 20 K.

Afin de travailler à de plus hautes températures, il est nécessaire d'employer d'autres cycles thermodynamiques qui comprennent des processus à champ magnétique constant.

Ces cycles permettent de mieux tirer profit des surfaces comprises entre les courbes $S(T, H = 0)$ et $S(T, H \neq 0)$.

Les surfaces $AFCE$ et $AGCH$ correspondent respectivement aux cycles magnétiques d'Ericsson et de Brayton. La différence entre ces deux cycles vient de la façon dont varie le champ appliqué, de façon isotherme dans un cycle d'Ericsson et de façon adiabatique pour un cycle de Brayton.

Le cycle magnétique d'Ericsson

Le cycle d'Ericsson est composé de deux isothermes et de deux isochamps comme l'indique la zone $AFCE$ sur la figure 1.6. La figure 1.7, quant à elle, décrit le fonctionnement d'un système de réfrigération reposant sur un cycle d'Ericsson [12, 17–19].

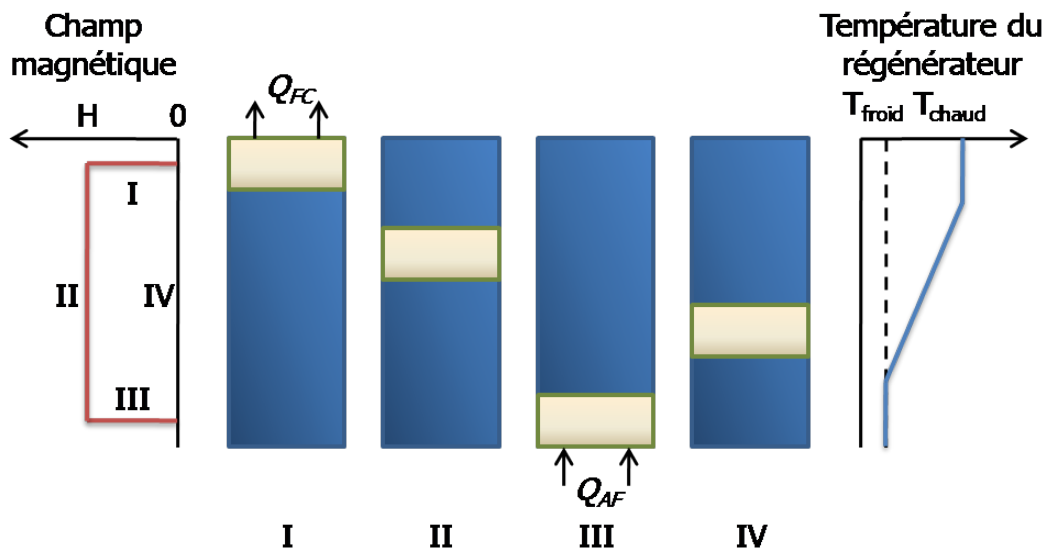


FIGURE 1.7 – Représentation schématique d'un système de réfrigération basé sur un cycle d'Ericsson

- **I** Aimantation isotherme (segment $F \rightarrow C$).

Le champ magnétique augmente de $H = 0$ à H , l'échange de la quantité de chaleur $Q_{FC} = T_{chaud}(S_F - S_C)$ provenant du matériau réfrigérant avec le fluide régénérant circulant au dessus, entraîne une élévation de la température de ce dernier.

- **II** Refroidissement isochamp (segment $C \rightarrow E$).

Alors que le champ magnétique reste constant, le matériau réfrigérant et l'électroaimant sont déplacés vers le bas et la quantité de chaleur $Q_{CE} = \int_{S_E}^{S_C} T dS$ est transférée ce qui donne naissance à un gradient de température dans le fluide régénérant.

- **III** Désaimantation isotherme (segment $E \rightarrow A$).

Quand le matériau n'est plus soumis au champ magnétique, celui-ci absorbe la quantité de chaleur $Q_{EA} = T_{froid}(S_A - S_E)$ à partir du fluide régénérant. Le fluide circulant en bas est alors refroidi.

- **IV** Chauffage isochamp (segment $A \rightarrow F$).

Toujours à champ nul, le matériau réfrigérant et l'électroaimant sont déplacés vers le haut et le fluide régénérant absorbe la quantité de chaleur $Q_{AF} = \int_{S_A}^{S_F} T dS$.

Afin de rendre un cycle d'Ericsson aussi efficace que le cycle de Carnot, il est nécessaire que les quantités de chaleur échangées durant les deux processus isothermes Q_{FC} et Q_{EA} soient égales. Un cycle d'Ericsson optimal est obtenu si les courbes $S(T, H)$ sont horizontales (ici $AF//EC$), c'est-à-dire si la variation d'entropie magnétique ΔS_M reste constante sur un large domaine de température.

Peu de matériaux présentent un tel palier sur leurs courbes de variation d'entropie magnétique, c'est pourquoi le cycle d'Ericsson est surtout employé avec des matériaux composites [12, 20].

Le cycle magnétique de Brayton

Le cycle magnétique de Brayton représenté par **AGCH** sur la figure 1.6 est constitué de deux adiabatiques et de deux isochamps [12, 17, 18].

Le cycle commence après aimantation sous le champ H_1 , par un refroidissement du système le long de la courbe isochamp GC . Le matériau rejette alors la chaleur correspon-

dante à l'aire $GC S_2 S_1$. Durant le processus de chauffage isochamp HA (sous champ nul), le matériau absorbe une quantité de chaleur équivalente à l'aire $AHS_2 S_1$. Durant les deux adiabatiques CH et AG , le matériau n'échange pas de chaleur, l'entropie totale restant constante.

Le cycle de Brayton est optimal dans le cas où le matériau réfrigérant utilisé présente des courbes $S(T, H)$ parallèles (ici, dans un cas idéal, les segments AH et GC devraient être parallèles).

La nature du cycle à utiliser pour une efficacité optimale dépend donc de la réponse magnétocalorique du matériau étudié.

Les cycles d'Ericsson et de Brayton permettent de travailler à température ambiante, cependant l'exploitation directe de l'effet magnétocalorique est limitée par les faibles écarts de température atteints par les matériaux existants.

Dans le cas du gadolinium par exemple, la variation de température ΔT_{ad} maximale est d'environ 10 K sous un champ magnétique de 5 T [12].

À cet écart, il faut ensuite retrancher la quantité de chaleur nécessaire au refroidissement du réseau cristallin, qui n'est plus négligeable à température ambiante.

Lors des cycles on observe également des pertes provenant d'irrégularités lors d'échanges entre les réseaux cristallins et magnétiques, des pertes dues à des phénomènes d'hystérèse et de courants de Foucault induits dans les matériaux conducteurs ainsi que des échauffements parasites dus à l'inhomogénéité du matériau.

Enfin il faut également prendre en compte les pertes de chaleur au cours des échanges thermiques avec le fluide et le réfrigérateur lui-même.

Cependant, ces pertes parasites restent d'un ordre de grandeur inférieur par rapport à l'énergie perdue par le réchauffement du réseau cristallin [12].

Au final, la variation de température ne permet pas de faire fonctionner la plupart des applications de réfrigération. Pour un congélateur domestique fonctionnant durant un été chaud par exemple, l'écart de température à fournir peut atteindre 65 K.

1.3.2 La réfrigération magnétique active à régénération (AMRR)

L'écueil du réchauffement du réseau cristallin peut être contourné grâce à l'application de la réfrigération magnétique active à régénération AMRR (active magnetic regenerative refrigeration) dont le principe a été suggéré pour la première fois par Van Geuns en 1968.

Dans un système de réfrigération magnétique, la régénération permet à la chaleur rejetée par le réseau dans une étape du cycle d'être restaurée et retournée au réseau dans une autre étape du même cycle. Ainsi l'énergie utilisée pour le refroidissement de la charge du réseau peut être réemployée efficacement pour augmenter la variation effective de l'entropie et l'écart de température résultant [12, 21].

Un réfrigérateur AMRR classique inclut : un aimant, un lit régénérateur contenant le matériau magnétique frigorigène, deux échangeurs thermiques froid et chaud, et un système permettant au fluide d'effectuer des aller-retour à travers le lit régénérateur.

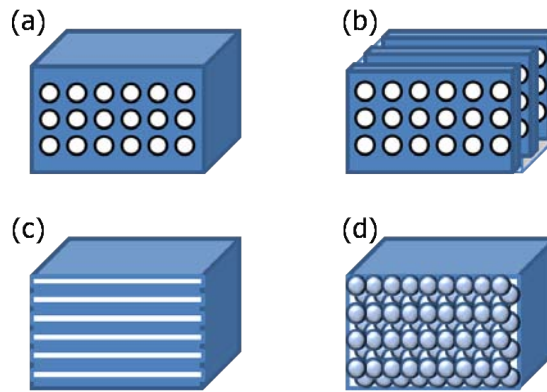


FIGURE 1.8 – Géométries envisageables pour un régénérateur fonctionnant sous un cycle AMRR. (a) structure en canaux dans un bloc solide; (b) empilement de plaques perforées arrangées perpendiculairement à la direction d'écoulement du fluide réfrigérant; (c) empilement de plaques arrangées parallèlement à la direction d'écoulement du fluide réfrigérant; (d) empilement compact de particules sphériques

L'efficacité des différents lits régénérant en fonction de leurs géométries présentées sur la figure 1.8 a été calculée par Barclay et Sarangi [22]. Les résultats montrent que pour une fréquence de 1 Hz, la géométrie entraînant le moins de perte de chaleur est l'empilement de plaques perforées (b).

La figure 1.9 représente un cycle AMRR utilisant un lit de plaques perforées composées d'un élément magnétocalorique ayant un profil de température quasiment linéaire entre les réservoirs chaud et froid. La figure 1.10, quant à elle, présente l'évolution du profil de température du système à chacune des quatre étapes d'un cycle AMRR :

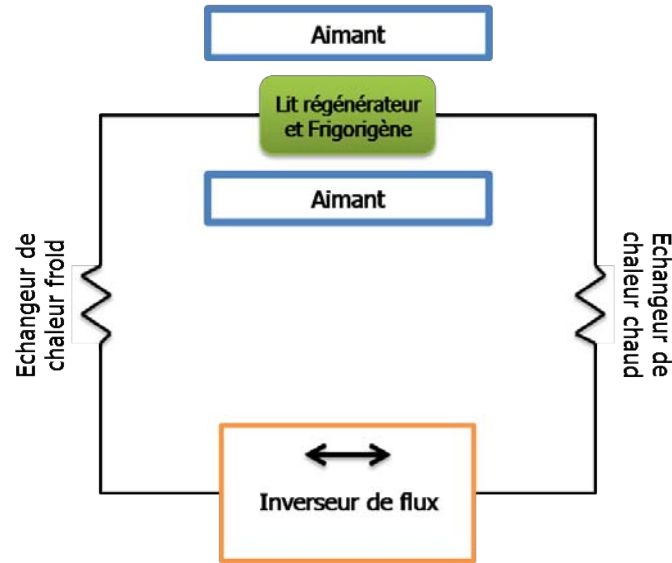


FIGURE 1.9 – Description schématique d'un réfrigérateur AMRR

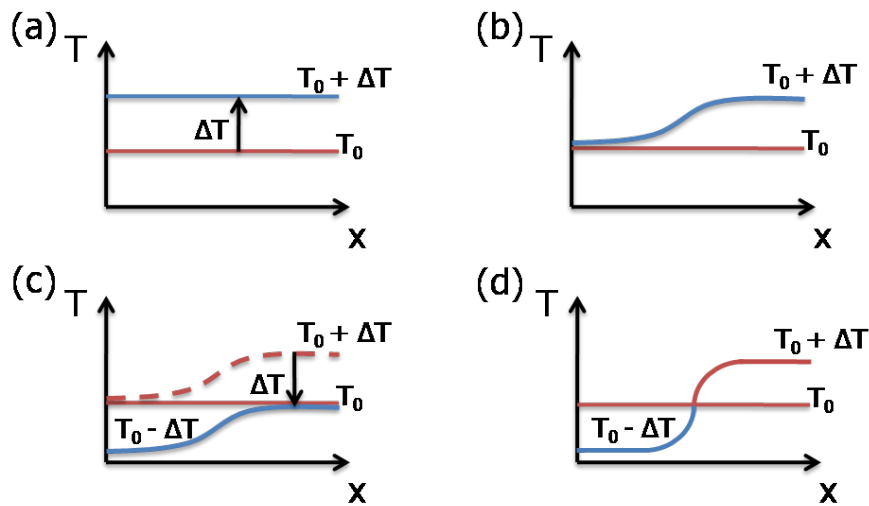


FIGURE 1.10 – Profils de température associés au cycle AMRR

- (a) Aimantation du matériau.

L'effet magnétocalorique entraîne une élévation de la température le long du lit régénérateur. Chaque point du matériau régénérateur voit sa température augmenter de ΔT .

- (b) Écoulement du fluide du réservoir froid vers le réservoir chaud.

Le fluide, initialement froid, va abaisser la température du lit tout en se réchauffant durant sa traversée. La température du matériau coté chaud devient supérieure à celle coté froid, on crée un gradient de température.

- (c) Désaimantation du matériau.

Celle-ci entraîne une baisse de la température en chaque point du frigorigène.

- (d) Écoulement en sens inverse du fluide du réservoir chaud vers le réservoir froid.

Le fluide, initialement chaud, va échanger avec le lit ce qui va lui permettre de revenir à sa température initiale. Le gradient de température est ainsi amplifié.

Dans un cycle AMRR, le lit agit comme un régénérateur ; la chaleur n'est plus transférée entre deux solides séparés car le fluide baigne en permanence les parties solides du régénérateur.

De plus, chaque particule du lit subit un cycle de Brayton tandis que l'ensemble du lit subit une cascade de n cycles de Brayton. Ainsi, l'écart de température ΔT entre les sources chaudes et froides obtenu après n cycles, c'est-à-dire en régime permanent est considérablement supérieur à la variation de température adiabatique du matériau frigorigène.

Enfin le domaine de température de travail peut encore être augmenté si l'on superpose des plaques perforées constituées de matériaux de compositions différentes.

Grâce au vaste écart de température qu'il permet d'atteindre, le cycle AMRR est employé dans la majorité des prototypes de réfrigérateur magnétique fonctionnant à température ambiante.

1.3.3 Sources de champ magnétique

La réfrigération magnétique fonctionne grâce à des cycles d'aimantation-désaimantation et nécessite donc l'emploi d'une source de champ magnétique. De plus les expressions 1.6 et 1.12 montrent que les valeurs caractéristiques du MCE sont directement proportionnelles à celle du champ magnétique appliqué.

Deux sources de champ magnétique peuvent être considérées :

- Les aimants supraconducteurs : Ils sont principalement utilisés en laboratoire et produisent des champs magnétiques constants pouvant aller jusqu'à une vingtaine de Teslas sur de larges volumes. Malheureusement leur coût prohibitif, principalement

dû au système de refroidissement des bobines supraconductrices, ne permet pas d'envisager leur utilisation à une échelle domestique.

- Les aimants permanents : Ici le champ magnétique est présent sans consommation d'électricité, et seule une énergie mécanique est requise pour le mouvement des aimants ou du matériau lors du cycle magnétique. L'optimisation de la configuration géométrique de ces aimants permet d'obtenir des champs compris entre 1 et 2 Teslas sur un volume acceptable. C'est cette solution qui sera préférée dans le cadre d'une application à grande échelle.

Cylindre de Hallbach

La configuration idéale pour obtenir un champ magnétique maximum et uniforme à partir d'un aimant permanent est celle du Cylindre de Hallbach [23, 24].

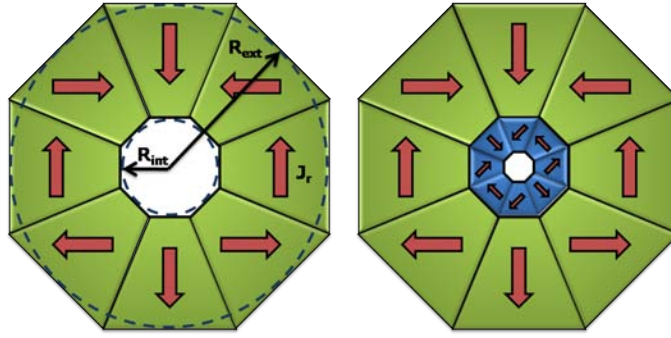


FIGURE 1.11 – Cylindres de Hallbach simple et double

Le champ maximal au sein d'une structure magnétique pouvant être obtenu ne dépend pas seulement de sa configuration mais aussi de la masse et de la force des aimants employés. Dans le cas d'un cylindre de Hallbach (Figure 1.11), le champ induit au sein du cylindre peut être calculé à partir du moment magnétique global permanent J_r et des rayons internes et externes. L'expression 1.18 permet de prendre en compte l'influence de la masse des aimants permanents ainsi que celle du matériau magnéto-réfrigérant.

$$\begin{aligned}
 B_{max}(m_{mag}, m_{MCE}) &= \frac{J_r}{2} \ln \left(1 + \frac{m_{mag}}{\pi \rho_{mag} R_{int}^2 L} \right) \\
 &= \frac{J_r}{2} \ln \left(1 + \frac{\rho_{MCE}}{\pi \rho_{mag}} \frac{\alpha m_{mag}}{m_{MCE}} \right)
 \end{aligned} \tag{1.18}$$

Où ρ_{mag} est la masse volumique de l'aimant permanent, R_{int} le rayon interne du cylindre et L sa longueur. *Dans le cas de la réfrigération magnétique, le but est d'obtenir le champ induit le plus fort pour une masse minimale d'aimants permanents.*

Des modèles mathématiques [24] permettent de déterminer la distribution de champ au sein de telles configurations à partir de leurs caractéristiques géométriques.

Si l'on considère l'un des segments constituant un cycle de Hallbach et que l'on admet que sa polarisation $\vec{J}_r$ est constante et uniforme, on peut alors représenter ce segment comme une surface présentant une densité de charge α_i .

On peut alors faire l'analogie avec un problème de magnétostatique et déterminer le potentiel magnétique dV_m défini à partir de la somme des contributions de chaque segment en un point de l'espace.

$$\begin{aligned} dV_m &= \frac{1}{4\pi\mu_0} \sum_i \frac{\alpha_i ds_i}{r_i} \\ &= \frac{1}{4\pi\mu_0} \sum_i \frac{\vec{J}_r \vec{n}_i ds_i}{r_i} \end{aligned} \quad (1.19)$$

Avec $\vec{n}_i$ le vecteur normal à la surface ds_i du segment i où ($i \in [1; 8]$) et r_i la distance entre ce segment et le point de l'espace considéré.

De la même façon que dans le cas d'un champ électrostatique, il est alors possible de calculer le champ magnétique crée par un segment en un point (x, y, z) à partir de l'équation suivante :

$$\begin{aligned} \vec{H}_i(x, y, z) &= \overrightarrow{grad} V_m \\ &= \frac{\partial V_m}{\partial x} \vec{u}_x + \frac{\partial V_m}{\partial y} \vec{u}_y + \frac{\partial V_m}{\partial z} \vec{u}_z \end{aligned} \quad (1.20)$$

Le champ total crée par un cylindre de Hallbach est alors la contribution de chacun de ces huit segments constitutifs :

$$\vec{H}(x, y, z, R_{int}, R_{ext}, L, J_r) = \sum_{i=1}^8 \vec{H}_i(x, y, z, R_{int}, R_{ext}, L, J_r) \quad (1.21)$$

Par exemple, dans le cas d'un cylindre de Hallbach simple (Figure 1.11) en $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ de dimensions : $R_{int} = 3 \text{ cm}$, $R_{ext} = 6 \text{ cm}$ et $L = 6 \text{ cm}$; le champ magnétique au centre du cylindre atteint environ 0,6 T. Un dispositif permettant un aller-retour du cylindre autour du matériau magnétocalorique assurerait le processus d'aimantation-désaimantation d'un cycle de réfrigération magnétique.

Si l'on considère un cylindre double (Figure 1.11) aux caractéristiques suivantes : $R_{1int} = 2 \text{ cm}$, $R_{1ext} \approx R_{2int} = 6 \text{ cm}$, $R_{2ext} = 12 \text{ cm}$, $L_1 = 6 \text{ cm}$ et $L_2 = 12 \text{ cm}$; alors $\mu_0 H$ varie linéairement entre 0,4 T et 1,7 T en fonction de l'angle θ entre les deux cylindres. Ici la simple rotation de l'un des deux cylindres engendre une variation de l'aimantation du frigorigène.

Structure mixte

Il existe également des configurations combinant des aimants permanents à des matériaux ferromagnétiques doux [24]. La figure 1.12 représente une des géométries possibles : une structure en C constituée d'un matériau doux forme une enclave contenant deux blocs d'aimants permanents.

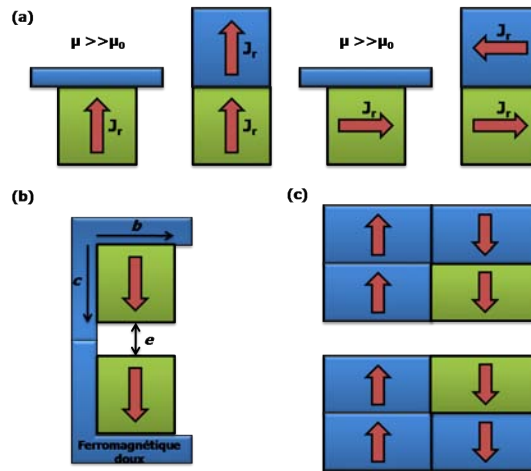


FIGURE 1.12 – (a) Concept d'image magnétique. (b) Géométrie en C (c) Image magnétique équivalente

Le matériau ferromagnétique doux doit posséder une forte perméabilité afin de jouer le rôle d'image magnétique de l'aimant permanent (Figure 1.12). Il est alors possible de canaliser et de concentrer le flux magnétique vers le frigorigène.

L'image magnétique d'une telle configuration est présentée sur la figure 1.12. On peut décomposer cette image en huit parallélépipèdes ayant pour arêtes les longueurs respectives a , b et c . On appelle e l'écart entre les deux aimants permanents.

De la même façon que pour les cycles de Hallbach, il est possible de calculer le champ créé par un parallélépipède en un point de l'espace. L'équation 1.22 permet de connaître le champ total $\vec{H}_T$ en un point de l'espace (x, y, z) , celui-ci étant défini comme la somme des contributions de chaque aimant et de ses images :

$$\vec{H}_T(x, y, z, a, b, c, e, J_r) = \sum_f \vec{H}_{Aimant}^f + \vec{H}_{image}^f \quad (1.22)$$

Les valeurs de champs obtenus pour un volume total proche de celui du cylindre de Hallbach simple présenté plus haut atteignent environ 0,6 T.

1.3.4 Systèmes de réfrigération magnétique

Durant plus de la première moitié du XX^{ème} siècle, la réfrigération magnétique est restée cantonnée à des applications à très basse température. En effet, les matériaux employés ne permettent pas de travailler à plus haute température et les recherches ne s'orientaient alors pas vers des matériaux et des cycles thermodynamiques susceptibles d'être utilisés à température ambiante.

Ce n'est qu'au cours des années 1970, que l'emploi de gadolinium a permis la mise au point du premier réfrigérateur magnétique fonctionnant à température ambiante.

Plusieurs prototypes ont été mis au point depuis [25], et même s'il est impossible de tous les citer, en voici cependant quelques-uns parmi les plus remarquables.

Le réfrigérateur magnétique de Brown

En 1976, Brown [8] développe un réfrigérateur magnétique capable de travailler à température ambiante. Son prototype utilise le gadolinium ($\Delta T = 14$ K pour $\Delta H = 7$ T à 300 K) comme frigorigène et emploie un cycle d'Ericsson. Le champ magnétique est fourni par un électroaimant refroidi à l'eau fournissant un champ maximal de 7 T.

La partie compacte du système consiste en un assemblage cylindrique de plaques de gadolinium d'un millimètre d'épaisseur séparées par intervalle d'un millimètre par des treillis de fils d'acier inoxydable aux travers desquels le fluide régénérant circule verticalement.

L'immersion du complexe frigorigène, permet à l'instar du lit régénérateur d'un système AMRR de s'affranchir des pertes de chaleur dues au réseau cristallin lors de chaque cycle.

Ainsi le processus d'aimantation-désaimantation dévie du cycle d'Ericsson idéal (Figure 1.6), ce nouveau type de cycle est appelé cycle magnétique de Stirling à cause de son analogie à celui découvert par Stirling au XIX^{ème} siècle où le fluide est un gaz. Il permet d'atteindre des écarts de température supérieurs au ΔT du gadolinium comme le montre la figure 1.13.

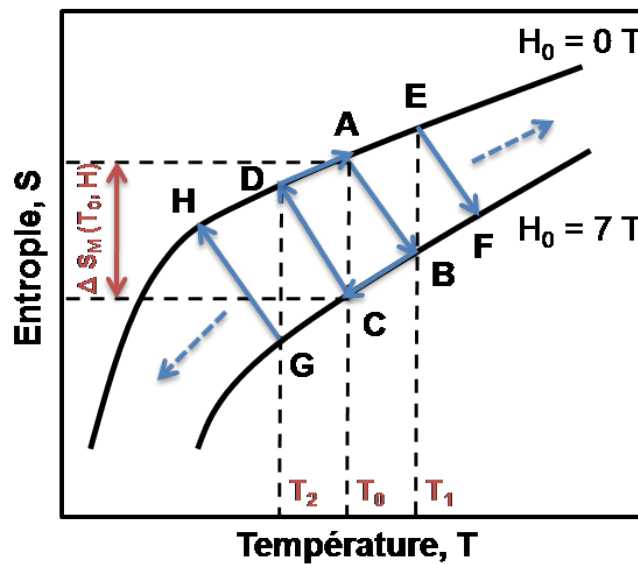


FIGURE 1.13 – Succession de cycle d'Ericsson au sein du système de Brown

Le fluide régénérant employé est une solution composée de 80 % d'eau et de 20 % d'éthanol contenue dans une colonne de 400 cm³. Lors des cycles magnétiques, la colonne se retourne, un peu à la manière d'un sablier, alors qu'en parallèle, le champ magnétique de 7 T est successivement activé et désactivé. Après cinquante cycles, la température en haut de la colonne atteint 46 °C tandis que celle à l'extrémité inférieure vaut -1 °C. L'écart de température obtenu est alors de 47 °C.

Malheureusement, le cycle ne pouvait travailler qu'à une fréquence peu élevée, ce qui avait pour conséquence de réduire le gradient de température, les sources chaudes et froides ayant le temps de se mélanger et d'échanger de la chaleur.

Cependant, ce premier prototype a permis de prouver qu'il était possible d'obtenir un écart de température entre les sources chaudes et froides largement supérieur au ΔT_{ad} du matériau frigorigène. De plus, ce premier réfrigérateur fonctionnant à température ambiante a suscité un certain intérêt parmi la communauté scientifique et de nouveaux systèmes ont rapidement vu le jour.

Le réfrigérateur magnétique de Steyert

L'année suivant la mise au point du réfrigérateur de Brown, Steyert [26] a conçu et construit un prototype basé sur un cycle de Brayton. Ici, un assemblage poreux de fer et de gadolinium en forme d'anneau tourne à travers le système (Figure 1.14). L'anneau traverse alors successivement une zone de champ magnétique faible puis une zone de champ magnétique fort.

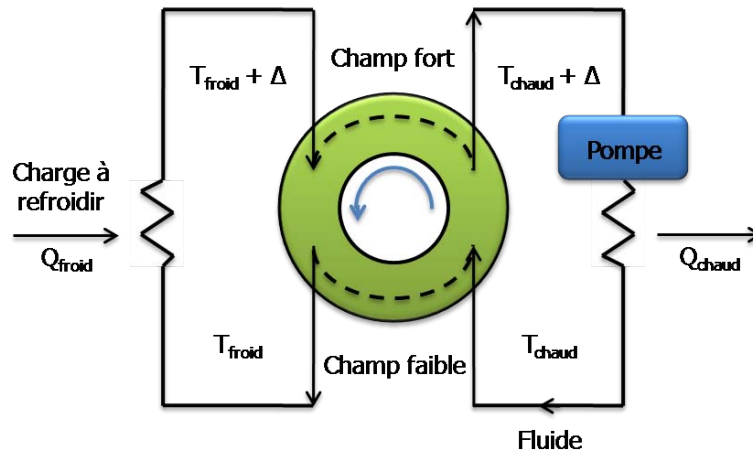


FIGURE 1.14 – Principe du réfrigérateur magnétique de Steyert

À T_{chaud} , le fluide entre dans l'anneau puis le quitte à la température T_{froid} après avoir rejeté la chaleur au matériau réfrigérant sous champ faible. Puis le fluide est réintroduit dans l'anneau à la température $T_{froid} + \Delta$ après avoir récupéré la charge de chaleur Q_{froid} . Durant l'échange thermique avec la roue maintenant à température $T_{chaud} + \Delta$, le fluide s'échauffe jusqu'à $T_{chaud} + \Delta$. Finalement il dépose une charge de chaleur Q_{chaud} dans le réservoir chaud, ce qui met fin au cycle.

Le réfrigérateur de Kirol

En 1987, Kirol [27] conçoit un réfrigérateur rotatif fonctionnant à partir d'un cycle d'Ericsson. Son prototype a pour source de champ magnétique un assemblage d'aimants

permanents en $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ fournissant un champ de 0,9 T. Le rotor est constitué d'un empilement de 125 disques plats de gadolinium faiblement espacés pour un poids total de 270 g. L'épaisseur d'un disque étant de 0,076 mm et l'espacement de 0,127 mm.

Au cours d'une révolution du rotor, les quatre étapes du cycle sont effectuées et l'écart de température obtenu est de 11 K.

Le prototype d'Okamura

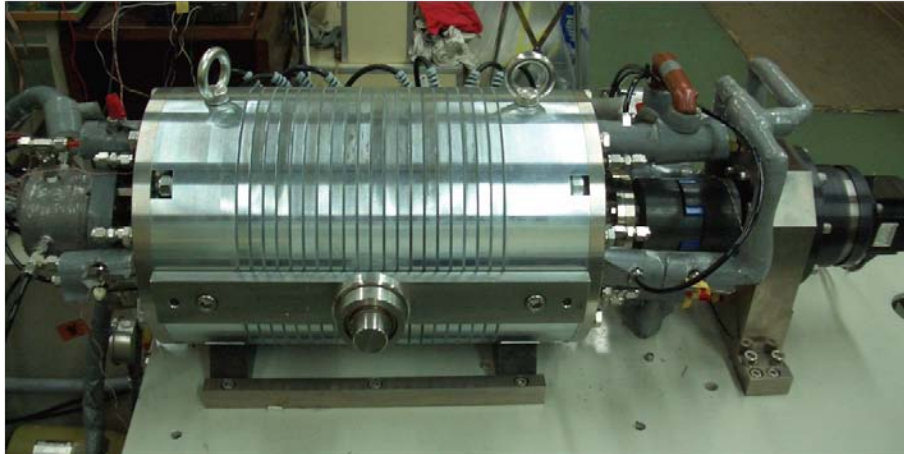


FIGURE 1.15 – Réfrigérateur magnétique d'Okamura [28]

En 2006, Okamura et al. [28] ont mis au point un système de réfrigération magnétique dans lequel le champ magnétique est fourni par la rotation d'aimants permanents produisant un champ maximal de 0,77 T.

Le lit régénératoire est constitué de quatre blocs. Chacun de ses blocs consiste en un empilement de sphères d'un alliage de GdDy de composition différente ce qui permet de travailler sur un plus grand domaine de température.

En 2007, le prototype a été amélioré pour atteindre un champ de 0,9 T et permettre d'atteindre une puissance de 100 W en utilisant le gadolinium comme frigorigène [29].

Le réfrigérateur de Zimm

En 2003, Zimm et al. [30] ont déposé un brevet portant sur un système de réfrigération magnétique reposant sur un cycle AMRR (Figure 12).

Environ 3 kg de gadolinium sous forme de poudre sont répartis dans trois lits régénératoires formant une roue. Celle-ci est en rotation permanente et traverse l'entrefer d'un aimant permanent mixant du $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ et de l'acier fournissant 1,5 T.

En parallèle, la circulation du fluide du milieu d'un secteur vers chacune de ses extrémités est réglée en fonction de la position relative de chaque lit par rapport au champ magnétique. Ainsi, chaque lit régénérant est le siège de deux cycles AMRR simultanés, ce qui porte le nombre total de cycles à six lors d'une seule révolution.

Pour des cycles de 0,16 à 2 Hz et des débits d'eau allant de 0,4 à 0,8 L.min⁻¹, les écarts de températures obtenus vont de 4 à 20 °C. De plus, le prototype est capable de fonctionner silencieusement en restant fiable jusqu'à une fréquence 4 Hz.

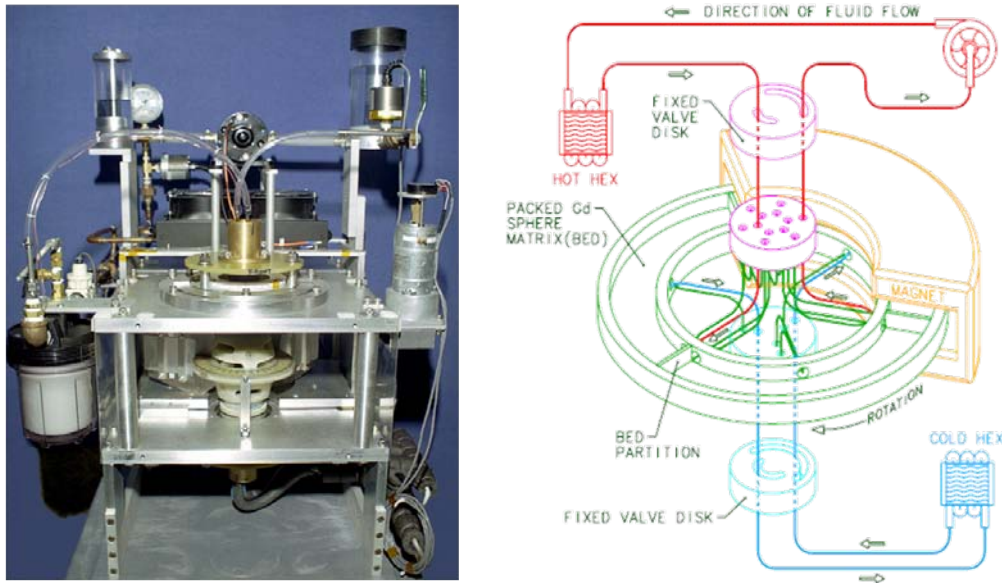


FIGURE 1.16 – Photo et principe de fonctionnement du circuit de fluide réfrigérant du Réfrigérateur magnétique rotatif basé sur un cycle AMRR de Zimm et al (USA 2002) [30]

Enfin, ce dernier prototype a travaillé pendant plus de 1 500 heures sans aucun dysfonctionnement et sans nécessiter de maintenance.

Ces résultats ont permis de prouver que la réfrigération magnétique était une alternative crédible à une application de réfrigération domestique.

1.3.5 Les matériaux magnétocaloriques

Au début du siècle dernier, la réfrigération magnétique n'était envisagée que pour de très basses températures, en partie parce que les travaux de l'époque concernaient des composés présentant des températures de transition magnétique basses.

Après que Brown ait mis au point le premier système magnétique capable de produire du froid à température ambiante en utilisant le gadolinium, de nombreuses recherches ont été lancées afin de découvrir les matériaux les mieux adaptés à une application à grande échelle.

Caractéristiques recherchées pour une application à température ambiante

Étant au cœur du principe de la magnétofréfrigération, le matériau magnétocalorique doit répondre à différents critères.

Le matériau idéal doit présenter :

– *Des moments magnétiques importants.*

Les atomes métalliques doivent posséder un large moment angulaire J et un facteur de Landé élevé g_J . En effet l'équation 1.5 montre que l'effet magnétocalorique est proportionnel à l'aimantation du matériau.

Or l'aimantation maximale théorique d'un composé magnétique est égale à :

$$M = Ng_J\mu_B J \quad (1.23)$$

Où N est le nombre d'atomes magnétiques par unité de volume et μ_B le magnéton de Bohr.

Les éléments $4f$ et $3d$ sont susceptibles de porter un moment magnétique dans les composés solides, c'est pourquoi les recherches sont principalement orientées vers des alliages à base de lanthanides ou de métaux de transition.

– *Une faible chaleur spécifique.*

L'expression 1.12 (page 22) montre que la variation de température adiabatique est inversement proportionnelle à la chaleur spécifique. Plus C_p est faible, plus ΔT_{ad} est grand.

Ces deux premières conditions sont réalisées dans le cas de matériaux paramagnétiques aux environs de 0 K quand la susceptibilité magnétique diverge tandis que la chaleur spécifique de réseau tend vers 0 K. C'est pourquoi les premières applications de réfrigération magnétique ont concerné des applications à basse température.

À des températures supérieures à la température de Debye, la chaleur spécifique est assez importante et suit la loi de Dulong-Petit : $C \approx 3NR$ avec N le nombre d'atomes et R la constante molaire des gaz parfaits. Par conséquent, il est plus approprié de se focaliser sur de fortes variations d'aimantation.

- *Une température de transition voisine de la température de travail.*

La variation d'entropie magnétique atteint son maximum lors d'une transition magnétique, la réponse magnétocalorique sera donc maximale aux alentours de la température de transition.

- *Une réponse magnétocalorique adaptée au cycle thermodynamique.*

Les différents cycles thermodynamiques applicables à la réfrigération magnétique sont plus ou moins adaptés à certaines formes de courbe d'entropie. Plus les courbes d'entropie à champ nul et sous champ appliqué auront l'aspect adapté au cycle, plus le rendement sera élevé.

D'autre part, plus la largeur du pic magnétocalorique est importante, plus le matériau permettra de travailler sur un vaste domaine de température.

- *Une hystérèse nulle.*

Si le composé présente une hystérèse, il est sujet à des pertes d'énergies lors de chaque cycle d'aimantation-désaimantation qui diminuent drastiquement les valeurs des capacités de réfrigération. De plus, même si l'hystérèse est faible, il faudra un certain temps au matériau pour revenir à l'état désordonné et la fréquence de fonctionnement du cycle diminuera.

- *Une forte conductivité thermique.*

Le matériau magnétocalorique est au cœur de processus d'échange de chaleur, il est donc nécessaire qu'il possède une conductivité thermique élevée.

- *Une faible conductivité électrique.*

La variation du champ magnétique induit des courants de Foucault au sein du matériau magnétocalorique. Ces courants sont susceptibles d'entraîner des pertes de chaleur par effet Joule. Si la conductivité est faible, alors le champ n'induirait pas ces courants et les pertes parasites seraient limitées.

– *Une faible porosité.*

Le volume dans lequel le champ est maximal est une contrainte majeure du point de vue de l'ingénierie dans un réfrigérateur magnétique, plus le matériau aura une forte compacité, plus le système profitera de ses capacités magnétocaloriques.

– *Une faible rugosité.*

Le matériau sera soumis à des pertes de charge par écoulement du fluide caloporteur même si celui-ci possède une faible viscosité. Ces pertes seront moindres si le matériau a une faible rugosité.

– *Une résistance à la corrosion.*

Dans un cycle AMRR, le matériau magnétocalorique est en permanence en contact avec le fluide régénérant, il faut donc que le frigorigène soit stable dans cette solution. Différentes parades ont été envisagées, l'emploi d'un gainage par exemple mais celui-ci réduit forcément les échanges de chaleur de température lors des cycles de réfrigération.

– *Une mise en forme aisée*

À l'heure actuelle les prototypes existants emploient des matériaux magnéto-réfrigérants sous la forme de plaquettes, d'anneaux, de disques, de lingots ou encore de billes...

Le matériau devra donc être facilement usinable afin de répondre aux contraintes de forme et de volume des différents systèmes de réfrigération.

– *Un impact environnemental faible.*

La réfrigération magnétique se veut une alternative écologique aux systèmes employant des gaz CFC et HCFC. Il est donc primordial que le matériau réfrigérant soit constitué de matériaux non polluants, non toxiques et, dans la mesure du possible, qu'il soit recyclable.

– *Un faible coût de fabrication.*

Afin d'être compétitif sur le marché économique, le matériau doit être facile à synthétiser et ce à partir d'éléments présents en abondance et peu chers. Ce critère financier

est bien entendu le principal écueil auquel se heurte la réfrigération magnétique à température ambiante.

Malgré son coût, le gadolinium remplit le mieux la plupart de ses conditions. C'est pourquoi il est considéré comme un étalon auquel sont comparés les autres matériaux et reste le principal frigorigène employé dans les prototypes de réfrigérateur magnétique.

35 ans après sa première utilisation par Brown, le gadolinium reste l'un des candidats les plus prometteurs à l'heure actuelle.

Cependant la recherche est toujours active : qu'il s'agisse de découvrir de nouvelles familles de matériaux magnétocaloriques ou d'améliorer les propriétés de ceux déjà existants.

Matériaux magnétocaloriques

En 1997, la découverte d'un effet magnétocalorique géant dans le composé $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ [9], a suscité un regain d'intérêt mondial pour la réfrigération magnétique et des recherches ont été menées sur de nombreuses familles de matériaux.

Transitions de premier et second ordre

D'un point de vue thermodynamique, il existe deux types de transitions magnétiques, celles du premier ordre et celles du second ordre.

La différence entre ces deux types de transition se manifeste au niveau de l'amplitude et de la forme de la réponse magnétocalorique.

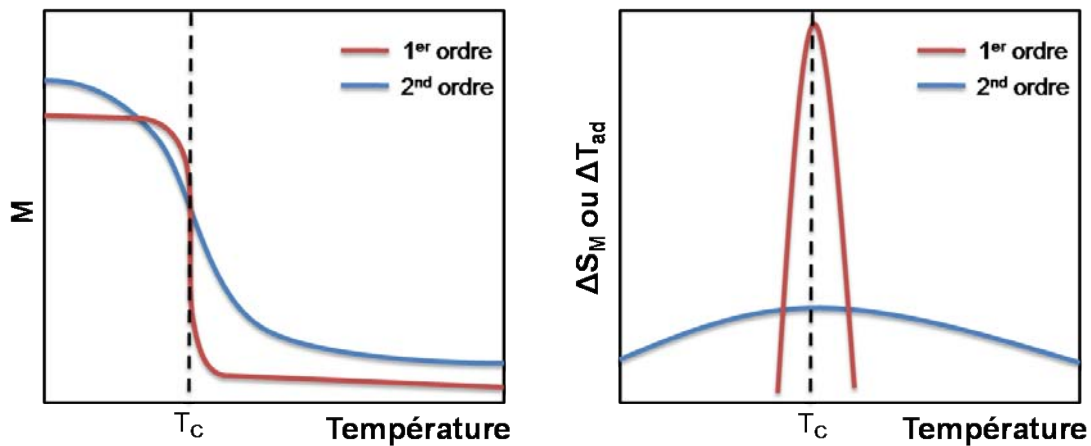


FIGURE 1.17 – Représentations schématiques des réponses magnétiques et magnétocaloriques de matériaux à transitions du premier et du second ordre ayant une même température de Curie

Lors d’une transition du second ordre, la mise en ordre magnétique et la variation d’entropie avec le champ induit se font graduellement et de façon continue.

Dans le cas des transitions du premier ordre, la variation de l’entropie est discontinue et la mise en ordre magnétique est abrupte.

De plus, la transition magnétique est souvent couplée à une transition structurale. Celui-ci n’a pour effet que de décaler la température de transition vers de plus hautes températures.

L’intégration de la relation de Maxwell 1.4 est communément employée pour décrire l’effet magnétocalorique d’un matériau quelle que soit la nature de sa transition magnétique (1.2.2 page 20).

Cependant cette description n’est exacte que pour les composés présentant des transitions du second ordre où les aimantations en fonction du champ ou de la température $M(H)$ et $M(T)$ sont des fonctions continues et dérivables.

Dans le cas des matériaux à transitions du premier ordre, l’utilisation de la relation de Maxwell peut conduire à des valeurs de ΔS_M surestimées [31, 32].

Enfin, les matériaux à transitions du premier ordre possèdent souvent une aimantation rémanente et sont sujets à des phénomènes d’hystérèse nuisibles lors d’une succession rapide de cycles thermodynamiques.

Nonobstant ces inconvénients, l’intérêt des composés à transition de premier ordre réside dans leur capacité à produire des pics magnétocaloriques beaucoup plus intenses (mais aussi plus étroits) que ceux observés avec des transitions du second ordre.

En effet, en dépit de la surestimation possible de l’effet magnétocalorique et des limitations (hystérèse, cinétique, ...) inhérentes à la nature même de la transition du premier ordre [31, 32], les composés à effet magnétocalorique géant restent largement étudiés.

Les matériaux du second ordre sont plus adaptés au cycle de réfrigération magnétique et compensent leurs plus faibles valeurs de l’EMC par d’importantes largeurs de pics permettant de travailler sur de plus grands domaines de température.

Aucune des deux familles de matériaux n’est donc négligée par les équipes de recherche.

Matériaux à base de lanthanides (R)

La figure 1.18 présente les valeurs théoriques de la variation d'entropie magnétique ΔS_M et du moment effectif μ_{eff} des éléments $4f$ [12]. Les terres rares les plus lourdes ayant les plus hautes valeurs de ΔS_M théorique, la plupart des études ont été menées sur ces éléments et leurs alliages.

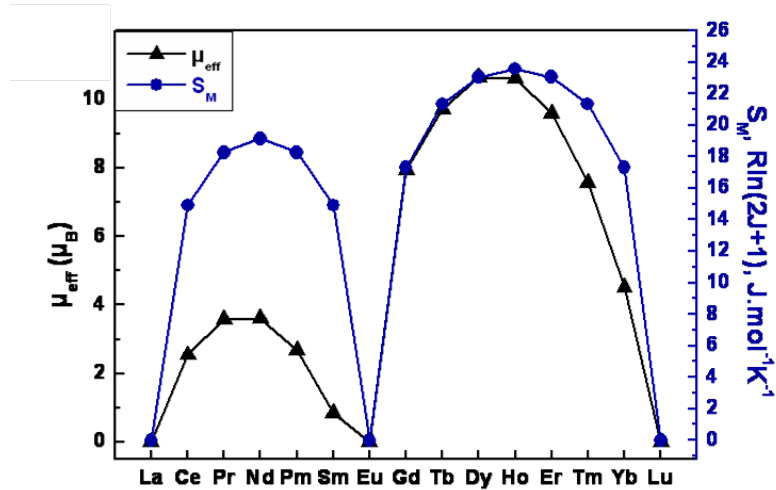


FIGURE 1.18 – Moment effectif μ_{eff} et variation d'entropie magnétique maximale théorique dans le cas des lanthanides $4f$

Le gadolinium

Le gadolinium est le matériau de référence pour la réfrigération magnétique à température ambiante [12, 14, 33, 34]. Le gadolinium est le premier matériau qui a permis de valider le principe de la réfrigération magnétique à l'ambiante, et il est toujours utilisé pour tester les prototypes.

Avec une température de Curie proche de la température ambiante (293 K) et un grand effet magnétocalorique de $81,4 \text{ mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$ (pour $\Delta H = 5 \text{ T}$) [12, 13], il est le seul élément magnétique à pouvoir être utilisé à l'état pur.

Cependant, son prix élevé (Gd 99 % $\approx 120 \text{ \$/kg}$) et sa faible abondance (3,3 ppm), l'écartent des matériaux magnétoréfrigérants possibles pour des applications à grande échelle.

Les alliages RCo_2

Dans cette famille d'alliage, les composés sont tous ferromagnétiques mais l'ordre de la

transition dépend de l'atome $4f$. Dans le cas où $R = \text{Dy}, \text{Ho}$ et Er , les composés présentent une transition ferromagnétique du premier ordre alors que pour les autres éléments du bloc $4f$, la transition est du second ordre.

Par exemple, DyCo_2 présente un ΔS_M de $128 \text{ mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$ ($\Delta H = 5 \text{ T}$) à 146 K [13].

Les alliages $\text{Gd}_5(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_4$

L'étude des propriétés magnétocaloriques des composés de cette famille a mené à la découverte de l'effet magnétocalorique géant en 1997 et a redynamisé la recherche dans le secteur de la réfrigération magnétique à température ambiante.

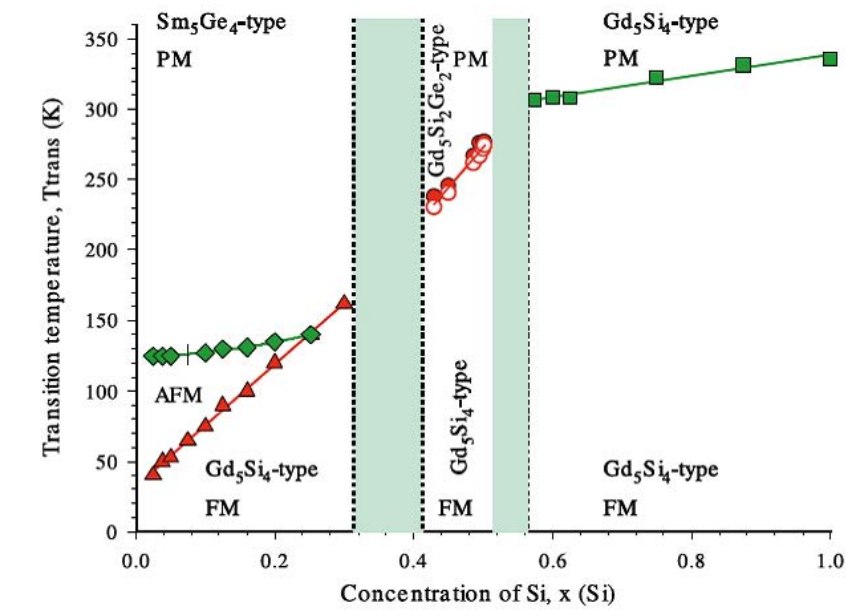


FIGURE 1.19 – Diagramme de phases magnétiques de $\text{Gd}_5(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_4$ [13]

Le diagramme de phase en fonction du taux de germanium et de silicium est présenté sur la figure 1.19. En fonction de ce taux, les propriétés cristallographiques et magnétiques du pseudo-ternaire varient [13, 35].

À basse température, $\text{Gd}_5(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_4$ est un ferromagnétique orthorhombique ($Pnma$), pour de plus hautes températures, des variations de structures apparaissent selon les valeurs de x [13].

Ainsi quand $x > 0,56$, la structure orthorhombique est stable et une transition ferromagnétique de second ordre est observée entre 300 et 330 K . L'effet magnétocalorique reste du même ordre de grandeur que celui du gadolinium.

Pour $0,52 > x > 0,42$, un changement structural vers une maille monoclinique coïncidant avec une transition magnétique de premier ordre est observé. Un tel couplage dit magnétostructural du premier ordre se traduit par un effet magnétocalorique géant, de l'ordre de $140 \text{ mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$ ($\Delta H = 5 \text{ T}$) dans le cas de $\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$.

Enfin si $x < 0,3$, les composés gardent une structure orthorhombique mais présentent un arrangement atomique différent ainsi qu'un volume de maille plus important. Ces alliages subissent deux transitions magnétiques : tout d'abord une transition antiferromagnétique du premier ordre vers 130 K, puis une transition ferromagnétique également du premier ordre en dessous de 120 K. Cette dernière conduit à l'apparition d'un effet magnétocalorique géant.

En plus de présenter un effet magnétocalorique géant, ces composés ont l'avantage d'avoir une température de travail ajustable avec leur composition. Cependant, leur fabrication est délicate, (synthèse difficile, matières premières de hautes puretés) et implique des matériaux très coûteux (gadolinium et germanium).

Enfin, il faut également ajouter les contraintes inhérentes aux transitions du premier ordre souvent limitatives dans le cadre d'une utilisation au sein d'un réfrigérateur magnétique.

Matériaux à base de manganèse

Les métaux $3d$ portent en général des moments plus faibles que les terres rares. Souvent, dans les intermétalliques, le manganèse porte un moment plus important que les autres éléments $3d$ magnétogènes (Fe, Co voire Ni et Cr).

De plus, la plupart des composés à base de manganèse présentent des températures de transitions magnétiques souvent proches de l'ambiante (voire supérieures).

Pour ces raisons, les composés intermétalliques à base de manganèse sont particulièrement étudiés.

Les alliages MnAs et $\text{Mn}(\text{As}_{1-x}\text{Sb}_x)$

MnAs présente une transition magnétostructurale du premier ordre à une température de Curie de 318 K [36]. A l'état paramagnétique le composé est orthorhombique isotype de MnP et adopte une maille de type NiAs hexagonale dans l'état ferromagnétique. Ce maté-

riau a un effet magnétocalorique géant, avec un ΔS_M de 218 $\text{mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$ ($\Delta H = 5 \text{ T}$) mais présente une hystérèse thermique de 6,5 K.

La substitution de l'antimoine par l'arsenic ($x > 0,1$), permet de stabiliser la structure NiAs de $\text{Mn}(\text{As}_{1-x}\text{Sb}_x)$ tout en modulant la température de Curie [36]. De plus, la transition de premier ordre est maintenant du second ordre ce qui permet de s'affranchir des problèmes inhérents à la nature de la transition du premier ordre au détriment de l'amplitude de l'effet magnétocalorique géant du composé comme le montre la figure 1.20.

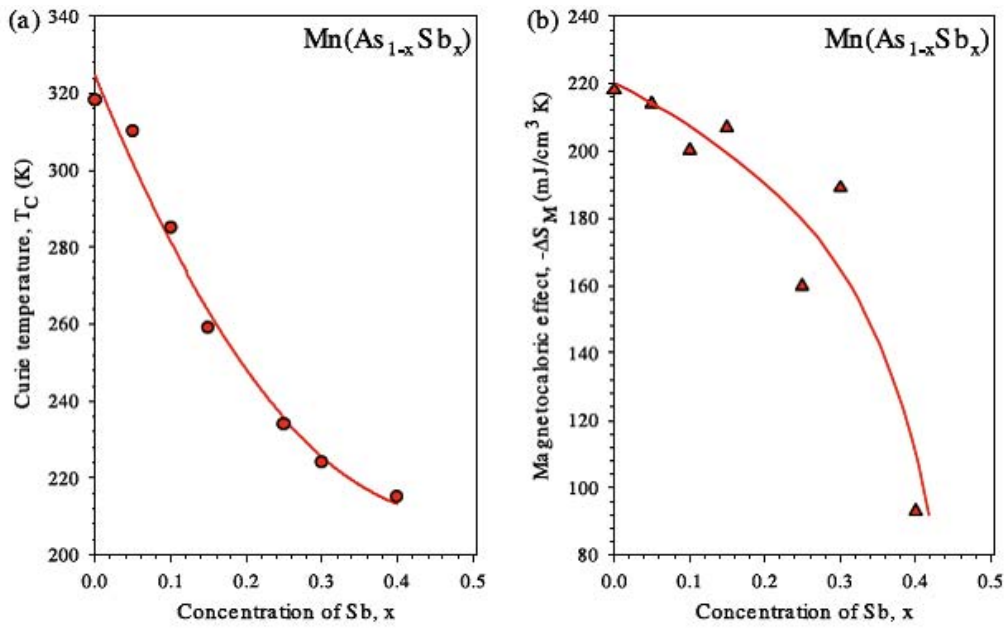


FIGURE 1.20 – (a) Variation de la température de Curie et (b) variation d'entropie magnétique ($\Delta H = 5 \text{ T}$) en fonction de l'insertion d'antimoine dans $\text{Mn}(\text{As}_{1-x}\text{Sb}_x)$ [13]

D'un point de vue économique, MnAs et $\text{Mn}(\text{As}_{1-x}\text{Sb}_x)$ sont constitués d'éléments peu chers mais de par leur nature toxique, l'utilisation d'arsenic et d'antimoine est difficilement envisageable pour une utilisation auprès du grand public.

Les alliages $\text{MnFeP}_{1-x}\text{As}_x$ et $\text{MnFeP}_{1-x}\text{Si}_x$

En 2002, Tegus et al. [16] ont découvert un effet magnétocalorique géant d'une valeur de 132 $\text{mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$ ($\Delta H = 5 \text{ T}$) dans l'alliage $\text{MnFeP}_{0,45}\text{As}_{0,55}$ pour une température d'ordre de 307 K.

Les transitions des alliages de la famille $\text{MnFe}(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)$ sont du premier ordre et présentent une hystérèse thermique faible, inférieure à 1 K pour $0,25 \leq x \leq 0,65$, et leurs températures de Curie augmentent avec la concentration d'arsenic [35, 37].

L'effet magnétocalorique géant, la faible hystérèse thermique et le faible coût de ses éléments constitutifs font de $\text{MnFe}(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)$ un matériau prometteur. Encore une fois c'est la toxicité de l'arsenic qui l'empêche d'être employé dans un système de réfrigération domestique.

Dans le but de s'affranchir de la présence de l'arsenic, les composés de la famille $\text{MnFeP}_{1-x}\text{Si}_x$ ont été étudiés. Ces alliages cristallisent dans une phase hexagonale isotype de Fe_2P . Ces matériaux présentent des valeurs de $-\Delta S_M$ supérieures à celles des composés à l'arsenic. Le composé $\text{MnFeP}_{0,5}\text{Si}_{0,5}$, par exemple, transite près de l'ambiante et sa variation isotherme d'entropie magnétique atteint près de $190 \text{ mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$ ($\Delta H = 2 \text{ T}$) [38].

Les alliages d'Heusler Ni-Mn-Ga

La stœchiométrie idéale des alliages d'Heusler est Ni_2MnGa , cependant la stœchiométrie réelle peut varier légèrement. Cet alliage présente deux transitions :

- une transition magnétique de second ordre entre un état paramagnétique et un état ferromagnétique entre 315 et 380 K,
- une transition structurale de premier ordre, d'une structure cubique vers une structure quadratique entre 175 et 220 K.

Ces températures de transition peuvent être ajustées en influant sur les concentrations en nickel, manganèse et gallium. Ces deux transitions génèrent des réponses magnétocaloriques qui ont la particularité d'être de signe opposé [39].

L'effet magnétocalorique géant est observé autour de la température de Curie, par exemple, $\text{Ni}_{54,8}\text{Mn}_{20,2}\text{Ga}_{25,2}$ présente à 351 K une variation d'entropie magnétique de l'ordre de $121 \text{ mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$ pour un $\Delta H = 1,8 \text{ T}$ [40].

Compte tenu de leurs bonnes performances [35], les alliages Ni-Mn-Ga feraient de bons matériaux magnétofrigorifères pour des systèmes fonctionnant entre 300 et 350 K [13].

Cependant les inconvénients liés aux transitions du premier ordre (une hystérèse de l'ordre de 7 K, une largeur à mi-hauteur limitée, etc...) limitent l'utilisation de ces alliages.

Les alliages $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$, $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x\text{H}_\delta$ et leurs dérivés

Les composés $\text{LaFe}_{13-x}\text{M}_x$ ($\text{M} = \text{Si}, \text{Al}$) cristallisent dans la structure type NaZn_{13} cubique et peuvent présenter des distorsions tétraogonales pour certaines compositions. Les alliages $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ sont ferromagnétiques et présentent une transition métamagnétique du premier ordre accompagnée d'une variation de volume de 1,5 % [41, 42].

En 2001, un effet magnétocalorique géant a été signalé par Hu et al. [43] dans les alliages $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$. Pour $\text{LaFe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}$, l'effet atteint une amplitude de $140 \text{ mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$ ($\Delta H = 1,8 \text{ T}$) autour de 208 K.

La température de transition peut être augmentée en accroissant la concentration en silicium mais cela diminue en contre partie l'effet magnétocalorique. Ainsi, $\text{LaFe}_{10,4}\text{Si}_{2,6}$ a une température de Curie de 243 K mais l'amplitude de sa variation isotherme d'entropie magnétique est six fois plus faible que celle mesurée pour $\text{LaFe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}$.

La substitution d'atomes de fer par des atomes de cobalt permet d'augmenter la température de transition des matériaux tout en conservant un effet magnétocalorique important, le composé $\text{LaFe}_{11}\text{Co}_{0,8}\text{Si}_{1,2}$ a une T_C de 290 K et un $-\Delta S_M$ de $94 \text{ mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$ ($\Delta H = 5 \text{ T}$) [44].

Il est également possible de substituer d'autres métaux $4f$ comme le praséodyme au lanthane, les composés de la famille $\text{La}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{Fe}_{11,5-x}\text{Co}_x\text{Si}_{1,5}$ présentent alors une transition du second ordre pour des valeurs de x supérieures à 0,6 [41, 45]. Dans le cas du composé $\text{La}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{Fe}_{10,5}\text{CoSi}_{1,5}$, sa T_C atteint 295 K et $-\Delta S_M$ vaut environ $90 \text{ mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$ ($\Delta H = 5 \text{ T}$) [41, 45].

L'addition de petits éléments interstitiels, tels l'hydrogène ou le carbone, permet également d'augmenter la température de transition en induisant un effet magnétovolumique.

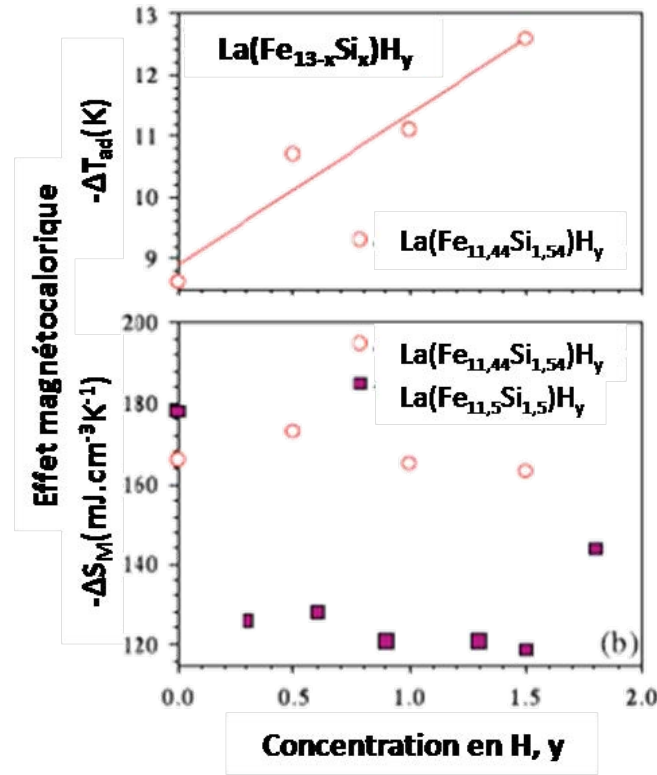


FIGURE 1.21 – Variation de la température adiabatique T_{ad} et de l'entropie magnétique $-\Delta S_M$ en fonction de la concentration en hydrogène [13]

L'addition d'hydrogène [13] (Figure 1.21), contrairement à celle de carbone, dégrade peu l'effet magnétocalorique : la variation d'entropie magnétique décroît légèrement et la variation de température adiabatique augmente [46]. Par exemple, $\text{LaFe}_{11.44}\text{Si}_{1.56}\text{H}_{1.0}$ transite à 274 K avec un ΔT_{ad} de 11,1 K et une variation isotherme d'entropie magnétique de $165 \text{ mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$ (pour un $\Delta H = 5 \text{ T}$) [47]. La solution solide existe pour des taux d'hydrogène δ allant de 0 à 1,8, les températures de Curie s'étalant entre 195 et 340 K. L'amplitude de la réponse magnétocalorique quant à elle diminue quand δ augmente [41].

La substitution du fer par une faible quantité de manganèse dans ces phases conduit à une diminution de la T_C (à cause d'interaction antiferromagnétique entre le fer et le manganèse). Cependant, elle permet d'augmenter les valeurs de $-\Delta S_M$. Les températures de transition peuvent ensuite toujours être approchées de l'ambiante en jouant sur la valeur de δ [41, 48].

Ainsi, l'alliage $\text{La}(\text{Fe}_{0.98}\text{Mn}_{0.02})_{11.3}\text{Si}_{1.3}\text{H}_\delta$ transite à 312 K avec une valeur de $-\Delta S_M$ proche de $120 \text{ mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$ ($\Delta H = 5 \text{ T}$) [41, 48].

La figure 1.22 résume les propriétés magnétocaloriques ($-\Delta S_M$ et ΔT_{ad}) de la plupart des différents matériaux cités ci-dessus [13, 35].

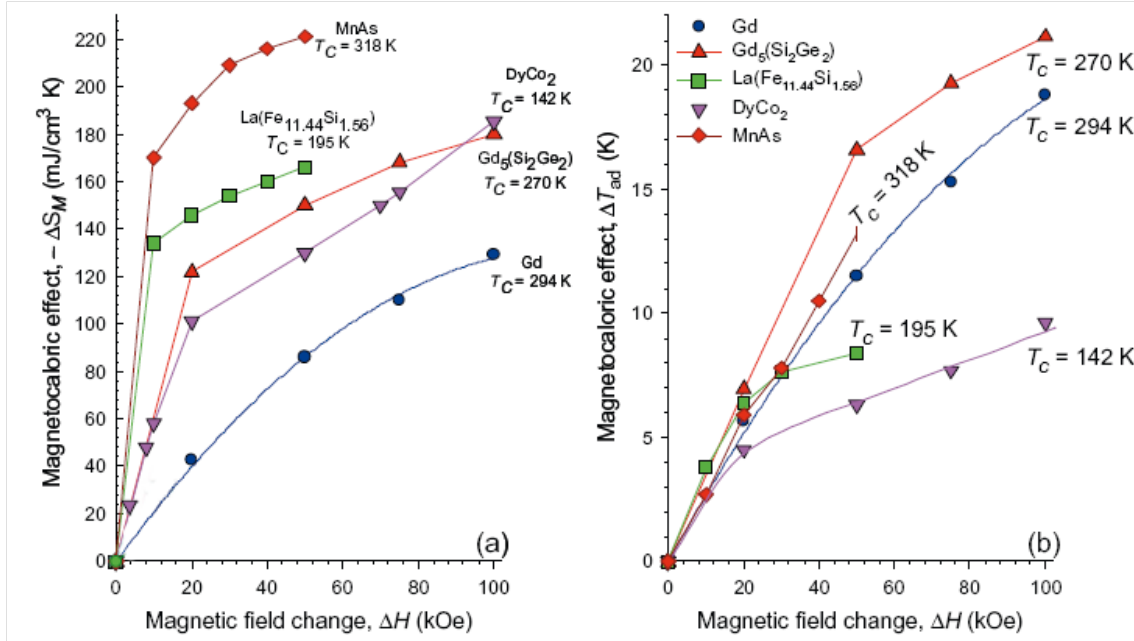


FIGURE 1.22 – Récapitulatif des propriétés magnétocaloriques des principaux matériaux connus [13]

On remarque que les matériaux du premier ordre (MnAs, $Gd_5Si_2Ge_2$, ...) ont des valeurs de $-\Delta S_M$, et dans une moindre mesure de ΔT_{ad} , plus élevées que celles des matériaux du second ordre.

Bibliographie

- [1] E. Warburg, Ann. Phys. **249**, 141 (1881).
- [2] L. D. Kirol and J. I. Mills, Journal of Applied Physics **56**, 824 (1984).
- [3] P. Debye, Ann. Phys. **386**, 1154 (1926).
- [4] W. F. Giaque, Journal of the American Chemical Society **49**, 1864 (1927).
- [5] W. Giaque and D. McDougall, Phys. Rev. **43**, 768 (1933).
- [6] C. V. Heer, C. B. Barnes, and J. G. Daunt, Review of Scientific Instruments **25**, 1088 (1954).
- [7] J. van Geuns, Philips Res. Rep. (Suppl.) **6**, 1 (1966).
- [8] G. V. Brown, Journal of Applied Physics **47**, 3673 (1976).
- [9] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner Jr., Phys. Rev. Lett. **78**, 4494 (1997).
- [10] C. Zimm *et al.*, Adv. Cryog. Eng. **43**, 1759 (1998).
- [11] K. Gschneidner Jr. and V. Pecharsky, International Journal of Refrigeration **31**, 945 (2008).
- [12] A. Tishin and Y. Spichkin, *the Magnetocaloric Effect and Its Applications* (Institute of Physics, Bristol, 2003).
- [13] K. A. Gschneidner Jr., V. K. Pecharsky, and A. O. Tsokol, Reports on Progress in Physics **68**, 1479 (2005).
- [14] K. A. Gschneidner Jr. and V. K. Pecharsky, Annual Review of Materials Science **30**, 387 (2000).
- [15] M. Wood and W. Potter, Cryogenics **25**, 667 (1985).
- [16] O. Tegus, E. Brück, K. H. J. Bushow, and F. R. de Boer, Nature **415**, 150 (2002).
- [17] B. Yu *et al.*, International Journal of Refrigeration **26**, 622 (2003).
- [18] A. Kitanovski and P. W. Egolf, International Journal of Refrigeration **29**, 3 (2006).
- [19] Y. Bingfeng, Z. Yan, G. Qiang, and Y. Dexi, International Journal of Refrigeration **29**, 1348 (2006).
- [20] Z. Yan and J. Chen, Journal of Applied Physics **72**, 1 (1992).
- [21] F. Shir, C. Mavriplis, L. H. Bennett, and E. D. Torre, International Journal of Refrigeration **28**, 616 (2005).
- [22] J. A. Barclay and S. Sarangi, *Selection of regenerator geometry for magnetic refrigerator applications* (ASME winter annual meeting, New Orleans, 1984).

- [23] K. Halbach, Nuclear Instruments and Methods **169**, 1 (1980).
- [24] F. Allab, A. Kedous-Lebouc, J. Yonnet, and J. Fournier, International Journal of Refrigeration **29**, 1340 (2006).
- [25] B. Yu, M. Liu, P. W. Egolf, and A. Kitanovski, International Journal of Refrigeration **33**, 1029 (2010).
- [26] W. A. Steyert, Journal of Applied Physics **49**, 1216 (1978).
- [27] L. Kirol and M. Dacus, *Rotary recuperative magnetic heat pump* (Cryogenic Engineering Conference, St Charles, IL, 1987), pp. 757–765.
- [28] T. Okamura *et al.*, *Proceedings of the First International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature* (International institute of Refrigeration, Paris, 2005), pp. 319–324.
- [29] T. Okamura, R. Rachi, N. Hirano, and S. Nagaya, *Proceedings of the second International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature* (International institute of Refrigeration, Paris, 2007), pp. 377–382.
- [30] C. Zimm *et al.*, International Journal of Refrigeration **29**, 1302 (2006).
- [31] J. S. Amaral and V. S. Amaral, Applied Physics Letters **94**, 042506 (2009).
- [32] G. J. Liu *et al.*, Applied Physics Letters **90**, 032507 (2007).
- [33] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner Jr., Journal of Magnetism and Magnetic Materials **200**, 44 (1999).
- [34] V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner, A. O. Pecharsky, and A. M. Tishin, Phys. Rev. B **64**, 144406 (2001).
- [35] A. Tishin, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **316**, 351 (2007).
- [36] H. Wada and Y. Tanabe, Appl. Phys. Lett. **79**, 3302 (2001).
- [37] E. Brück *et al.*, Physica B : Condensed Matter **327**, 431 (2003).
- [38] D. T. C. Thanh *et al.*, Journal of Applied Physics **103**, 07B318 (2008).
- [39] V. Buchelnikov and V. Sokolovskiy, The Physics of Metals and Metallography **112**, 633 (2011).
- [40] F. Albertini *et al.*, J. Magn. Magn. Mater. **1**, 2111 (2004).
- [41] B. G. Shen *et al.*, Advanced Materials **21**, 4545 (2009).
- [42] S. Fujieda *et al.*, Appl. Phys. Lett. **79**, 653 (2001).
- [43] F. x. Hu *et al.*, Appl. Phys. Lett. **78**, 3675 (2001).

- [44] J. Lyubina, O. Gutfleisch, M. D. Kuz'min, and M. Richter, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **321**, 3571 (2009).
- [45] J. Shen, Y.-X. Li, F.-X. Hu, and J.-R. Sun, Journal of Applied Physics **105**, 07A901 (2009).
- [46] A. Fujita, S. Fujieda, Y. Hasegawa, and K. Fukamichi, Phys. Rev. B : Condens. Matter **67**, 104416 (2003).
- [47] S. Fujieda, Y. Hasegawa, A. Fujita, and K. Fukamichi, Journal of Applied Physics **95**, 2429 (2004).
- [48] W. Fang *et al.*, Chinese Physics **12**, 911 (2003).

Chapitre 2

État des connaissances sur Mn_3Sn_2

2.1 Diagramme de phase Mn-Sn

Les travaux non publiés de B. Malaman [1] ont montré l'existence de deux phases différentes autour de la composition $\text{Mn}_{60}\text{Sn}_{40}$: une phase haute température "non stœchiométrique" décrite jusqu'alors comme un composé défini (Mn_2Sn) et une phase basse température stœchiométrique (Mn_3Sn_2) alors non répertoriée .

Stange et al. [2] ont confirmé la présence de cette phase basse température et publié un diagramme binaire Mn-Sn complet présenté ci-dessous (Figure 2.1).

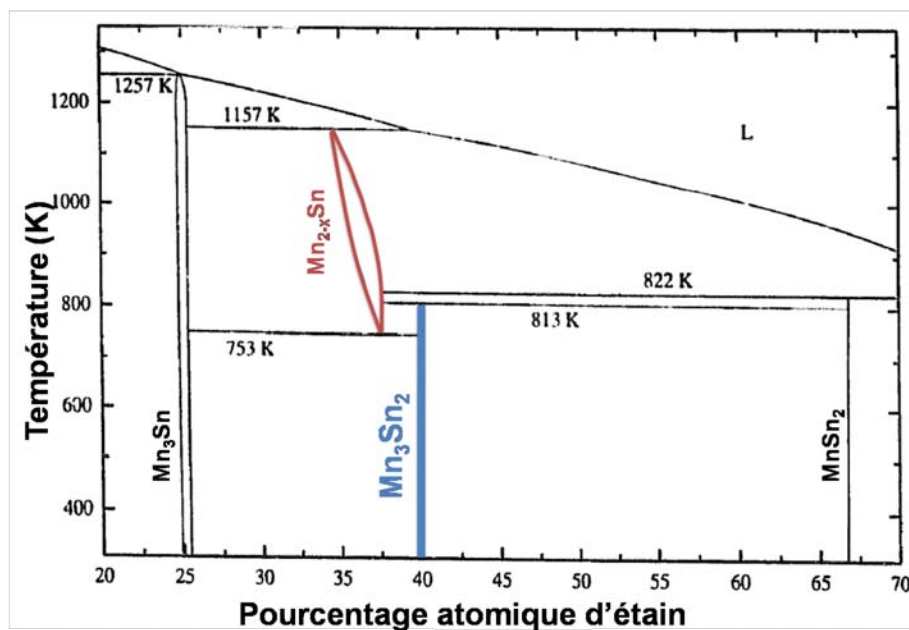


FIGURE 2.1 – Diagramme de phase partiel du système binaire manganèse-étain [2]

Ce diagramme montre l'existence de deux phases distinctes au voisinage de la composition atomique 40 % en étain : le composé stœchiométrique Mn_3Sn_2 stable en dessous de 813 K, et la phase non stœchiométrique Mn_{2-x}Sn formée à température plus élevée et plus riche en manganèse ($0,28 \leq x \leq 0,34$ à 813 K ; $0,18 \leq x \leq 0,23$ à 1073 K).

Pourtant, la phase basse température reste méconnue et la plupart des publications, même récentes, ne considère qu'une phase appelée Mn_2Sn , Mn_7Sn_4 , $\text{Mn}_{1,77}\text{Sn}$ ou encore $\text{Mn}_{1,74}\text{Sn}$ [3–5] stable des basses températures au point péritectique.

2.2 Structures cristallines

2.2.1 La phase haute température (Mn_{2-x}Sn)

La phase haute température Mn_{2-x}Sn , dont l'homogénéité varie avec la température, cristallise dans une structure hexagonale de groupe d'espace $P6_3/mmc$ intermédiaire aux structures NiAs et Ni_2In (Figure 2.2).

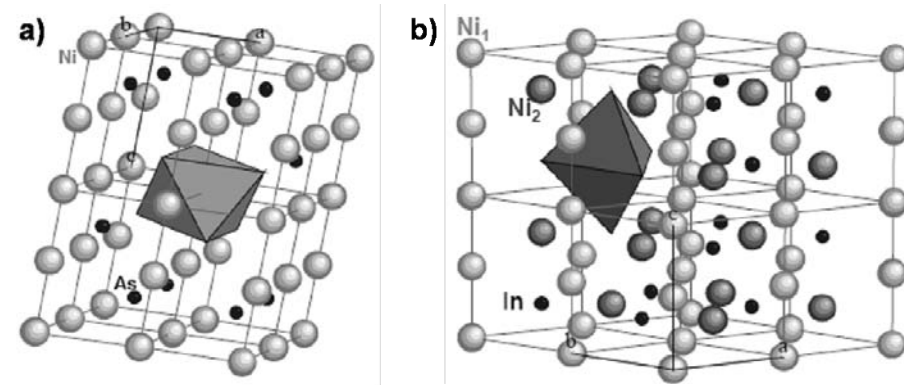


FIGURE 2.2 – (a) Structure type NiAs $P6_3/mmc$ (b) structure type Ni_2In $P6_3/mmc$

Les composés isotypes de NiAs résultent d'un empilement hexagonal compact d'atomes de métalloïdes dont les sites octaédriques sont totalement occupés par les atomes des métaux de transitions.

Dans la structure de type Ni_2In , en plus des sites octaédriques, les bipyramides trigonales, vides dans la structure NiAs, sont complètement occupées par les atomes métalliques.

Dans le cas du composé Mn_{2-x}Sn , les bipyramides trigonales sont partiellement occupées. Des surstructures, dues à une mise en ordre des lacunes, ont été détectées par diffraction électronique [6].

Le tableau 2.1 rassemble les paramètres cristallins relatifs à la phase Mn_{2-x}Sn , tandis qu'un diffractogramme X calculé est présenté dans la figure 2.3.

Atome	Position	x	y	z	Occupation
Mn₁	$2a$	0	0	0	1,00
Mn₂	$2d$	1/3	2/3	3/4	0,64
Sn	$2c$	1/3	2/3	1/4	0,94
$P6_3/mmc$; $a = b \approx 4,40$ Å ; $c \approx 5,51$ Å					

TABLE 2.1 – Caractéristiques cristallographiques de Mn_{2-x}Sn ($x = 0, 2$) [2]

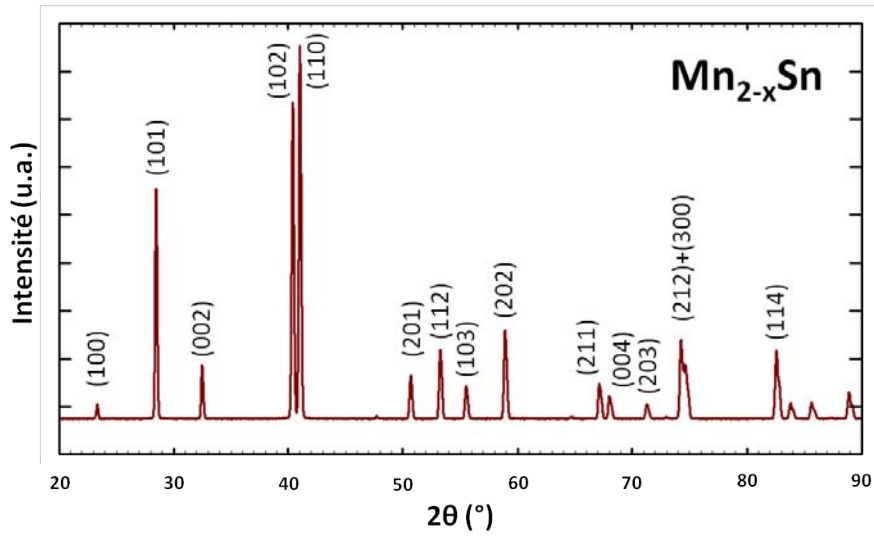


FIGURE 2.3 – Diffractogramme simulé de $\text{Mn}_{1,77}\text{Sn}$ ($P6_3/mmc$) à partir des données de Stange et al. [2]

2.2.2 La phase basse température (Mn_3Sn_2)

La phase basse température Mn_3Sn_2 isotype de Ni_3Sn_2 a été décrite pour la première fois par B. Malaman en 1978 [1].

La maille orthorhombique de Mn_3Sn_2 ($Pnma$), décrite sur la figure 2.4, peut être vue comme une surstructure ordonnée de type Ni_2In lacunaire comme le montre la figure 2.5.

Elle se décrit à partir de la maille orthohexagonale ($P6nm$) de Ni_2In affectée d'une distorsion orthorhombique d'environ 1,6 % ($a_{\text{Mn}_3\text{Sn}_2} \approx b_{\text{ortho}} = \sqrt{3}a_{\text{hex}}$; $b_{\text{Mn}_3\text{Sn}_2} = c_{\text{ortho}} = c_{\text{hex}}$; $c_{\text{Mn}_3\text{Sn}_2} \approx a_{\text{ortho}} = 2a_{\text{hex}}$). Le plan ac de la maille orthorhombique correspond donc au plan ab de la maille hexagonale comme l'illustre la figure 2.5.

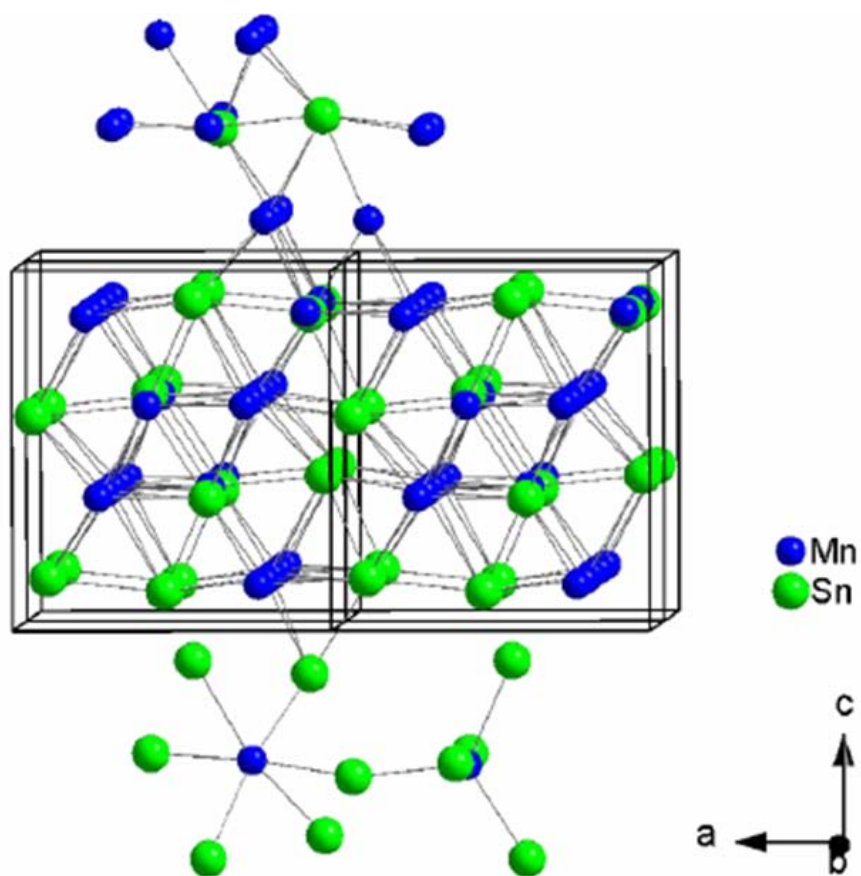


FIGURE 2.4 – Représentation 3D de la structure $Pnma$ de Mn_3Sn_2

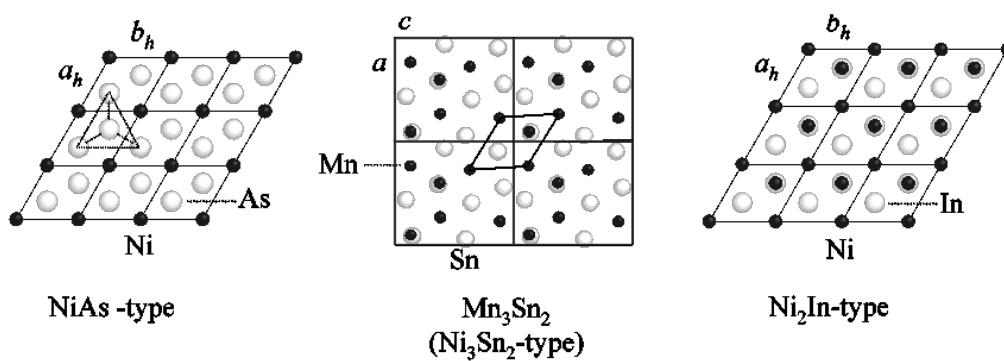


FIGURE 2.5 – Projections des structures cristallines $NiAs$, Mn_3Sn_2 (isotype de Ni_3Sn_2) et Ni_2In

La figure 2.6 permet de mettre évidence la translation reliant la maille orthorhombique avec un atome d'étain à chaque sommet à la maille $Pnma$ standardisée (groupe n° 64 des tables internationales de cristallographie).

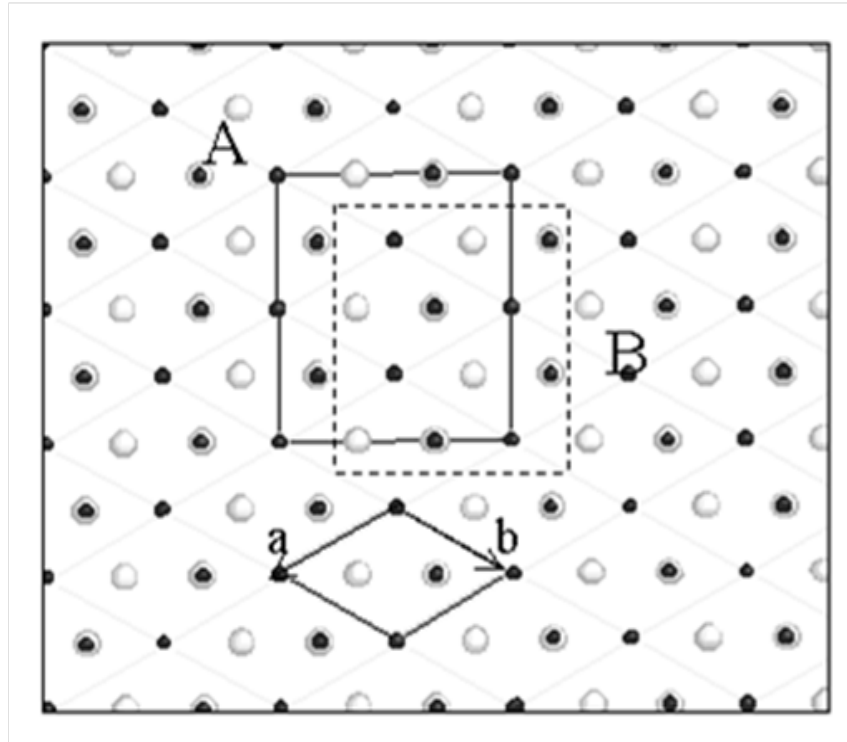


FIGURE 2.6 – Relations structurales entre les formes haute et basse température (A : origine sur les atomes d'étain; B : Maille $Pnma$)

Dans cette phase orthorhombique, les atomes de manganèse sont répartis sur deux sites cristallographiques distincts : les sites $8d$ (Mn_1) et les sites $4c$ (Mn_2) ; tandis que les atomes d'étain (Sn_1 et Sn_2) occupent deux sites $4c$.

Les positions atomiques et les paramètres de maille de Mn_3Sn_2 sont donnés dans le tableau 2.2, un diffractogramme X, calculé à partir de ces données, est présenté sur la figure 2.7.

Atome	Position	x	y	z	Occupation
Mn_1	$8d$	0,230(2)	0,005(2)	0,123(2)	1,00
Mn_2	$4c$	0,899(2)	1/4	0,129(3)	1,00
Sn_1	$4c$	0,597(1)	1/4	0,640(2)	1,00
Sn_2	$4c$	0,558(1)	1/4	0,089(2)	1,00
$P6_3/mmc$; $a = 7,557(1)$ Å ; $b = 5,500(1)$ Å ; $c = 8,584(1)$ Å ; $V = 356,83(1)$ Å ³					

TABLE 2.2 – Caractéristiques cristallographiques de Mn_3Sn_2 [2]

Remarque : la maille basse température de Mn_3Sn_2 décrite dans les bases de données du

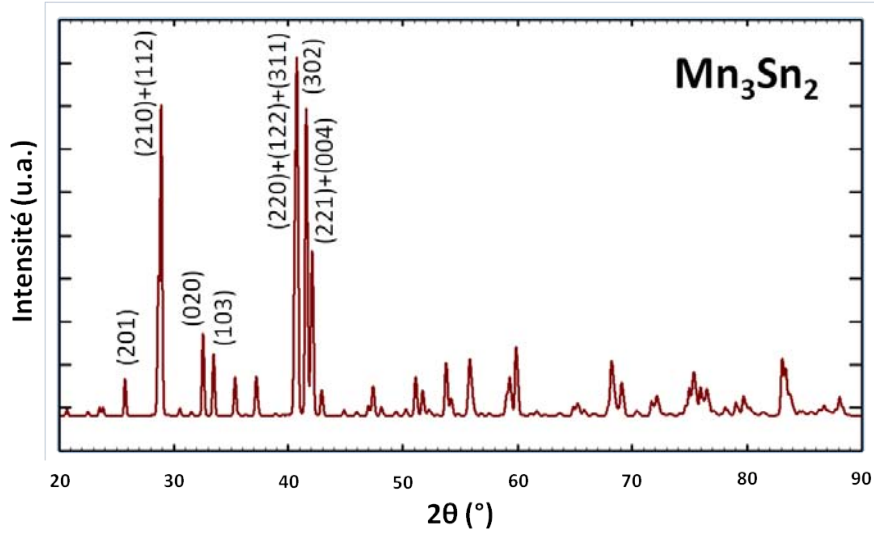


FIGURE 2.7 – Diffractogramme simulé de Mn_3Sn_2 $Pnma$ à partir des données de Stange et al. [2]

Pearson's Handbook [7] est décalée par rapport à celle donnée ci-dessus. Cependant, dans un souci de cohésion, la description de la maille cristalline de Mn_3Sn_2 donnée ci-dessus sera conservée tout au long de ce mémoire.

2.3 Propriétés magnétiques

2.3.1 La phase haute température (Mn_{2-x}Sn)

La phase Mn_{2-x}Sn adopte un comportement ferromagnétique, sa température de transition oscille entre environ 225 et 260 K selon sa composition et sa température de recuit [5, 8]

À 5 K, la valeur des moments magnétiques portés par le manganèse est d'approximativement $1,3 \mu_B$.

2.3.2 La phase basse température (Mn_3Sn_2)

Les propriétés magnétiques du composé Mn_3Sn_2 ont été décrites par T. Mazet et H. Ihou-Mouko en 2006 [9].

La figure 2.8 regroupe la variation thermique de l'aimantation de Mn_3Sn_2 entre 5 et 300 K pour différents champs appliqués ($\mu_0 H = 0,01 \text{ T}$; $0,05 \text{ T}$; $0,25 \text{ T}$; $1,5 \text{ T}$ et 3 T en Zero Field Cooled et $\mu_0 H = 0,05 \text{ T}$ en Field Cooled) sur la partie (a) ainsi que la partie réelle de la susceptibilité alternative χ'_{ac} ($\mu_0 H_{dc} = 0 \text{ T}$; $\mu_0 H_{ac} = 0,5 \text{ mT}$) pour des fréquences comprises entre 10 et 1 104 Hz sur la partie (b).

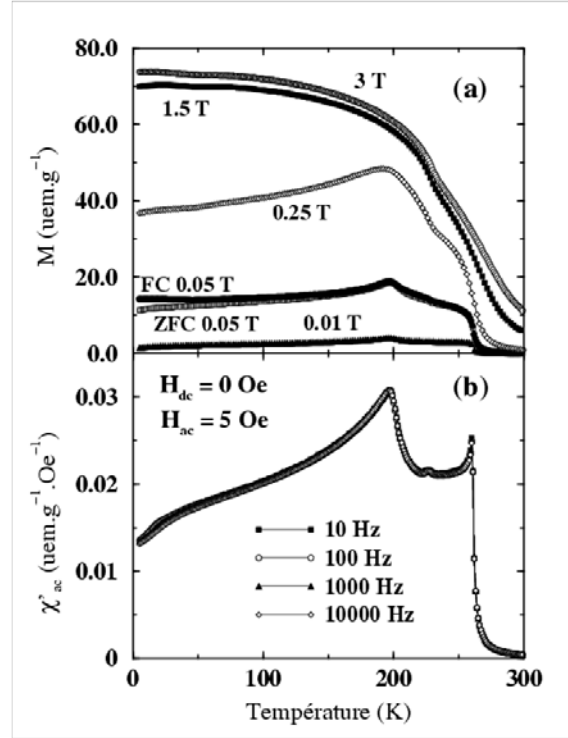


FIGURE 2.8 – Évolution thermique de (a) l'aimantation de Mn_3Sn_2 sous différents champs appliqués et (b) de la partie réelle de la susceptibilité alternative pour des fréquences comprises entre 10 Hz et 10 kHz

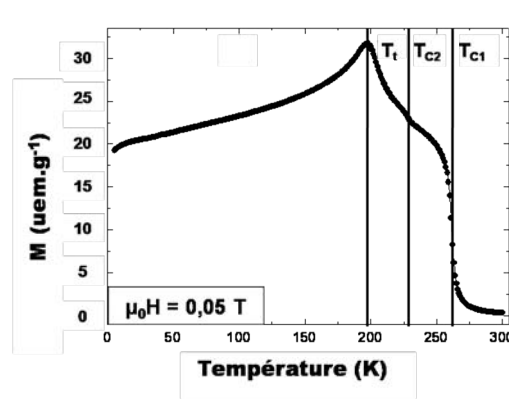


FIGURE 2.9 – Évolution de l'aimantation en fonction de la température de Mn_3Sn_2 sous un champ appliqué de 0,05 T

Ces courbes indiquent la présence de deux transitions de type ferromagnétique à $T_{C1} \approx 262$ K (paramagnétique-ferromagnétique 1) et $T_{C2} \approx 227$ K (ferromagnétique 1-ferromagnétique 2).

De plus, une diminution continue de l'aimantation est observée en dessous de la température $T_t \approx 197$ K sur la courbe de susceptibilité réelle ainsi que sur les courbes d'aimantation obtenues sous des champs faibles.

Quand le champ magnétique est plus fort, l'abaissement de l'aimantation en dessous de T_t n'est plus observé tandis que les transitions ferromagnétiques s'élargissent et se décalent vers les hautes températures à la vitesse d'environ $1,5$ et 1 K.T^{-1} pour, respectivement, T_{C1} et T_{C2} .

L'absence d'hystérèse thermique à T_{C1} et T_{C2} indique que ces deux transitions sont du second ordre.

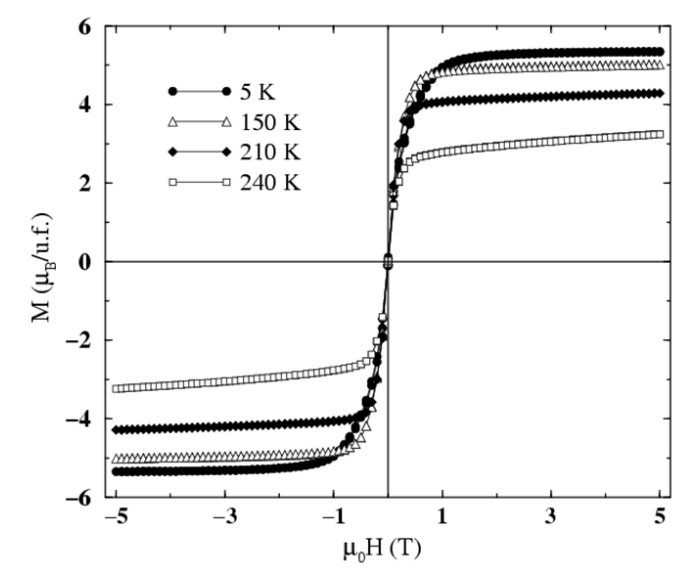


FIGURE 2.10 – Cycles d'hystérèse de Mn_3Sn_2 à 5, 150, 210 et 240 K

Enfin, la légère hystérèse thermique entre les courbes FC et ZFC visible pour un champ appliqué $\mu_0 H = 0,05 \text{ T}$ est attribuée à un blocage des parois de domaines, phénomène fréquent même dans des composés ferromagnétiques doux [10].

Il a donc été suggéré que la diminution de l'aimantation en dessous de T_t pourrait provenir de l'apparition d'une composante antiferromagnétique, cette dernière pouvant être facilement annulée par des champs appliqués supérieurs à $0,5 \text{ T}$.

La figure 2.10 regroupe les courbes obtenues après la mesure de l'aimantation en fonction du champ à différentes températures. De 240 à 5 K, aucune hystérèse n'est observée ce qui confirme le caractère ferromagnétique doux du composé. L'aimantation sature facilement et réversiblement.

La courbe obtenue grâce à des mesures d'aimantation en fonction du champ à 5 K, donne une aimantation maximale mesurée sous un champ de 9 T d'environ $5,4 \mu_B$ /u.f. ce qui correspond à un moment moyen par atome de manganèse d'environ $1,8 \mu_B$.

L'étude des propriétés magnétiques de Mn_3Sn_2 montre que le matériau subit deux transitions de natures ferromagnétiques à 262 et 227 K. La diminution de l'aimantation observée en champ faible en dessous de T_t est provisoirement attribuée à une composante antiferromagnétique.

2.4 Propriétés magnétocaloriques

Parmi les premiers composés étudiés dans le cadre de la thématique "matériaux magnétofrigorifères" initiée en 2005 au sein de l'équipe, Mn_3Sn_2 , a présenté des propriétés magnétocaloriques remarquables.

2.4.1 Détermination de la variation d'entropie magnétique ΔS_M à partir des mesures magnétiques

L'évolution thermique de la variation d'entropie (ΔS_M) de Mn_3Sn_2 , calculée à partir des isothermes magnétiques enregistrées entre 100 K et 320 K est présentée sur la figure 2.11.

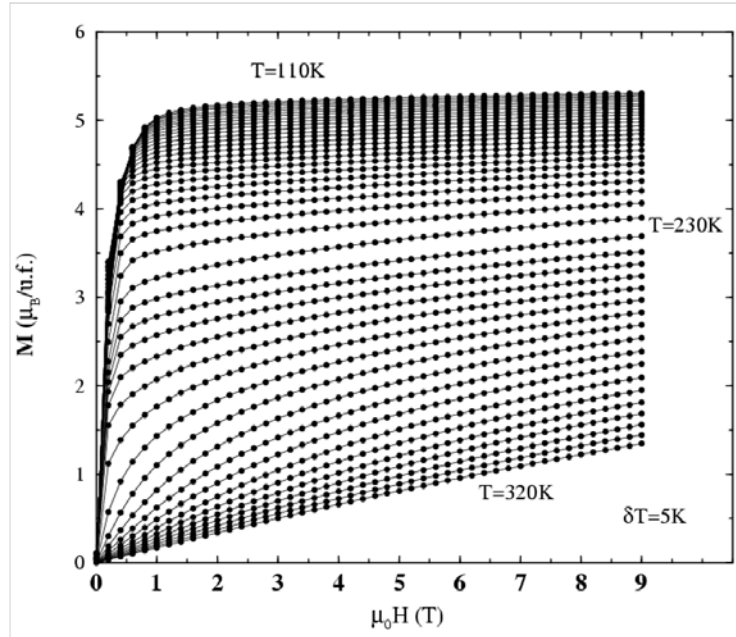


FIGURE 2.11 – Isothermes magnétiques de Mn_3Sn_2 entre 110 et 320 K

Les courbes de variation d'entropie magnétique qui en découlent sont rassemblées sur la figure 2.12.

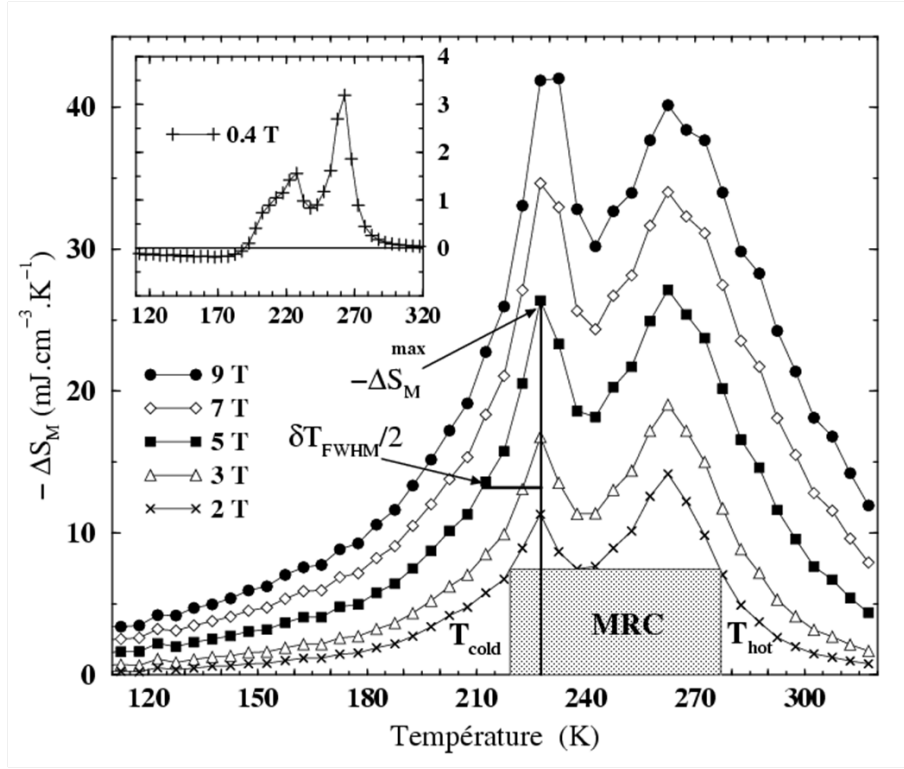


FIGURE 2.12 – Évolution thermique de la variation d'entropie magnétique de Mn_3Sn_2 pour différents champs appliqués

Pour $\Delta H > 0,5$ T, la courbe $-\Delta S_M(T)$ présente deux pics d'amplitude voisine centrés autour de T_{C1} et T_{C2} alors qu'aucune anomalie n'est visible à T_t . Le pic centré sur T_{C1} est plus large que son vis-à-vis mais son amplitude varie moins lorsque le champ appliqué augmente.

Cependant, pour de plus petites valeurs de ΔH (insert de la figure 2.12), $-\Delta S_M(T)$ devient faiblement négative en dessous de T_t .

Les deux maxima à T_{C1} et T_{C2} voient leurs amplitudes augmenter avec la valeur du champ ΔH , et ce d'une manière plus prononcée pour le pic à T_{C2} .

Pour un champ appliqué de 5 T, l'amplitude de chacun des pics est égale à environ $27 \text{ mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$, soit environ un tiers de celle du pic du gadolinium, le matériau référence : ($69,4 \text{ mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$ voir figure 2.13), et entre 10 à 50 % de celle des matériaux à effet magnétocalorique géant tels que $\text{Gd}_5\text{Si}_{4-x}\text{Ge}_x$ (55 à $298 \text{ mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$) [11], $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ (180 à $205 \text{ mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$) [12], $\text{MnFeP}_{1-x}\text{As}_x$ (105 à $225 \text{ mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$) [13], $\text{MnFeP}_{1-x}\text{Si}_x$ (150 à $250 \text{ mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$) [14], $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ (40 à $230 \text{ mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$) [15] ou $\text{LaFe}_{11,3}\text{Si}_{1,3}\text{H}_\delta$ (100 à $150 \text{ mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$) [16].

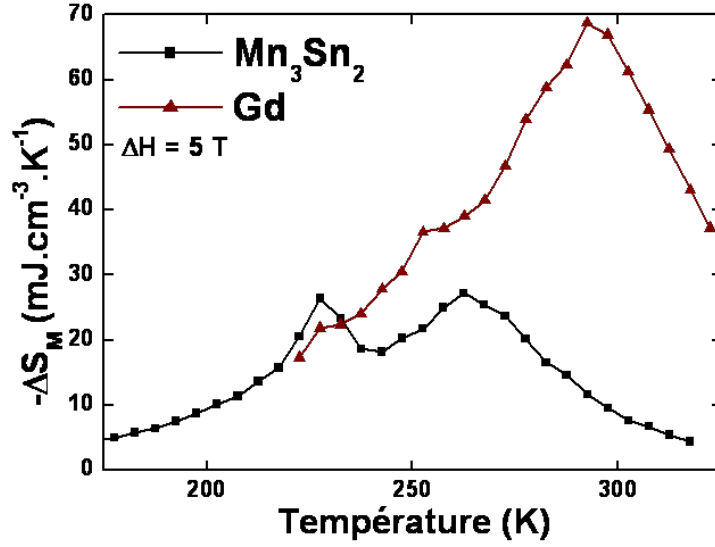


FIGURE 2.13 – Courbes de variation d'entropie magnétique du composé Mn_3Sn_2 et du gadolinium obtenues à partir de mesures magnétiques

2.4.2 Évaluation de la capacité de réfrigération de Mn_3Sn_2

Il est également possible d'estimer les performances du composé Mn_3Sn_2 en tant que frigorigène à partir des courbes isothermes de variations d'entropie magnétique (figure 2.12).

La figure 2.14 rassemble les capacités de réfrigération obtenues par les différentes méthodes de calcul détaillées dans la partie 1.2.3 page 22.

Dans un premier temps, la capacité de réfrigération relative (RCP) a été mesurée pour chacune des réponses magnétocaloriques. Étant donné que les deux pics se chevauchent, la largeur à mi-hauteur (δ_{FWHM}) a été mesurée du côté des hautes températures pour le pic à T_{C1} et du côté des basses températures pour le pic à T_{C2} . L'augmentation de la valeur du champ appliqué entraîne une augmentation significative de la largeur du pic à T_{C1} ($\approx 7 \text{ K.T}^{-1}$) beaucoup plus importante que celle observée à T_{C2} ($\approx 1 \text{ K.T}^{-1}$).

Par conséquent, la RCP est plus grande pour le pic à haute température et atteint entre 30 et 50 % des meilleurs matériaux frigorigènes pour $\Delta H = 2 \text{ T}$. Dans les mêmes conditions, à T_{C2} , la RCP vaut seulement entre 15 et 30 % des meilleurs matériaux magnétocaloriques (c'est à dire Gd et les familles des composés de type $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$, $\text{LaFe}_{13}\text{Si}$, $\text{MnFeP}_{1-x}\text{As}_x$ et $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$).

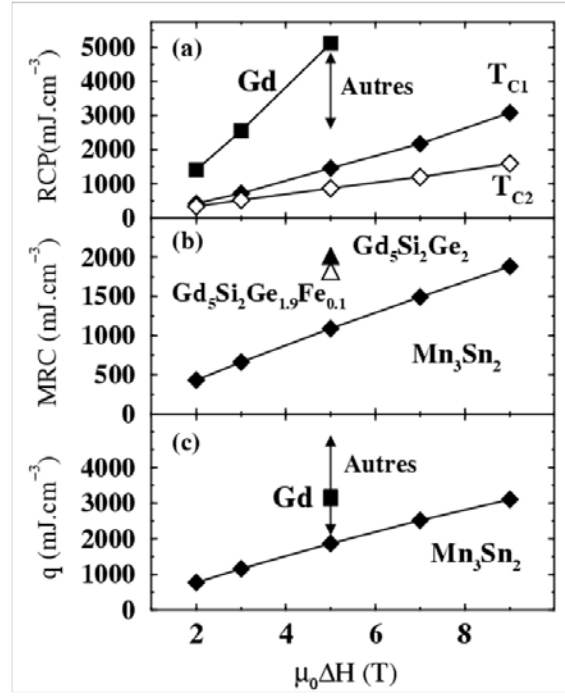


FIGURE 2.14 – Évolution en fonction du champ appliqué et comparatif des valeurs de (a) RCP , (b) q et (c) MRC pour Mn_3Sn_2 et certains des meilleurs matériaux réfrigérants à température ambiante

Afin d'estimer la capacité de réfrigération maximale (MRC), la méthode développée par Wood and Potter a été employée (voir 1.2.3 page 24).

La capacité de réfrigération maximale, représentée par la zone grisée de la figure 2.12 pour un champ $\Delta H = 2$ T, est obtenue pour un domaine de température compris entre $T_{froid} \approx 220$ K et $T_{chaud} \approx 280$ K.

La MRC obtenue atteint entre 40 et 50 % des valeurs observées pour les matériaux magnétocaloriques les plus performants.

Enfin, la capacité de réfrigération q , décrite dans la partie 1.2.3 page 23, a également été calculée sur un intervalle de température compris entre $T_{froid} \approx 220$ K et $T_{chaud} \approx 280$ K.

Encore une fois Mn_3Sn_2 présente une capacité de réfrigération atteignant 50 % de celle des meilleurs matériaux connus.

2.4.3 Intérêt des propriétés magnétocaloriques de Mn_3Sn_2

Bien que ses capacités de réfrigération soient moitié moindres de celles observées pour les meilleurs matériaux magnétocaloriques capables de travailler à température ambiante (voir 2.4.2 page 68), Mn_3Sn_2 n'est pas dénué d'intérêt.

Au contraire, la présence de deux pics de variation d'entropie magnétique dans un composé monophasé est peu fréquente [11, 17, 18], d'autant plus sur cet intervalle de température. Ce cas de figure est le plus souvent observé pour des matériaux hybrides constitués de deux phases ayant des températures de transition différentes mais voisines [19].

Ce type de réponse magnétocalorique est recherché car il permet au matériau d'être utilisé sur un large domaine de température où la valeur de ΔS_M reste à peu près constante ce qui permet d'optimiser son rendement dans un cycle d'Ericsson (voir 1.3.1 page 28) [20].

Dans un matériau hybride, l'obtention de ce large domaine de travail se fait au détriment de l'amplitude de la réponse magnétocalorique, en effet seule une fraction de la masse totale du composé est sollicitée à une température donnée. Ce n'est pas le cas pour Mn_3Sn_2 .

D'autre part, les transitions magnétiques observées à T_{C1} , T_{C2} et T_t sont du second ordre ce qui permet son utilisation dans des cycles de réfrigération rapides sans risque de phénomènes d'hystérèses ni d'aimantation rémanente (voir partie 1.3.5).

Enfin, Mn_3Sn_2 est constitué d'éléments peu chers et non polluants et reste relativement facile à produire.

2.5 Étude des composés $\text{Mn}_3\text{Sn}_{2-y}\text{Ga}_y$

Bien que d'un intérêt scientifique indéniable, ses températures de transitions trop basses et dans une moindre mesure ses capacités de réfrigération relativement moyennes freinent une utilisation à grande échelle du composé Mn_3Sn_2 .

Afin d'améliorer ses propriétés magnétocaloriques, la substitution d'atomes de manganèse par d'autres métaux ainsi que celle de l'étain par d'autres métalloïdes a été envisagée.

Au cours de sa thèse [21], H. Ihou-Mouko a étudié les propriétés magnétiques et magnétocaloriques des composés de la famille $\text{Mn}_3\text{Sn}_{2-y}\text{Ga}_y$.

La substitution par le gallium conduit progressivement à la stabilisation de la forme hexagonale du type Mn_{2-x}Sn . Ainsi pour des concentrations en gallium supérieures à 0,1 ; il y a coexistence des deux phases jusqu'à la stabilisation de la phase haute température pour un taux de substitution y égal à 0,4.

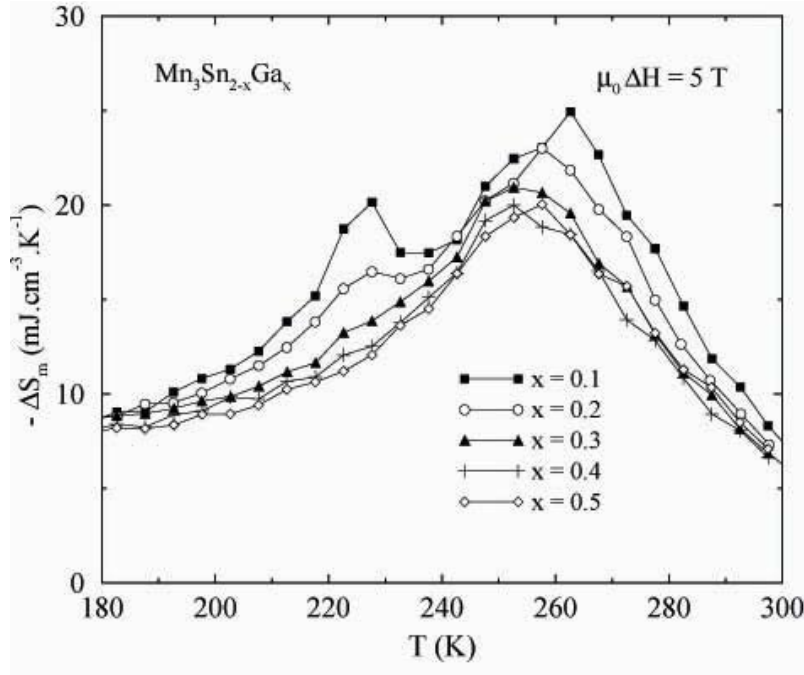


FIGURE 2.15 – Courbes de variation d'entropie des composés substitués au Gallium

Cette évolution structurale se manifeste au niveau du comportement magnétocalorique (Figure 2.15), où la réponse magnétocalorique à deux pics de Mn_3Sn_2 disparaît dès $\text{Mn}_3\text{Sn}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}$, au profit d'une réponse classique à un pic, ce qui entraîne une chute de la capacité de réfrigération q .

2.6 Objectifs

Ce travail a pour but de compléter et d'approfondir les connaissances fondamentales, en poursuivant le travail de caractérisation des propriétés remarquables de Mn_3Sn_2 , tout en gardant à l'esprit l'aspect applicatif et les possibilités offertes par Mn_3Sn_2 dans le domaine de la réfrigération magnétique.

Ce travail répond donc à des objectifs à la fois académiques et technologiques :

- Dans un premier temps, il s'agissait de compléter la description des propriétés magnétocaloriques à partir de mesures de chaleurs spécifiques sous champ et accéder ainsi aux courbes de variations de températures adiabatiques (ΔT_{ad}).

Ces mesures, jamais réalisées au laboratoire, devaient être obtenues à partir d'un protocole expérimental encore à mettre en place sur un appareillage PPMS récemment acquis.

- Seules des mesures macroscopiques avaient été effectuées sur Mn_3Sn_2 , afin de mieux comprendre le magnétisme et les propriétés magnétocaloriques remarquables du matériau, des techniques de caractérisation microscopique (diffraction des neutrons, spectrométrie Mössbauer ^{119}Sn) étaient nécessaires.

L'étude des données collectées permettra de mieux comprendre la nature de ses transitions magnétiques.

- En parallèle, dans la continuité des travaux de H. Ihou-Mouko, la synthèse et la caractérisation de nombreux dérivés substitués était envisagée dans le but d'améliorer les propriétés magnétocaloriques de Mn_3Sn_2 et d'évaluer l'influence d'atomes de substitution sur celles-ci.

Bibliographie

- [1] B. Malaman, Ph.D. thesis, Université de Nancy, (1975).
- [2] M. Stange, H. Fjellvåg, S. Furuseth, and B. Hauback, *Journal of Alloys and Compounds* **259**, 140 (1997).
- [3] Y. Isogai *et al.*, *physica status solidi (b)* **203**, 213 (1997).
- [4] N. S. Murthy, R. Begum, B. Srinivasan, and M. Murthy, *Physics Letters* **15**, 225 (1965).
- [5] K. Yasukōchi, K. Kanematsu, and T. Ohoyama, *Journal of the Physical Society of Japan* **16**, 1123 (1961).
- [6] M. Elding-Pontén *et al.*, *Journal of Solid State Chemistry* **129**, 231 (1997).
- [7] P. Villars, L. D. Calvert, and W. B. Pearson, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases* (American Society for metals, Metals Park, Oh, 1985).
- [8] F. Q. Zhao *et al.*, *IEEE Transactions on Magnetics* **41**, 3754 (2005).
- [9] T. Mazet, H. Ihou-Mouko, and B. Malaman, *Applied Physics Letters* **89**, 022503 (2006).
- [10] G. Griffith, F. A. Volkening, and H. Claus, *Journal of Applied Physics* **57**, 3392 (1985).
- [11] K. A. Gschneidner Jr. and V. K. Pecharsky, *Annual Review of Materials Science* **30**, 387 (2000).
- [12] H. Wada and Y. Tanabe, *Applied Physics Letters* **79**, 3302 (2001).
- [13] E. Brück *et al.*, *Physica B : Condensed Matter* **327**, 431 (2003).
- [14] D. T. C. Thanh *et al.*, *Journal of Applied Physics* **103**, 07B318 (2008).
- [15] A. Tishin, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **316**, 351 (2007).
- [16] B. G. Shen *et al.*, *Advanced Materials* **21**, 4545 (2009).
- [17] A. Tishin and Y. Spichkin, *the Magnetocaloric Effect and Its Applications* (Institute of Physics, Bristol, 2003).
- [18] N. K. Singh *et al.*, *Phys. Rev. B* **72**, 014452 (2005).
- [19] M.-A. Richard, A. M. Rowe, and R. Chahine, *Journal of Applied Physics* **95**, 2146 (2004).
- [20] Z. Yan and J. Chen, *Journal of Applied Physics* **72**, 1 (1992).
- [21] H. Ihou-Mouko, Ph.D. thesis, Université de Nancy, 2006.

Chapitre 3

Méthodes expérimentales

3.1 Synthèse des échantillons

3.1.1 Éléments constitutifs

Tous les composés étudiés au cours de ces travaux ont été synthétisés à partir du mélange stoechiométrique de leurs constituants :

- Chrome, Manganèse, Fer, Cobalt, Nickel (pureté 99,99 %), Cuivre (pureté 99,99 %) et Germanium (pureté 99,999 %) sous forme de poudre.
- Étain et Antimoine (pureté 99,99 %) sous forme de grenaille.

L'ensemble de ces échantillons est conservé à l'abri de l'air et de l'humidité en boîte à gants sous atmosphère d'argon ($\text{H}_2\text{O} < 4 \text{ ppm}$, $\text{O}_2 < 2 \text{ ppm}$).

3.1.2 Synthèse en ampoule de silice

L'ensemble des échantillons a été synthétisé de la manière suivante : un mélange stoechiométrique des constituants est compacté puis placé dans une ampoule de silice scellée sous une atmosphère d'argon ($\approx 200 \text{ mbar}$).

Un premier traitement thermique d'une durée 3 à 4 jours est effectué à $475 \text{ }^\circ\text{C}$, à cette température, l'étain dont le point de fusion vaut $232 \text{ }^\circ\text{C}$, réagit avec le manganèse sans "coller" aux parois du tube de silice comme cela peut se produire à des températures plus élevées.

Les échantillons sont ensuite broyés et pastillés à nouveau avant d'être recuit à une température de $750 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant une semaine. Ce second recuit favorise la diffusion des atomes au sein de la pastille et assure une plus grande homogénéité du binaire.

Enfin après avoir été une dernière fois broyé, l'échantillon est recuit pendant plus d'une semaine à une température de 475 °C. Ce dernier recuit permet la stabilisation de la phase orthorhombique de Mn_3Sn_2 comprise entre l'ambiante et 530 °C d'après le diagramme de phase donné page 58.

À leur sortie du four, les échantillons subissent une trempe thermique alors que les ampoules sont plongées dans l'eau.

3.1.3 Synthèse de monocristaux

Le diagramme de phase partiel du système binaire manganèse-étain présenté dans le chapitre précédent (2.1 page 58), montre que la phase basse température Mn_3Sn_2 n'est stable qu'en dessous de 530 °C et n'est pas à l'équilibre avec l'étain contrairement aux phases MnSn_2 et Mn_{2-x}Sn .

Pour ces raisons, il n'est donc pas possible d'obtenir de monocristaux de Mn_3Sn_2 par une méthode de transport en flux d'étain.

Les cristaux étudiés dans ce travail ont été obtenus en considérant un système ternaire, dans lequel la dilution de l'étain entraîne une diminution de son activité, ce qui permet ensuite la synthèse de composés Mn_xSn_y .

Parmi les éléments ayant une température de fusion basse, le mercure a été choisi car le manganèse y est relativement soluble.

Un mélange, de composition $\text{Mn}_{10}\text{Sn}_{20}\text{Hg}_{70}$, est placé à l'extrémité d'un tube de silice puis recouvert de laine de quartz. Une fois scellé sous atmosphère d'argon (≈ 200 mbar), le tube est placé dans un four à température contrôlée, et chauffé rapidement à une température de 400 °C pendant 1 000 minutes puis refroidi lentement (0,1 °C/mn), jusqu'à la température de 350 °C.

Le tube est alors rapidement sorti du four et centrifugé grâce à une fronde de David [1], le flux encore liquide est filtré par la laine de quartz et seuls les microcristaux de Mn_3Sn_2 et MnSn_2 obtenus y restent piégés.

3.2 Méthodes de caractérisation

3.2.1 Diffraction des rayons X sur poudre

Cette méthode de contrôle de la nature et de la pureté des échantillons synthétisés est la plus facile à mettre en œuvre au laboratoire. Deux diffractomètres ont été utilisés lors de ces travaux :

- Le diffractomètre à chambre Guinier, de type IV NONIUS ($\lambda_{K\alpha Co} = 1,7889 \text{ \AA}$) qui permet d'obtenir assez rapidement des clichés des échantillons étudiés.

Pour confirmer les hypothèses structurales et identifier les éventuelles impuretés, les intensités des raies observées sont comparées aux intensités calculées à l'aide du programme LAZY-PULVERIX [2]. L'utilisation de germanium de haute pureté ($a = 5,657 \text{ \AA}$) comme étalon interne permet d'affiner les paramètres de maille par une méthode des moindres carrés à l'aide du programme U-FIT [3].

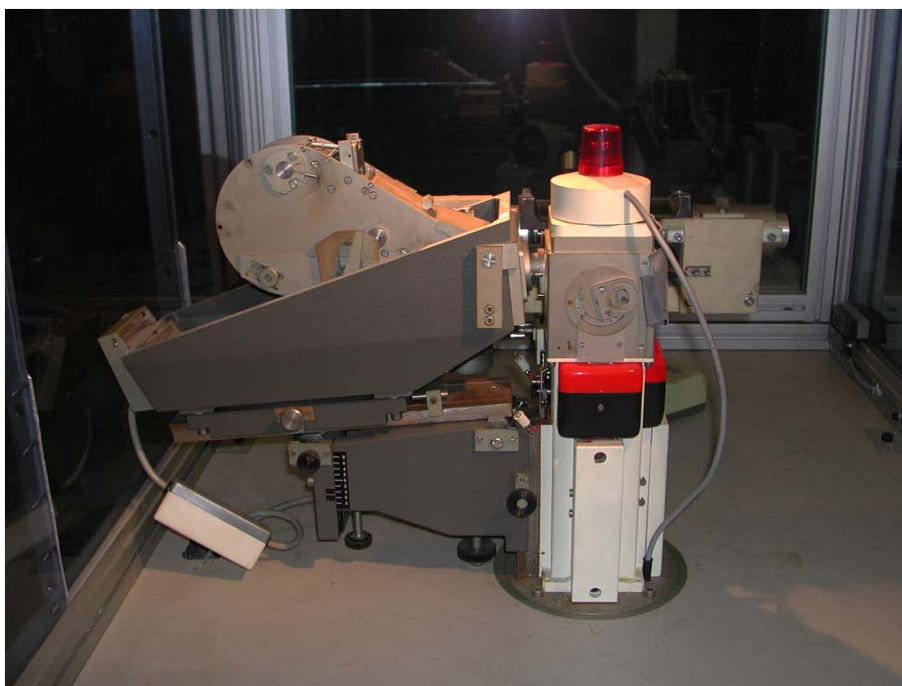


FIGURE 3.1 – Diffractomètre à chambre Guinier de type IV NONIUS

- Le diffractomètre Philips X'Pert Pro [4], de géométrie Bragg-Brantano où l'échantillon est fixe alors que la source et le détecteur sont en mouvement, équipé d'une anticathode au cuivre ($\lambda_{K\alpha Cu} = 1,54056 \text{ \AA}$, $\lambda_{K\alpha Cu} = 1,54439 \text{ \AA}$), qui a permis d'obtenir des diffractogrammes de bonne qualité sur un large domaine angulaire ($2^\circ < 2\theta < 161,5^\circ$) et pour des températures comprises entre 140 K et 723 K.

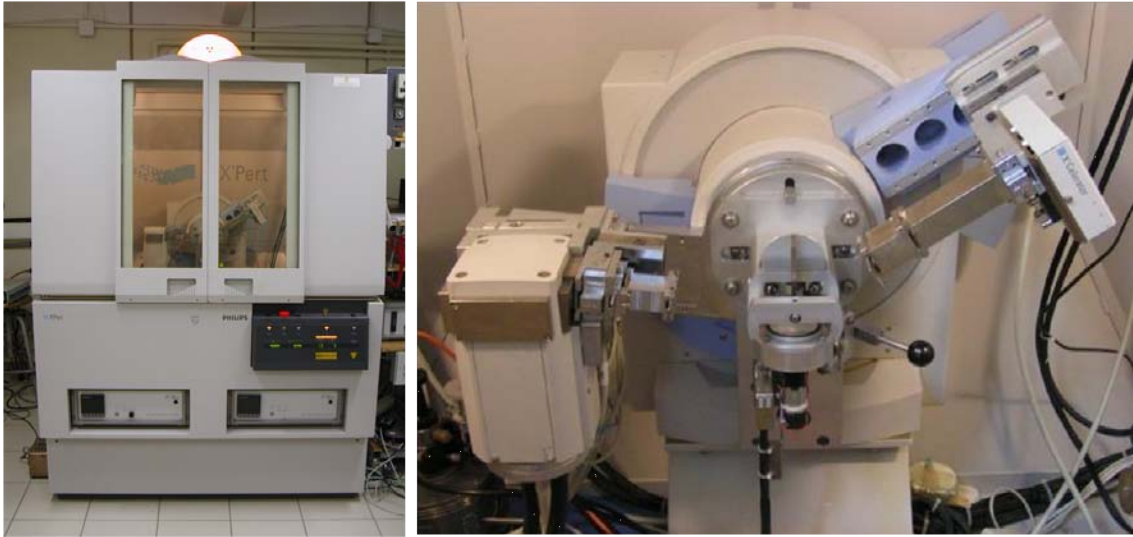


FIGURE 3.2 – Diffractomètre à chambre Guinier de type IV NONIUS

3.2.2 Diffraction des rayons X sur monocristal

Les mesures de diffraction sur monocristal ont été effectuées au laboratoire à l'aide du diffractomètre 3 cercles Apex II équipé d'une source Molybdène ($\lambda_{K\alpha Mo} = 0,7090 \text{ \AA}$) et d'un détecteur CCD [5].

Un système de refroidissement par flux d'azote gazeux permet de travailler à basses températures.



FIGURE 3.3 – Diffractomètre 3 cercles Apex II à détecteur CCD

Les données obtenues sont dans un premier temps traitées par le logiciel affilié au diffractogramme, les affinements des divers paramètres cristallographiques sont ensuite effectués à l'aide du logiciel SHELX [6], leurs validités confirmées par une méthode des moindres carrés.

3.2.3 Rayonnement synchrotron

Des expériences ont été effectuées en utilisant le rayonnement synchrotron de l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facilities) [7] sur la ligne ID31 et au SLS (Swiss Light Source) [8, 9] sur la ligne MSX04SA. Toutes les mesures ont été effectuées en capillaires tournant (transmission) et à basse température (100 K) afin de réduire l'agitation thermique. Pour cela un dispositif à jet d'azote (Cryojet) est dirigé au niveau du capillaire. Les principales caractéristiques de MSX04SA sont décrites ci-dessous.

La ligne MSX04SA (SLS)

Le diffractomètre sur poudre [10] installé sur la ligne MSX04SA permet l'utilisation de deux systèmes de détection (Figure 3.4).

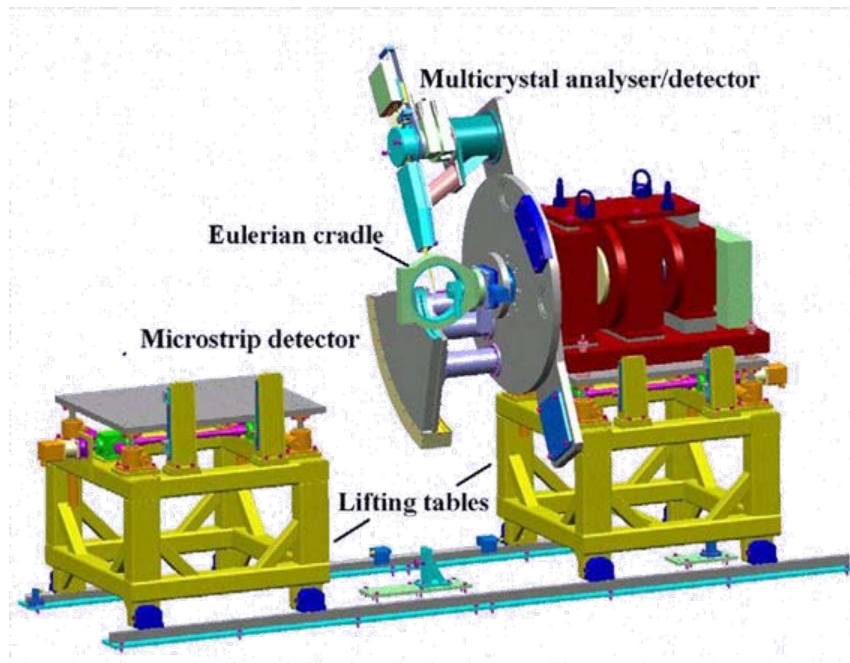


FIGURE 3.4 – Schéma du diffractomètre sur poudre de la ligne MSX04SA au SLS

Pour la très haute résolution (largeur intrinsèque = $0,001^\circ$), le système contient cinq cristaux analyseurs de Si (111). Pour des mesures très rapides mais avec une résolution un peu moins bonne (largeur intrinsèque = $0,004^\circ$), c'est un "microstrip" qui est utilisé [11].

Le microstrip est un détecteur ultra rapide en forme de banane contenant 15 360 semi-conducteurs intégrés et distribués sur une plage angulaire de 60° en 2Θ . Il peut être utilisé par exemple pour mesurer des échantillons qui se dégradent sous le flux intense des photons X ou bien pour l'étude de transitions structurales.

3.2.4 Analyse à la microsonde électronique

La microsonde électronique de Castaing est une méthode d'analyse basée sur l'excitation d'un échantillon par un faisceau d'électrons et l'analyse du spectre de photon X émis lors de la désexcitation des atomes [12, 13]. Cette technique de caractérisation non destructive permet une analyse chimique qualitative et quantitative des éléments chimiques compris entre le bore et l'uranium par comparaison avec des étalons de références (standards). La détection des éléments légers reste cependant difficile car les photons X émis sont de faible énergie et peuvent facilement être absorbés par les autres atomes. De plus, ces éléments ont tendance à se désexciter en émettant des électrons Auger plutôt qu'un photon X.

Les standards utilisés sont des composés binaires ou ternaires de composition connue, et choisie de manière à ce que les effets de matrice et les déplacements chimiques des éléments soient les plus proches possibles de ceux des échantillons.



FIGURE 3.5 – Microsonde électronique Cameca SX100

Les échantillons sont enrobés dans une résine polymérisant à froid, avec des témoins, polis sur une pâte diamantée jusqu'à obtenir une granulométrie de $1\ \mu\text{m}$ (polissage dit "miroir") et métallisés au carbone. Leurs compositions chimiques et leurs homogénéités ont été vérifiées au Service Commun de Microscopies et de Microanalyses (SCMEM) de l'Institut Jean Lamour (J. Ravaux) sur une microsonde électronique de Castaing (Cameca SX100) munie de spectromètres à dispersion de longueur d'onde (WDS : Wavelength Dis-

persive Spectrometers). Ce type de spectromètre permet la dispersion, par diffraction sur un cristal analyseur, des photons X émis qui sont ensuite détectés par un compteur à gaz en régime proportionnel. Les mesures sont corrigées de l'absorption des autres éléments à l'aide d'un programme de correction ZAF (mode de calcul PAP [14]).

Afin d'obtenir une valeur moyenne de la composition chimique et un écart type pour chaque phase présente dans les échantillons, plusieurs points de mesure ont été réalisés.

3.3 Mesures macroscopiques

L'ensemble des mesures permettant de déterminer les propriétés magnétiques macroscopiques des composés a été effectué au service commun de magnétisme de l'Institut Jean Lamour (C. Bellouard, T. Hauet) à l'aide d'un PPMS-9 (Physical Property Measurements System, Quantum design) [15, 16].



FIGURE 3.6 – PPMS-9T (Service Commun de Magnétisme, UHP Nancy)

Le système PPMS-9 permet notamment de réaliser plusieurs types de mesures magnétiques entre 1,9 et 350 K (cryostat à bain d'hélium) sous des champs magnétiques variant entre 0 et 9 Teslas [16]. L'appareil permet également d'effectuer des mesures en courant continu (χ_{DC}) ou alternatif (χ_{AC}).

L'échantillon est introduit soit sous forme de poudre dans un porte échantillon diamagnétique rigide, soit sous la forme d'une pastille dans une gélule diamagnétique fixée à l'extrémité d'une paille également diamagnétique. La mesure se fait par extraction axiale de l'échantillon. Celui-ci est déplacé mécaniquement selon l'axe de la bobine supraconductrice, générant ainsi une variation de flux magnétique (détectée par les bobines coaxiales de mesures) proportionnelle à l'aimantation de l'échantillon.

Les principaux types de mesure utilisés pour l'étude des propriétés magnétiques sont : la mesure isotherme de l'aimantation en fonction du champ appliqué, la mesure de la variation isotherme de l'aimantation à champ constant et la mesure de la susceptibilité en champ alternatif.

3.3.1 Mesure de l'aimantation en fonction du champ

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

Ces mesures permettent de mettre en évidence des comportements magnétiques non observables par des mesures à champ fixe (métamagnétisme, hystérèses magnétiques, ...) et de déterminer les valeurs de l'aimantation à saturation (M_{sat}), de l'aimantation rémanente (M_r) et du champ coercitif (H_c).

3.3.2 Mesures d'aimantation et de susceptibilité continue (DC Susceptibility)

Les courbes de variation thermique de l'aimantation permettent de mettre en évidence les comportements magnétiques macroscopiques (ferromagnétisme, antiferromagnétisme, ...) ainsi que les températures de mise en ordre magnétique et de calculer les moments magnétiques effectifs.

Il existe plusieurs méthodes de mesure de l'aimantation en fonction de la température, les plus fréquemment employées étant :

- les mesures en Zero Field Cooled (ZFC)
- les mesures en Field Cooled (FC)

Lors de mesures en ZFC, l'échantillon est refroidi sous champ magnétique nul jusqu'à la température de mesure la plus basse. La mesure de la variation thermique de l'aimantation est ensuite effectuée sous un champ magnétique appliqué constant de l'ordre de quelques oersteds.

En travaillant en FC, l'échantillon est amené à la température souhaitée sous champ magnétique non nul (quelques centaines d'oersteds). L'évaluation de l'aimantation est ensuite réalisée à partir de la température initiale, soit en descendant en température, il s'agit alors de Field Cooled Cooling (FCC), soit en montant en température : Field Cooled Warming (FCW).

Ces différentes méthodes de caractérisation sont souvent complémentaires et permettent de mettre en évidence certains phénomènes magnétiques tels :

- des comportements de type verre de spin,
- des phénomènes de superparamagnétisme,
- le blocage des parois de domaine.

Enfin, les mesures de l'aimantation en FCC et FCW permettent de révéler la présence ou non d'hystérèse thermique.

3.3.3 Mesures d'aimantation et de susceptibilité alternative (AC Susceptibility)

Le PPMS permet en plus d'effectuer des mesures de susceptibilité alternative χ_{AC} ou susceptibilité dynamique.

Un champ magnétique alternatif H_{AC} ($10 \text{ Hz} \leq \nu \leq 10 \text{ kHz}$) d'une faible amplitude ($2 \text{ mOe} \leq H_{AC} \leq 15 \text{ Oe}$), superposé ou non à un champ continu H produit par la bobine supraconductrice, est appliqué à l'échantillon.

Son aimantation est alors dépendante du temps et le champ magnétique qu'elle génère engendre un courant électrique dans les bobines de détection, et ce sans déplacement de l'échantillon [17].

Dans la limite des très basses fréquences, on se rapproche des mesures en champ statique et l'aimantation de l'échantillon suit alors la courbe $M(H)$ qui serait obtenue au cours d'une expérience en champ continu.

Tant que le champ alternatif est petit, l'aimantation induite peut s'écrire comme $M_{AC} = (dM/dH) H_{AC} \sin(\omega t)$ où ω est la pulsation ($\omega = 2\pi\nu$) et (dM/dH) est la pente de la courbe $M(H)$ en fonction de H (i.e. la susceptibilité).

Si le champ statique est nul, ce qui a été le cas lors des mesures effectuées pendant ce travail, cela correspond à la susceptibilité initiale. Ainsi, de faibles variations de la pente de la courbe $M(H)$ peuvent être détectées.

Aux plus hautes fréquences, des effets dynamiques interviennent et l'aimantation AC s'écarte de la courbe $M(H)$. L'aimantation AC peut être décalée par rapport au champ alternatif. Il est donc possible de définir une composante en phase, ou réelle, χ' et une composante en quadrature de phase, ou imaginaire χ'' telle que $\chi_{AC} = \chi' + i\chi''$ avec $\chi' = \chi_{AC} \cos(\phi)$ et $\chi'' = \chi_{AC} \sin(\phi)$, donc $\chi_{AC} = \sqrt{\chi'^2 + \chi''^2}$, où le déphasage ϕ est donné par $\phi = \arctan(\chi''/\chi')$.

À basse fréquence, lorsque les mesures AC se rapprochent des mesures DC, la partie réelle χ' correspond à la pente de la courbe $M(H)$ alors que la partie imaginaire χ'' reflète les phénomènes dissipatifs au sein de l'échantillon [18]. Ainsi, dans un corps ferromagnétique, le déplacement irréversible des parois de domaine conduit à une susceptibilité imaginaire χ'' non nulle.

Les mesures en champ alternatif sont donc très sensibles aux changements de phase, et sont donc souvent utilisées pour la mesure de températures de transition parfois non détectées lors des mesures en champ continu. La susceptibilité en champ alternatif représente donc un outil de caractérisation puissant pour déterminer la nature de nombreux types de transitions magnétiques [19].

3.3.4 Mesures de chaleur spécifique sous champ

Le PPMS permet également de mesurer la chaleur spécifique d'un matériau à pression constante, définie par :

$$C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right) \quad (3.1)$$

Ces mesures peuvent être réalisées entre 2 et 400 K et lors de l'application d'un champ magnétique (jusqu'à 9 Teslas).

L'échantillon, compacté sous la forme d'une pastille de 3 mm, est fixé à l'aide de graisse à vide (Apiezon N ou H selon la température de mesure) sur un porte échantillon. Celui-ci est relié à un thermomètre et à une plateforme chauffante. La conduction du courant et de la chaleur entre ces composants est assurée par câblage électrique.

Dans un premier temps une mesure témoin sans échantillon est effectuée. La chaleur spécifique de la chambre thermique (puck) et de la fine couche de graisse sera ensuite soustraite de celle obtenue après ajout de l'échantillon lors d'une seconde mesure.

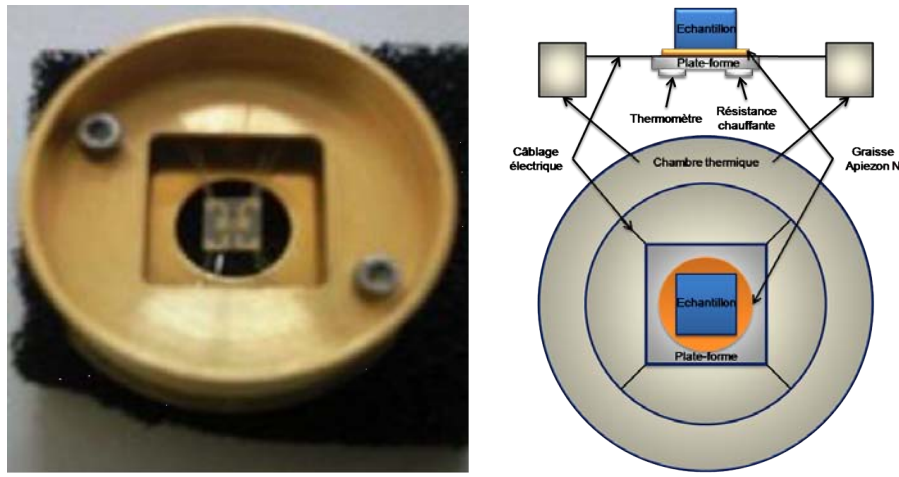


FIGURE 3.7 – Image et schéma de la chambre thermique

Analyse des données

Afin d'extraire les valeurs de chaleur spécifique à partir des données recueillies, le logiciel dispose de deux modèles [20] :

- Le modèle simple :

Ce modèle est employé lors des mesures d'addenda et quand le logiciel ne parvient pas à une solution à partir du modèle double Tau (décrit ci-dessous). La température obéit alors à une équation en fonction du temps t :

$$C_{total} \frac{dT}{dt} = -K_w(T - T_b) + P(t) \quad (3.2)$$

Où C_{total} est la chaleur spécifique totale de l'échantillon et de la plateforme, K_w la conductivité thermique des fils, T_b la température au sein de la chambre thermique et $P(t)$ la puissance appliquée à la plateforme chauffante. $P(t)$ est égale à P_0 durant

la période de chauffe et devient nulle lors du refroidissement. La solution de l'équation est de forme exponentielle et le temps caractéristique est décrit par $\tau = C_{total}/K$.

– Le modèle double Tau :

Quand le contact thermique est optimal, c'est à dire quand il n'y a pas de décalage entre la température de la plateforme et celle de l'échantillon, le logiciel emploie le modèle double Tau. Ce modèle simule alors une variation du flux de chaleur entre l'échantillon et la plateforme. Ce modèle est décrit par les équations suivantes :

$$C_{éch} \frac{dT_p}{dt} = P(t) - K_w [T_p(t) - T_b] + K_g [T_{éch}(t) - T_p(t)] \quad (3.3)$$

$$C_{éch} \frac{dT_{éch}}{dt} = -K_g [T_{éch}(t) - T_p(t)] \quad (3.4)$$

Où C_p est la chaleur spécifique de la plateforme, $C_{éch}$ celle de l'échantillon et K_g la conductivité thermique de la graisse à vide. $T_p(t)$ et $T_{éch}(t)$ étant les températures respectives de la plateforme et de l'échantillon.

Le logiciel compare ensuite par une méthode des moindres carrés la solution des modèles avec les mesures expérimentales, la valeur de chaleur spécifique finale étant obtenue pour la déviation la plus faible.

Calcul de la variation d'entropie magnétique ΔS_M et de la variation de température adiabatique ΔT_{ad}

La variation isotherme d'entropie magnétique ΔS_M a été évaluée de manière indirecte à partir des courbes isothermes $M(H)$ en utilisant la méthode proposée par Pecharsky et Gschneidner [21] selon :

$$\Delta S_M(T_{av})_{\Delta H} = \frac{\delta H}{2\delta T} \left(\delta M_1 + 2 \sum_{k=2}^{x-1} \delta M_k + \delta M_x \right) \quad (3.5)$$

Où T_{av} est la température moyenne ($T_{av} = T_i + T_{i+1}/2$) entre deux isothermes magnétiques $M(H)$ mesurées à T_i et T_{i+1} et séparées par un intervalle de température constant $\delta = T_{i+1} - T_i$; $\Delta H = H_n - H_1$ est la variation de champ magnétique qui s'effectue par pas constant de δH ; n est le nombre de points enregistrés pour chaque isotherme ; enfin $\delta M_k = [M(T_{i+1})_k - M(T_i)_k]$ est la différence entre l'aimantation mesurée au $k^{ème}$ point des isothermes enregistrées à $T_{i=1}$ et T_i .

Un programme fortran mis au point au laboratoire par T. Mazet permet de traiter directement les données magnétiques pour le calcul de ΔS_M .

Il est également possible de calculer la variation d'entropie magnétique ainsi que la variation de température adiabatique à partir de mesures de chaleur spécifique en fonction de la température sous différents champs appliqués [21].

L'entropie totale d'un solide magnétique sous un champ donné peut s'exprimer en fonction de sa chaleur spécifique :

$$S(T) = \int_0^T \frac{C(T)}{T} dT + S_0 \quad (3.6)$$

avec S_0 l'entropie à 0 K.

La mesure de chaleur spécifique $C_p(T)$ sous deux champs H_0 et H_1 (avec $H_0 < H_1$) donne alors accès aux courbes d'entropie en fonction de la température $S(T)$ pour ces deux valeurs de champ. On peut alors déterminer ΔS_M à l'aide de la relation suivante :

$$\Delta S_M(\Delta H, T) = S(H_1, T) - S(H_0, T) \quad (3.7)$$

De la même façon, ΔT_{ad} est obtenue grâce à la relation suivante :

$$\Delta T_{ad}(\Delta H, T) = T(H_1, S) - T(H_0, S) \quad (3.8)$$

Lors de l'intégration des données provenant des mesures de chaleur spécifique, la partie manquante située en dessous de 2 K (c'est-à-dire la partie de la courbe qui n'a pas pu être obtenue expérimentalement) a été estimée en considérant une variation linéaire de C_p jusqu'à 0 K.

Note sur les unités employées :

La température et le champ appliqué sont toujours exprimés en Kelvin et en Tesla. Il en découle naturellement que la variation de température adiabatique ΔT_{ad} est obtenue en Kelvin.

Cependant, on trouve dans la littérature trois unités différentes pour mesurer la variation d'entropie magnétique ΔS_M : le $J.kg^{-1}.K^{-1}$, le $J.mol^{-1}.K^{-1}$ auxquels sera pré-

féré le $mJ.cm^{-3}.K^{-1}$ jugé plus adapté aux problématiques d'une application pratique où la contrainte principale est le volume dans lequel le champ magnétique maximal est applicable [22]. La RCP, q ainsi que la MRC présentées plus haut s'expriment alors en $mJ.cm^{-3}$.

3.4 Diffraction des neutrons sur poudre et structure magnétique

3.4.1 Généralités

Le neutron est une particule électriquement neutre de spin 1/2 et porteuse d'un moment magnétique de $1,913 \mu_N$. Sa neutralité lui confère un fort pouvoir pénétrant et la longueur d'onde pour des neutrons thermiques ($\lambda \approx 2 \text{ \AA}$) est de l'ordre des distances interatomiques dans un cristal.

La diffraction des neutrons est donc un outil adapté à la détermination des structures nucléaires et magnétiques d'un matériau [23–25].

Le rayonnement neutronique a la particularité de présenter à la fois une interaction avec la matière comparable à celle des rayons X (appelée diffraction nucléaire dans le cas des neutrons) mais aussi des interactions qui lui sont propres (interaction entre le spin du neutron et le champ magnétique dipolaire créé par les électrons non appariés (appelée diffusion magnétique)).

Ces deux contributions, caractérisées par des amplitudes de diffusion du même ordre de grandeur, s'ajoutent simplement en intensité lorsque les neutrons incidents sont non polarisés.

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

Le facteur de structure nucléaire s'écrit :

$$F_N(\vec{q}) = \sum_i b_i \exp(\vec{q} \cdot \vec{r}_i) \exp[-W_i(\vec{q})] \quad (3.9)$$

Où $\vec{q}$ est le vecteur de diffusion et $\exp[-W_i(\vec{q})]$ correspond au facteur de Debye-Waller qui rend compte de l'agitation thermique (dans le cas de système isotrope : $W_i = [-B_i \sin^2(\theta)/\lambda^2]$).

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

$$\vec{F}_M(\vec{q}) = \frac{r_0\gamma}{2} \sum_j f_j(\vec{q}) \vec{m}_{j\perp}(\vec{q}) \exp(\vec{q} \cdot \vec{r}_j) \exp[-W_j(\vec{q})] \quad (3.10)$$

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

3.4.2 Mesures

L'enregistrement des spectres de diffractions neutroniques a été réalisé à l'Institut Laue-Langevin (ILL) de Grenoble avec l'aide de O. Isnard sur l'appareil multicompteur D1B [26]. Le dispositif présenté en figures 3.8 et 3.9 est équipé d'un monochromateur au germanium ($\lambda = 1,28 \text{ \AA}$) ou au graphite ($\lambda = 2,52 \text{ \AA}$) et fournit assez rapidement des diffractogrammes bien résolus. Lors des mesures les plus récentes, le diffractomètre a été équipé d'un détecteur à ^3He contenant 400 cellules réparties sur un domaine angulaire de 80° en 2θ .

Un cryostat "orange" à hélium pompé permet des enregistrements entre 1,5 et 300 K.

L'appareil peut également être équipé d'une cellule haute pression permettant de faire des mesures jusqu'à 10 kbars. Il peut également être équipé d'un électroaimant capable de fournir des champs allant jusqu'à 1,5 T.

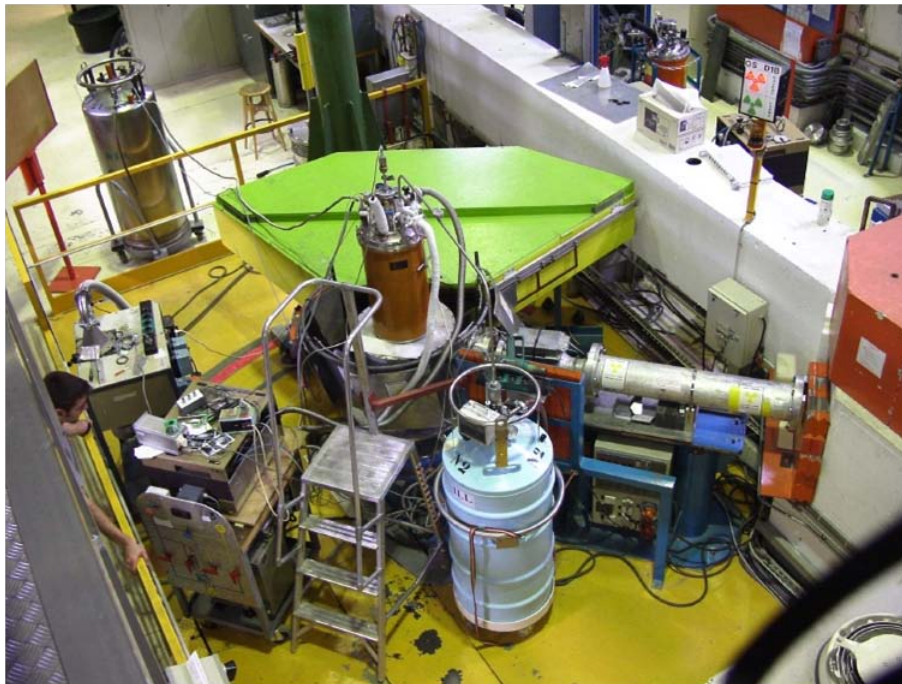


FIGURE 3.8 – Spectromètre à deux axes D1B

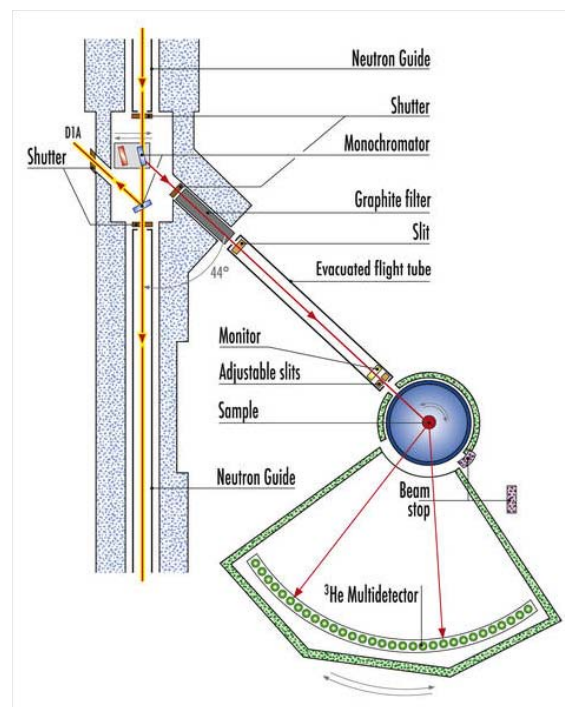


FIGURE 3.9 – Schéma descriptif de D1B

3.5 Traitement des données obtenues par diffraction des rayons X et des neutrons

Les structures ont été affinées par ajustement du profil total (méthode Rietveld [27], exposé brièvement ci-dessous) à l'aide du programme FULLPROF [28].

La méthode Rietveld consiste à minimiser la différence entre les intensités observées et les intensités calculées, par la méthode des moindres carrés.

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

$$y_{calc,i} = y_{bf,i} + S \sum_{k=k_1}^{k_2} L m_k |F_k|^2 P(2\theta_i - 2\theta_k) \quad (3.11)$$

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

$$G(2\theta_i - 2\theta_k) = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{H_k \sqrt{\pi}} \exp \left[-4 \ln 2 \left(\frac{2\theta_i - 2\theta_k}{H_k} \right)^2 \right] \quad (3.12)$$

- H_k correspond à la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction, dont la dépendance angulaire est donnée par la formule de Caglioti, Paoletti et Ricci :

$$H_k^2 = U \tan^2(\theta_k) + V \tan(\theta_k) + W \quad (3.13)$$

où U , V et W sont des paramètres affinales.

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

$$M = \sum w_i (y_{obs,i} - y_{calc,i})^2 \quad (3.14)$$

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

La minimisation de cette fonction permet d'affiner différents paramètres :

- les paramètres de profil (positions des pics, paramètres de maille, largeur à mi-hauteur, asymétrie, orientation préférentielle),
- les paramètres atomiques (facteur d'échelle, coordonnées atomiques, taux d'occupation des sites, agitation thermique).

La qualité des ajustements est contrôlée par différents résidus qui ont été utilisés au cours de ce travail :

- Le résidu de profil pondéré :

$$R_{wp} = 100 \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{obs,i} - y_{calc,i})^2}{\sum_i w_i y_{obs,i}^2}} \quad (3.15)$$

- Le résidu de Bragg (sur les intensités intégrées) :

$$R_{Bragg} = 100 \frac{\sum_i |I_{obs,i} - I_{calc,i}|}{\sum_i |I_{obs,i}|} \quad (3.16)$$

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

- Le résidu lié aux fluctuations statistiques en l'absence d'erreurs systématiques :

$$R_e = 100 \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_i w_i y_{obs,i}^2}} \quad (3.17)$$

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

3.6 Spectrométrie Mössbauer

L'effet Mössbauer repose sur l'absorption ou l'émission résonnante sans recul de photons γ entre états de spins nucléaires (I) fondamentaux et excités d'un atome source et d'un atome sonde. Cet effet existe pour les noyaux liés à un réseau solide.

La spectroscopie permet de caractériser le degré d'oxydation de l'atome sonde, la distribution de charge autour de cet atome (forme de noyau) et l'existence ou non d'un ordre magnétique.

C'est une technique de caractérisation locale et non destructive, qui permet l'observation de phénomènes très fins grâce à un grand pouvoir de séparation énergétique et qui présente une sélectivité chimique totale. Elle nécessite cependant l'utilisation de rayons γ , et ne fonctionne que dans les solides contenant certains isotopes de certains éléments.

Les principaux isotopes utilisés en laboratoire sont ^{57}Fe et ^{119}Sn , avec des énergies de transition E_0 valant respectivement de 14,41 keV et 23,88 keV.

Dans la matière, les atomes sont soumis à des champs électriques et magnétiques créés par leur environnement. Ces champs ont une action perturbatrice sur les niveaux nucléaires (plusieurs ordres de grandeur inférieurs à la différence d'énergie entre deux niveaux énergétiques nucléaires). Ces perturbations conduisent à une levée de dégénérescence et/ou une translation des niveaux d'énergie nucléaires et sont appelées interactions nucléaires hyperfines [29, 30].

3.6.1 Les interactions hyperfines

Le couplage d'une grandeur nucléaire et d'une grandeur électronique se trouve à l'origine de chaque interaction hyperfine. Le traitement des différentes interactions est effectué de manière détaillée dans divers ouvrages [29–31].

Le déplacement isomérique (δ) ou effet de taille

En raison de la variation du volume nucléaire lorsque le noyau effectue une transition d'un état excité (m) à l'état fondamental (f), l'énergie d'interaction entre la distribution de charge nucléaire (Z_e) supposé sphérique (de rayon nucléaire effectif moyen R) et la densité de charge électronique ($\rho_e = -e|\Psi(0)|^2$) contenue dans le volume nucléaire, varie d'une quantité :

$$\Delta E = \frac{Ze^2}{5\epsilon_0} |\Psi(0)|^2 \frac{\Delta R}{R} R^2 \quad (3.18)$$

avec $\Delta R = R_m - R_f$.

Dans une expérience de spectrométrie Mössbauer, la source (s) et l'absorbeur (a) ont généralement une densité de charge électronique de noyau différente. Le déplacement isomérique est une mesure de cette différence :

$$\delta = \frac{Ze^2}{5\epsilon_0} \left(|\Psi(0)|_a^2 - |\Psi(0)|_s^2 \right) \frac{\Delta R}{R} R^2 \quad (3.19)$$

Pour l'isotope ^{57}Fe , ΔR est négatif alors que pour ^{119}Sn , ΔR est positif. Le déplacement isomérique fournit des informations sur l'état de valence de l'atome sonde.

La différence d'énergie du photon émis est compensée par effet Doppler en déplaçant la source à une vitesse v (quelque mm.s^{-1}).

$$E_\gamma = E_0^{\text{source}} \pm \frac{E_0^{\text{source}} |v|}{c} \quad (3.20)$$

L'interaction quadripolaire (Eq) ou effet de forme

Le terme quadripolaire électrique traduit l'interaction entre le gradient de champ électrique au noyau ($\nabla_i \vec{E}_j = -(\partial^2 V / \partial x_i \partial x_j) = -V_{i,j}$, V étant le potentiel électrostatique au noyau) résultant d'une distribution de charge électronique non sphérique et le moment quadripolaire électrique nucléaire (eQ) qui caractérise l'asphéricité de la distribution de charge du noyau et dépend de son état.

Il est toujours possible de définir un système d'axes principaux pour lequel le tenseur gradient de champ électrique (GCE) est diagonal et, puisque dans une approche non relativiste seuls les électrons s de symétrie sphérique sont présents au noyau, les électrons des orbitales qui interviennent dans le calcul ($p, d, \dots$) ont une probabilité de présence nulle à l'origine et, en $r = 0$, obéissent à l'équation de Laplace :

$$V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0 \quad (3.21)$$

Il est alors nécessaire de définir seulement deux paramètres pour décrire complètement le tenseur gradient de champ électrique dans son système d'axes principaux : V_{zz} tel que $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$ et le paramètre d'asymétrie η ($\eta \in [0; 1]$) défini par :

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (3.22)$$

On peut montrer que l'Hamiltonien d'interaction s'écrit :

$$\hat{H} = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[3\hat{I}_z^2 - I(I+1) + \frac{\eta}{2} (\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2) \right] \quad (3.23)$$

Pour $I > 1/2$, l'interaction quadripolaire conduit à une levée partielle de dégénérescence avec mélange des états $|I, I_z\rangle$ et $|I, I_z \pm 2\rangle$.

Pour $I > 3/2$ et dans le cas général d'une symétrie non axiale ($\eta \neq 0$), les niveaux d'énergie sont donnés par :

$$E_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[3m_i^2 - I(I+1) \right] \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.24)$$

En considérant des transitions de type $I_f = 1/2 \rightarrow I_m = 3/2$, comme pour les isotopes ^{57}Fe ($eQ > 0$) et ^{119}Sn ($eQ > 0$), l'action du gradient de champ électrique conduit à deux niveaux d'énergie séparés d'une quantité ΔE_Q (Figure 3.10) appelée séparation quadripolaire :

$$\Delta E_Q = \frac{eQV_{zz}}{2} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.25)$$

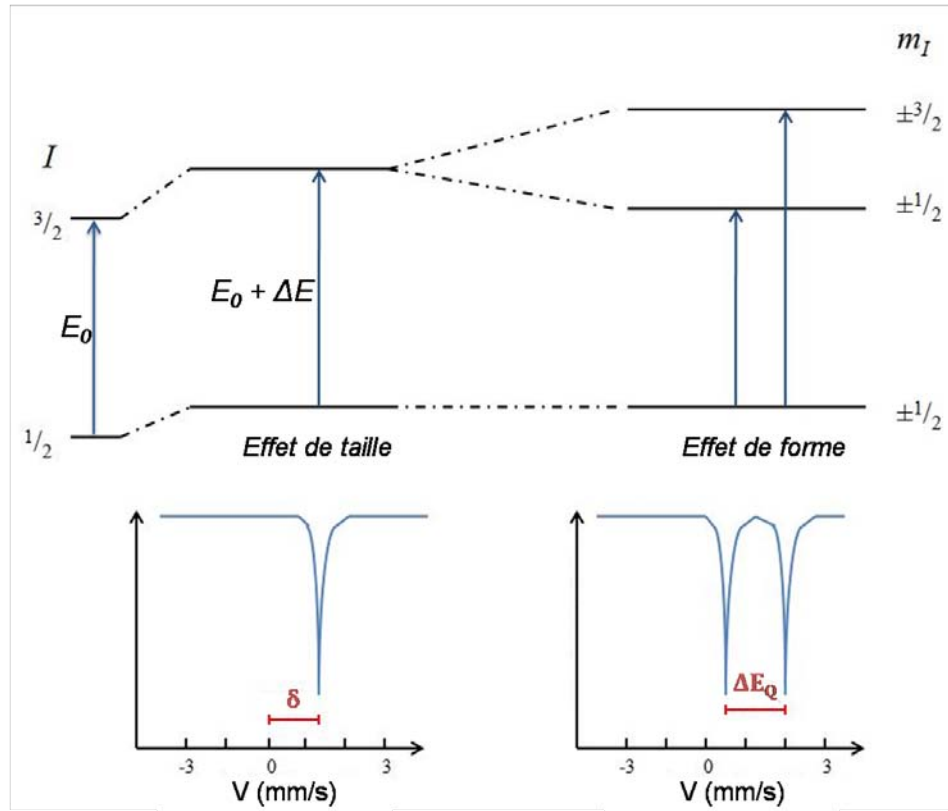


FIGURE 3.10 – Interactions électriques monopolaire et quadripolaire

Dans le cas d'un composé ordonné magnétiquement en dessous d'une certaine température, c'est cette séparation que l'on détermine en valeur absolue dans le domaine paramagnétique (Δ_p), c'est à dire en l'absence d'interactions magnétiques.

Le gradient de champ électrique reflète l'anisotropie (la symétrie) de la distribution de charge entourant l'atome sonde. Ce sont les propres électrons de l'atome sonde qui contribuent majoritairement au gradient de champ électrique [32].

Les interactions magnétiques hyperfines (effet Zeeman nucléaire)

Les noyaux de nombre quantique de spin I non nul possèdent un moment magnétique $\vec{\mu}$ qui interagit avec le champ magnétique créé au noyau (champ hyperfin $\vec{H}$) par les électrons de l'environnement. L'Hamiltonien d'interaction s'écrit :

$$\hat{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} \quad (3.26)$$

La direction de champ hyperfin détermine l'axe de quantification, choisi comme étant l'axe O_z .

Les valeurs propres de l'Hamiltonien sont :

$$E_m = -g_I \mu_N H m_I \quad (3.27)$$

où g_I est le rapport gyromagnétique nucléaire et μ_N le magnéton nucléaire.

La levée de dégénérescence est totale : l'effet Zeeman nucléaire conduit à $(2I + 1)$ états $|I, I_z\rangle$ également espacés et non dégénérés (Figure 3.11).

Dans le cas de ^{57}Fe (et de ^{119}Sn), les transitions autorisées par les règles de sélection ($\Delta m_i = 0, \pm 1$) sont au nombre de six ce qui explique le sextuplet caractéristique de la spectrométrie Mössbauer du fer (et de l'étain lorsque celui-ci est soumis à des champs hyperfins suffisamment importants).

Il existe trois types d'interaction magnétique électron-noyau :

- l'interaction entre le moment magnétique nucléaire et le champ magnétique créé au niveau du noyau par la rotation des charges électroniques,

- l'interaction de type dipôle-dipôle entre les moments magnétiques du noyau et les électrons extérieurs au noyau,
- l'interaction entre le champ magnétique créé par la densité de spin non nulle des électrons présents au noyau (exclusivement de symétrie s dans une approche non relativiste) et le champ magnétique existant à l'intérieur du noyau, c'est le terme de contact de Fermi.

Dans le cas du fer et de l'étain, les deux premiers termes sont en général d'un à deux ordres de grandeurs inférieurs au troisième.

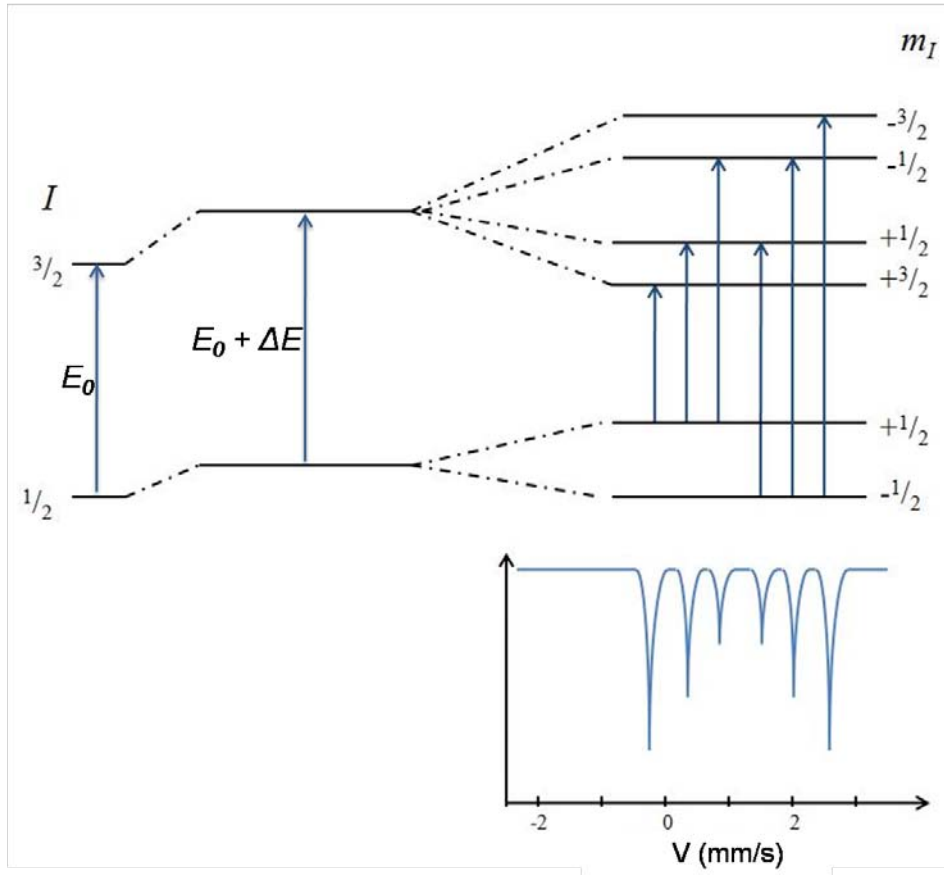


FIGURE 3.11 – Interactions monopolaire et magnétique

Interactions quadripolaires et magnétiques combinées

En raison du caractère directionnel de l'interaction quadripolaire et des interactions magnétiques, leur présence simultanée nécessite un traitement complexe. Dans le système d'axe du tenseur GCE diagonalisé, l'Hamiltonien s'écrit [33] :

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[3\hat{I}_z^2 - I(I+1) + \frac{\eta}{2} (\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2) \right] \\ &- g_I \mu_N H \left[\frac{1}{2} (\hat{I}_+ + \hat{I}_-) \cos \Phi \sin \theta - \frac{i}{2} (\hat{I}_+ - \hat{I}_-) \sin \Phi \sin \theta + \hat{I}_z \cos \theta \right] \quad (3.28)\end{aligned}$$

θ et Φ sont respectivement les angles polaire et azimutal (Figure 3.12) qui définissent la direction du champ hyperfin dans le système d'axes principaux du tenseur GCE et H est le champ hyperfin au noyau supposé isotrope (en présence de champs anisotropes, il est nécessaire d'utiliser un tenseur champ hyperfin).

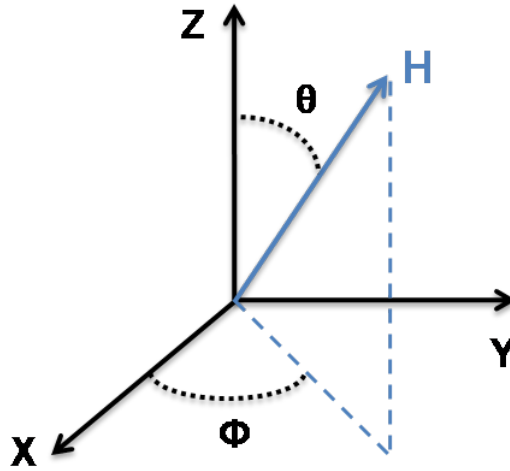


FIGURE 3.12 – Orientation du champ hyperfin par rapport aux axes du tenseur CGE diagonalisé

Dans le cas de transitions du type $I_f = 1/2 \rightarrow I_m = 3/2$, deux cas sont à considérer :

- Lorsque l'interaction magnétique est dominante par rapport à l'interaction quadripolaire, les positions des six raies d'un spectre sont données par :

$$v_i = \alpha_i H + \beta_i \epsilon + \delta \quad (3.29)$$

où $i = 1, \dots, 6$.

Les α_i sont caractéristiques de l'isotope étudié et $\beta_1 = \beta_6 = 1$, $\beta_j = -1$ avec $j = 2, \dots, 5$.

Au premier ordre de perturbation, les niveaux d'énergie sont décalés (positivement ou négativement) d'une même quantité par rapport à ceux issus de la seule interaction magnétique (Figure 3.13) :

$$\epsilon = \frac{eQV_{zz}}{4} \left(\frac{3 \cos^2(\theta) - 1 + \eta \sin^2(\theta) \cos(2\Phi)}{2} \right) \quad (3.30)$$

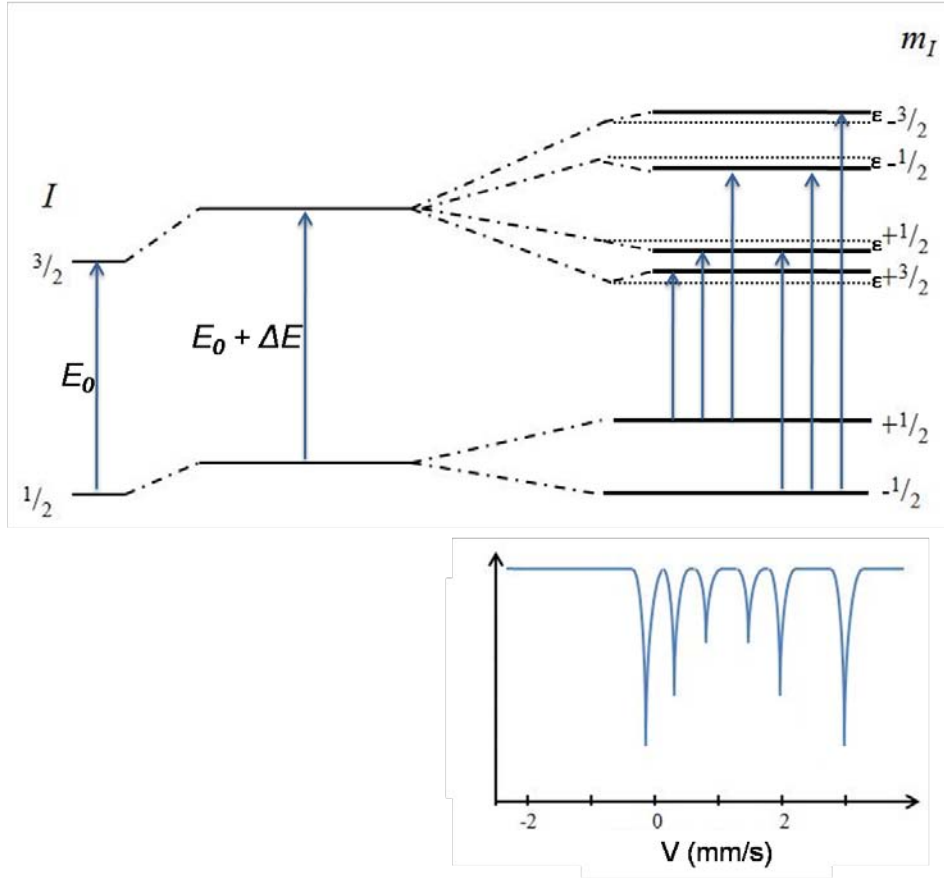


FIGURE 3.13 – Interactions quadripolaire et magnétique combinées

- Dans le cas d'interactions magnétiques et quadripolaires de même ordre, Häggström [33] a donné une méthode de calcul des niveaux d'énergie qui permet de déduire les positions des huit raies du spectre Mössbauer et d'en calculer les intensités à partir des valeurs propres de l'Hamiltonien.

3.6.2 Dépouillement des spectres Mössbauer

Les spectres ont été ajustés avec l'aide de programmes mis au point par G. Le Caër.

Dans le premier cas discuté ci-dessus ($g_{3/2}\mu_N H \gg (eQV_{zz}/2)$), les spectres Mössbauer sont ajustés par un programme fondé sur la minimisation de la somme des carrés des écarts entre un ensemble de profils théoriques supposés lorentziens et le spectre expérimental.

Dans le second cas, les paramètres (H , eQV_{zz} , δ , θ , Φ et η pour chaque site) sont obtenus à l'aide d'un programme de calcul qui utilise la méthode de Häggström [34].

Lors des ajustements, les effets de texture, d'épaisseur ou la possible anisotropie du facteur de Lamb ont été ignorés.

3.6.3 Détails expérimentaux

Les spectres en transmission ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre ORTEC (EG et G) à accélération constante. Un cryostat à bain d'hélium permet des enregistrements de 300 à 4,2 K.



FIGURE 3.14 – Spectromètre Mössbauer

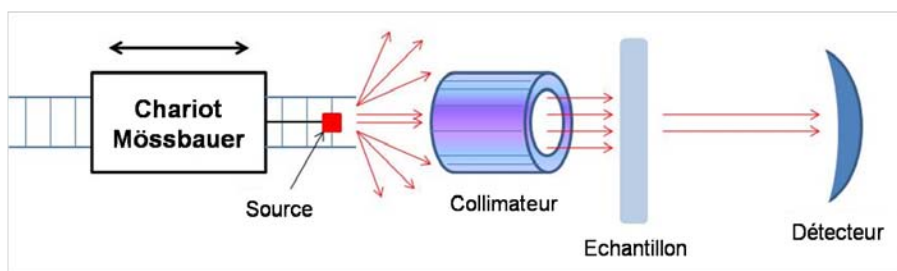


FIGURE 3.15 – Schéma descriptif de l'appareillage Mössbauer

L'échelle de vitesse a été calibrée à l'aide d'une source de $^{57}\text{CoRh}$ (25 mCi).

Les déplacements isomériques sont donnés par rapport à $^{119}\text{BaSnO}_3$ à la température ambiante pour les spectres au ^{119}Sn .

Une feuille de palladium d'une épaisseur de 0,5 mm est utilisée afin de stopper les rayons X émis par l'étain.

Bibliographie

- [1] C. Lefevre, Ph.D. thesis, Université de Nancy, 2004.
- [2] K. Yvon, W. Jeitschko, and E. Parthé, *Journal of Applied Crystallography* **10**, 73 (1977).
- [3] M. Evain, *U-FIT : A cell parameter refinement program*, Institut des Matériaux de Nantes, 1992.
- [4] <http://www.panalytical.com>.
- [5] <http://www.bruker-axs.com>.
- [6] G. M. Sheldrick, *SHELX : Program for crystal structure determination*, University of Cambridge, 1976.
- [7] A. N. Fitch, *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology* **109**, 133 (2009).
- [8] B. Patterson *et al.*, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms* **238**, 224 (2005).
- [9] B. Patterson *et al.*, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* **540**, 42 (2005).
- [10] F. Gozzo *et al.*, *Journal of Alloys and Compounds* **362**, 206 (2004).
- [11] B. Schmitt *et al.*, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* **501**, 267 (2003).
- [12] R. Castaing and A. Guinier, *Analytical Chemistry* **25**, 724 (1953).
- [13] R. Castaing, *Advances in Electronics and Electron Physics* **13**, 317 (1960).
- [14] J. Pouchou and F. Pichoir, *La Recherche Aérospatiale* **5**, 349 (1984).
- [15] <http://www.qdusa.com/products/ppms.html>.
- [16] Q. Design, *Physical Property Measurement System : Hardware Manual*, San Diego, USA, 1999.
- [17] D. Martien, *Introduction to : AC Susceptibility*, San Diego, USA, 2000.
- [18] J. Mydosh, *Spin glasses : An experimental introduction* (Taylor & Francis, London, 1993).

- [19] E. M. Levin, V. K. Pecharsky, and K. A. Gschneidner, *Journal of Applied Physics* **90**, 6255 (2001).
- [20] Q. Design, *PPMS Heat Capacity Option User's Manual*, San Diego, USA, 1999.
- [21] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner Jr., *Journal of Applied Physics* **86**, 565 (1999).
- [22] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner Jr., *Journal of Applied Physics* **90**, 4614 (2001).
- [23] G. Squires, *Introduction to the theory of thermal neutron scattering* (University Press, Cambridge, 1978).
- [24] D. L. Price and K. Sköld, *Methods of Experimental Physics : Neutron scattering (Part A)* (Academic Press, Orlando, 1987).
- [25] J. Rossat-Mignod, *Methods of Experimental Physics : Neutron scattering (Part C)* (Academic Press, Orlando, 1987).
- [26] [http ://www.ill.eu](http://www.ill.eu).
- [27] H. M. Rietveld, *Journal of Applied Crystallography* **2**, 65 (1969).
- [28] J. Rodriguez-Carvajal, *An Introduction to the Program FULLPROF 2000* (CEA, Saclay, 2001).
- [29] T. C. Gibb, *Principles of Mössbauer spectroscopy* (Chapman and Hall, London and New York, 1976).
- [30] C. Janot, *L'effet Mössbauer et ses applications* (Masson, Paris, 1972).
- [31] C. Cohen-Tanoudji, B. Diu, and F. Laloë, *Mécanique Quantique II* (Herman, Paris, 1996).
- [32] P. Blaha, P. Sorantin, C. Ambrosch, and K. Schwarz, *Hyperfine Interactions* **51**, 917 (1989).
- [33] L. Häggström, *Rapport U.U.I.P-851*, 1974.
- [34] G. L. Caër, J. Dubois, L. Häggström, and T. Ericsson, *Nuclear Instruments and Methods* **157**, 187 (1978).

Chapitre 4

Étude des propriétés structurales, magnétiques et magnétocaloriques de Mn_3Sn_2

4.1 Synthèse et diffraction des rayons X

De nombreux essais ont été effectués afin d'améliorer le protocole expérimental de synthèse de Mn_3Sn_2 avant d'aboutir à celui décrit dans le chapitre précédent (3.1.2, page 74).

Malgré ces efforts, on relève la présence systématique de l'impureté MnSn_2 ($T_N = 330$ K [1]) qui peut atteindre jusqu'à 10 % de la masse de l'échantillon. Le nombre de cycles broyage-recuit permet de diminuer cette proportion mais jamais de s'affranchir de la présence de l'impureté.

D'autre part, la microsonde révèle également la présence de la phase MnO . Même si cette phase est plus difficilement détectée lors des mesures de diffraction des rayons X, elle apparaît systématiquement sur les spectres neutrons, plus particulièrement en dessous de sa température de mise en ordre antiferromagnétique ($T_N = 120$ K [2]).

L'ensemble des résultats présentés ci-après a été obtenu à partir de l'échantillon le plus "propre" qui contient les impuretés MnSn_2 et MnO à hauteur de respectivement 2 et 1 % de sa masse totale.

Le diffractogramme présenté en figure 4.1, mène, après affinement par méthode Rietveld (3.5 page 90), aux paramètres cristallins récapitulés dans le tableau 4.1.

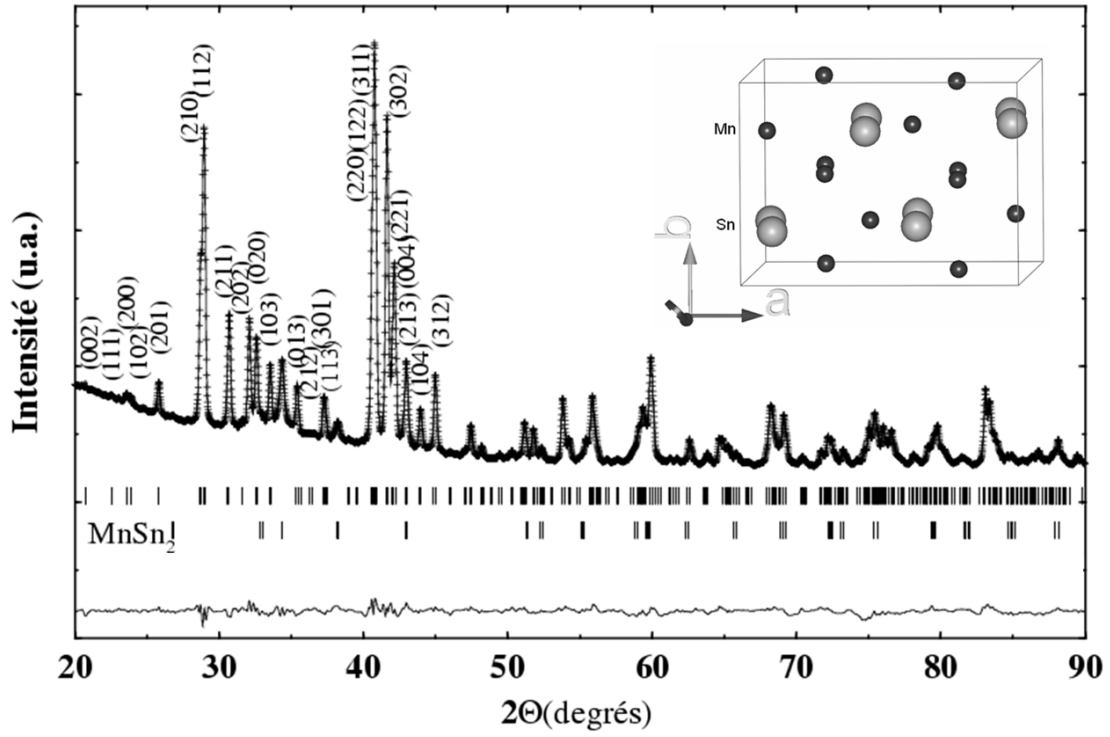


FIGURE 4.1 – Diffractogramme X (Cu $K\alpha$) de Mn_3Sn_2

Atome	Position	m_j	x	y	z	B ($\text{\AA}^2$)
Mn₁	8d	1	0,2244(3)	0,0019(7)	0,1208(6)	1,16(5)
Mn₂	4c	0,5	0,9132(5)	0,25	0,1219(6)	1,02(7)
Sn₁	4c	0,5	0,6015(2)	0,25	0,6429(3)	1,40(5)
Sn₂	4c	0,5	0,5585(2)	0,25	0,0909(2)	1,26(5)
$Pnma$; $a = 7,553(1)$ $\text{\AA}$; $b = 5,502(1)$ $\text{\AA}$; $c = 8,582(1)$ $\text{\AA}$						
$R_b = 8,2$ % ; $R_p = 12,6$ % ; $R_{wp} = 8,89$ % ; $R_e = 7,78$ %						

TABLE 4.1 – Résultats de l'affinement du diffractogramme X de Mn_3Sn_2

Ces résultats sont similaires à ceux publiés par Stange et al. [3] (Tableau 2.2 page 62).

4.2 Mesures de chaleur spécifique

Les mesures de chaleur spécifique permettent d'accéder à la fois aux valeurs de ΔS_M mais également à celles de ΔT_{ad} . Ces mesures ont permis de compléter la caractérisation des propriétés magnétocaloriques de Mn_3Sn_2 .

Elles ont été réalisées à l'aide du calorimètre de l'appareillage PPMS (3.3.4 page 83). Les performances et la fiabilité du dispositif ont été discutées par Laschley et al. [4].

La dépendance thermique de la chaleur spécifique (de 2 à 300 K) sous des champs appliqués de 0, 2, 3, 5 et 7 T a été mesurée sur une pastille de Mn_3Sn_2 d'un diamètre de 3 mm et d'une masse de 21,1 mg. Les courbes obtenues sont présentées sur la figure 4.2.

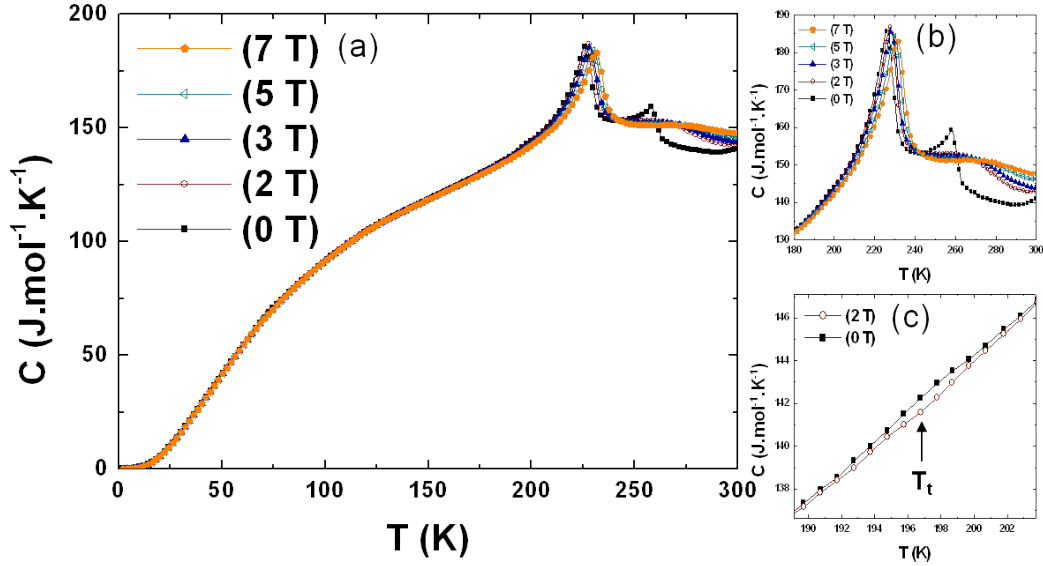


FIGURE 4.2 – (a) Évolution thermique de la chaleur spécifique de Mn_3Sn_2 entre 2 et 300 K sous différents champs magnétiques. (b) Zoom sur un domaine de température restreint incluant T_{C1} et T_{C2} . (c) Zoom sur la zone de température environnante à T_t pour $H = 0$ et 2 T

Deux pics sont observés au niveau des températures de transition T_{C1} (262 K) et T_{C2} (227 K) en accord avec les températures obtenues à partir des mesures d'aimantation en fonction de la température (2.4 page 66).

Pour un champ nul, le pic à T_{C1} présente une allure en λ . Ce pic se décale vers les hautes températures et s'étale quand le champ appliqué augmente, ce qui est caractéristique d'une transition du second ordre de l'état paramagnétique vers un état ferromagnétique [5].

À T_{C2} , en champ nul, la courbe présente également une anomalie de type λ caractéristique d'une transition de second ordre en accord avec l'absence d'hystérèses thermique et magnétique observée lors des mesures magnétiques (2.3.2 page 63). Le pic observé est sensiblement plus large (sa largeur à mi-hauteur vaut environ 11 K), et il se décale également vers les hautes températures quand le champ augmente confirmant la nature ferromagnétique de la transition.

Cependant le pic ne s'étale pas et garde son allure en λ , le maintien de cette anomalie lorsque le champ appliqué croît n'est pas caractéristique d'une transition de second ordre "classique".

À la température $T_t \approx 197$ K, une anomalie n'est visible qu'en l'absence de champ appliqué et n'est plus détectée pour un champ magnétique supérieur à 2 T (Figure 4.2(c)).

Cette anomalie peut avoir pour cause une faible contribution antiferromagnétique qui perdure pour des champs inférieurs à 0,5 T (Insert figure 2.12). Un comportement similaire a pu être observé pour le composé $\text{Pr}_5\text{Ni}_{1,9}\text{Si}_3$ [6].

Ce phénomène pourrait également être dû à une réorientation de spin comme c'est le cas pour le gadolinium ($T_{SR} = 227$ K) [5].

4.2.1 Température de Debye et densité d'états au niveau de Fermi

Si l'on ne tient pas compte de la contribution nucléaire, la chaleur spécifique d'un solide métallique peut être écrite comme :

$$C = C_e + C_r + C_M \quad (4.1)$$

Où C_e , C_r et C_M représentent respectivement les contributions électroniques, du réseau et magnétiques [5].

La contribution électronique ($C_e = \gamma T$), évolue linéairement avec la température tant que cette dernière est largement inférieure à la température de Fermi ($\approx 10^5$ K).

Pour des températures beaucoup plus faibles que la température de Debye Θ_D , la contribution du réseau est proportionnelle au cube de la température ($C_r = \beta T^3$) [7, 8].

De plus, dans le cas de Mn_3Sn_2 , il est possible de négliger le terme de contribution magnétique à basse température car les transitions magnétiques du composé n'apparaissent qu'au dessus de 200 K.

Dans ces conditions, la chaleur spécifique 4.1 peut s'écrire :

$$C = \gamma T + \beta T^3 \quad (4.2)$$

ou :

$$\frac{C}{T} = \gamma + \beta T^2 \quad (4.3)$$

Par conséquent, à champ nul, le tracé de C/T en fonction de T^2 donne une droite pour les températures les plus basses ($T < 8$ K) comme le montre la figure 4.3.

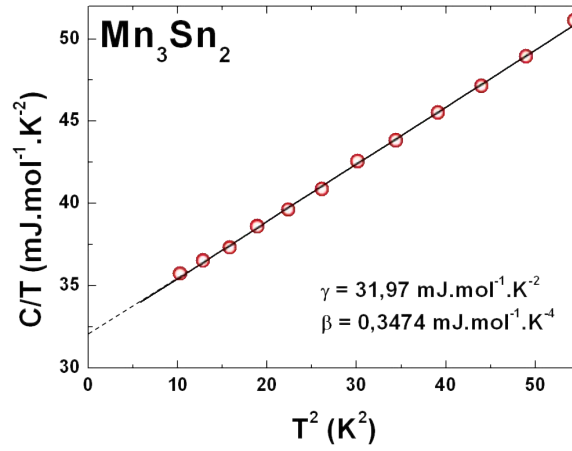


FIGURE 4.3 – Évolution de C/T en fonction de T^2 à basse température

L'ordonnée à l'origine permet d'accéder au coefficient de chaleur spécifique électronique $\gamma = 31,97 \text{ mJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-2}$ tandis que la pente détermine le coefficient de chaleur spécifique du réseau $\beta = 0,3474 \text{ mJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-4}$.

La température de Debye, Θ_D , peut être obtenue à partir de la valeur de β à l'aide de l'équation 4.4 :

$$\beta = \frac{12\pi^4}{5} n R \left(\frac{1}{\Theta_D} \right)^3 \quad (4.4)$$

avec R la constante des gaz parfaits et n le nombre d'atomes par unité formulaire (ici $n = 5$). Dans le cas de Mn_3Sn_2 , la valeur calculée de Θ_D est de 303 K.

Il est également possible de relier la densité d'états au niveau de Fermi au coefficient de chaleur spécifique électronique γ obtenu précédemment en employant l'expression suivante :

$$\gamma = \frac{\pi^2 \mathcal{N}_A k_B^2}{3} (1 + \lambda) N(E_F) \quad (4.5)$$

Où $\mathcal{N}_A$ est le nombre d'Avogadro, k_B la constante de Boltzmann, $N(E_F)$ la densité d'état au niveau de Fermi par unité formulaire pour des électrons n'interagissant pas et λ le coefficient d'augmentation de masse dû aux interactions électron-phonon.

Dans le cas présent, la valeur de γ conduit à $(1 + \lambda)N(E_F) = 13,56 \text{ états.eV}^{-1}$.

4.2.2 Détermination de ΔS_M et ΔT_{ad} à partir de la chaleur spécifique

Les courbes d'entropie en fonction de la température calculées à partir des mesures de chaleur spécifique (3.3.4 page 85) sont présentées sur la figure 4.4.

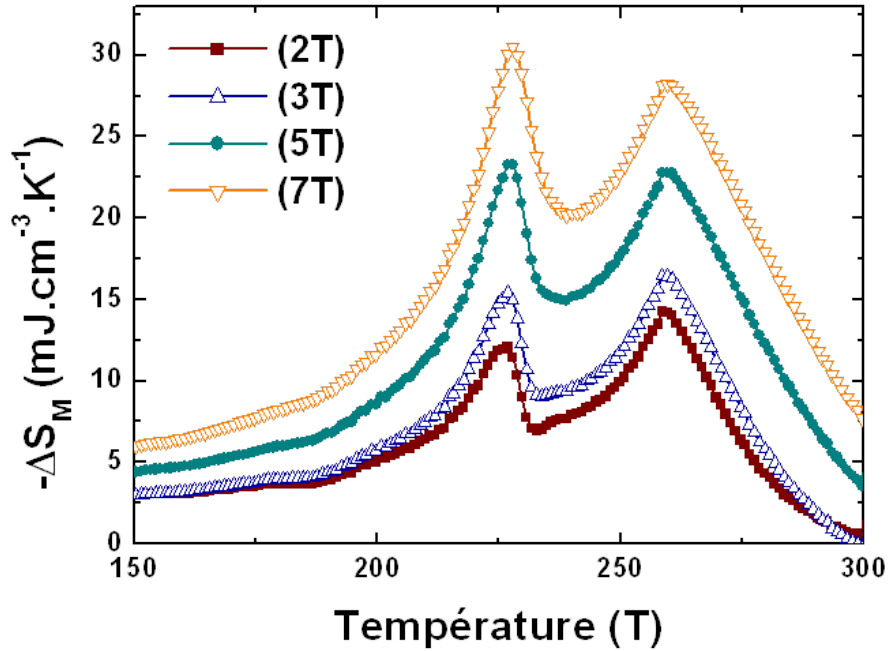


FIGURE 4.4 – Évolution thermique de la variation d'entropie magnétique pour différentes valeurs de $\mu_0\Delta H$ obtenue à partir des mesures de chaleur spécifique

Les courbes sont similaires à celles obtenues à partir des mesures d'aimantation (Figure 2.12 page 67), on retrouve la présence des deux réponses magnétocaloriques avec un premier pic centré sur $T_{C1} = 262$ K et un second centré sur $T_{C2} = 227$ K.

La figure 4.5 permet de comparer les courbes $-\Delta S_M(T)$ obtenues pour une variation du champ de 5 T à partir des mesures magnétiques et de chaleur spécifique.

L'amplitude des pics issus des mesures de chaleurs spécifique vaut $23 \text{ mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$ pour une variation de champ appliqué de 5 T. Les mesures magnétiques donnent, pour la même variation de champ appliqué, une valeur de $27 \text{ mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$ (2.4.1 page 66).

L'écart entre les valeurs de ΔS_M ($\approx 15 \%$) reste compris dans l'erreur relative de $\Delta S_M(T)$ (entre 10 et 30%) estimée pour chacune de ces méthodes de mesure [9, 10].

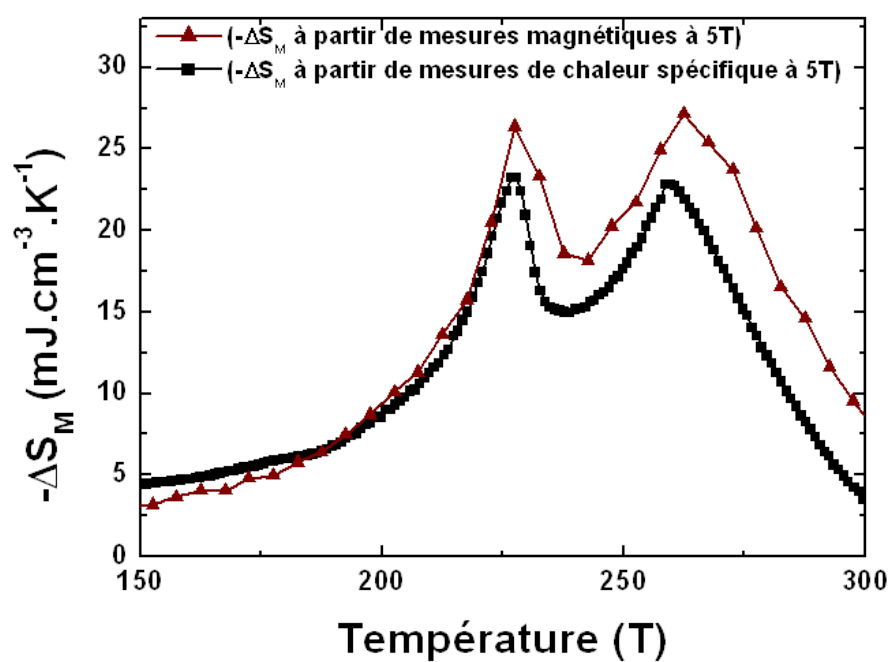


FIGURE 4.5 – Comparaison entre les courbes de variation d'entropie magnétique obtenues à partir des mesures magnétiques et de chaleur spécifique pour une variation de champ appliqué de 5 T

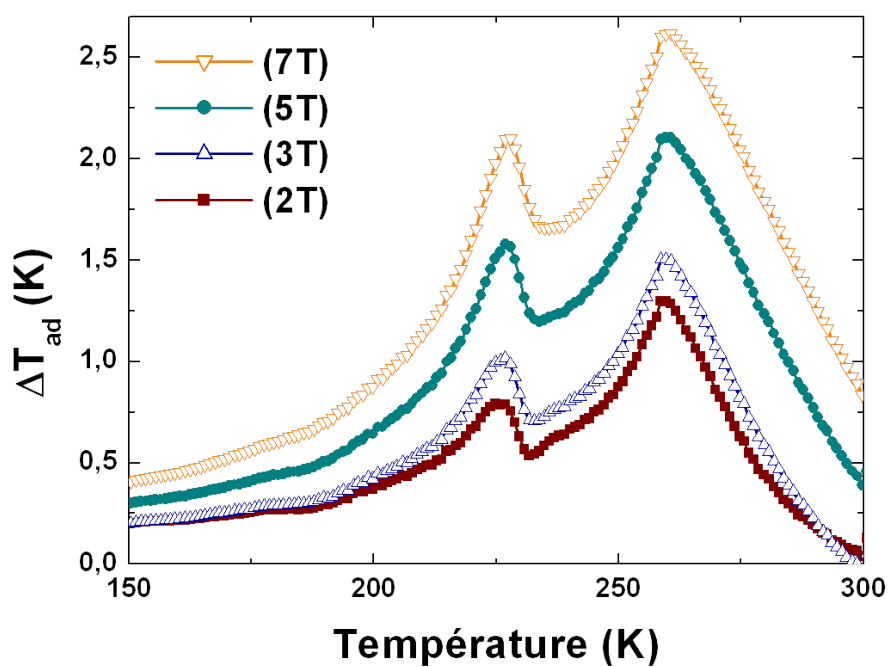


FIGURE 4.6 – Évolution thermique de la variation adiabatique de température ΔT_{ad} pour des variations du champ appliqué allant de 2 à 7 T

L'un des apports supplémentaires des mesures de chaleur spécifique sous différents champs appliqués est de donner accès aux courbes de variation adiabatique de température ΔT_{ad} (Figure 4.6).

Pour une variation du champ appliqué de 5 T, l'amplitude du pic à T_{C1} atteint 2,1 K tandis que celle du pic à T_{C2} vaut 1,6 K.

Leurs amplitudes à T_{C1} et T_{C2} valent respectivement 20 et 15 % de celle du gadolinium ($\Delta T_{ad} \approx 10$ K pour $\Delta H = 5$ T), qui présente une plus faible chaleur spécifique et une température de transition plus élevée [5, 9, 11, 12].

À titre de comparaison, les variations adiabatiques de température des matériaux à effet magnétocalorique géant les plus prometteurs tels que $\text{Gd}_5(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_4$, $\text{MnFeP}_{1-x}\text{As}_x$, $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$, MnAs et leurs dérivés [5, 9, 13–17] sont comprises entre 6 et 18 K ($\Delta H = 5$ T).

La différence entre les deux variations de température ($\Delta T_{ad}(T_{C2}) \approx 75\% \Delta T_{ad}(T_{C1})$), alors que les valeurs de ΔS_M des deux pics sont très proches peut être expliquée à l'aide de relations thermodynamiques [5, 18].

L'expression de la chaleur spécifique (1.7 page 21) montre que la variation adiabatique de température est proportionnelle au terme T/C .

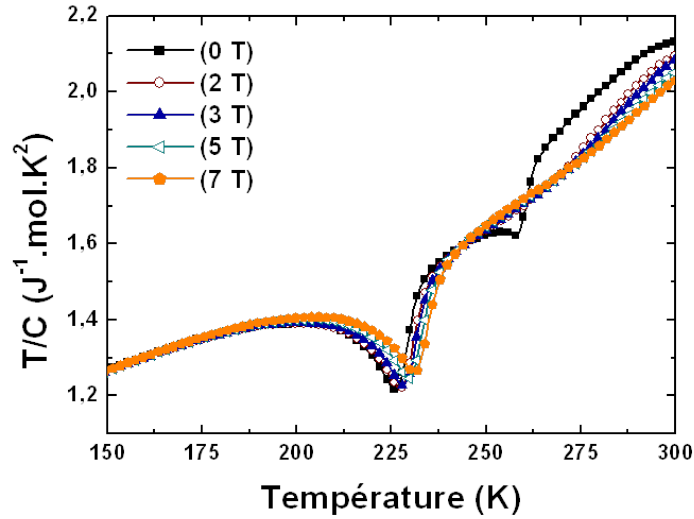


FIGURE 4.7 – Évolution du terme T/C de Mn_3Sn_2 avec la température pour différents champs magnétiques appliqués

La figure 4.7 montre que ce terme T/C augmente avec la température et qu'à la température de transition T_{C1} , le terme T/C est plus grand qu'à T_{C2} .

De la même manière que la RCP a pu être déterminée à partir des courbes de variation d'entropie magnétique, la capacité de réfrigération basée sur la variation de température adiabatique $RCP(T)$ a été estimée (1.2.3 page 22).

Pour une variation du champ de 5 T, la $RCP(T)$ du matériau est d'environ 100 K² pour le pic à T_{C1} et de près de 60 K² pour le pic à T_{C2} .

Ces valeurs atteignent respectivement 12 et 7 % de la $RCP(T)$ du gadolinium (environ 830 K²), la plus haute parmi les matériaux magnéto-réfrigérants à température ambiante.

Bien que les pics des matériaux de premier ordre soient beaucoup plus étroits, (entre 5 et 15 K), leurs $RCP(T)$ restent supérieures à celle de Mn_3Sn_2 : ≈ 315 K² pour $Gd_5Si_2Ge_2$ ($\Delta H = 5$ T), ≈ 315 K² pour $MnAs$ ($\Delta H = 5$ T) et ≈ 21 K² pour $LaFe_{12,7}Si_{1,3}$ ($\Delta H = 1,4$ T) [5].

Cependant l'intérêt de Mn_3Sn_2 réside dans le large domaine de température (de 215 à 285 K ; $\Delta H = 5$ T) pour lequel ΔT_{ad} reste supérieur à 1 K.

4.3 Résolution de la structure magnétique de Mn_3Sn_2

4.3.1 Diffraction des neutrons

Détails expérimentaux

Afin de déterminer avec précision la nature des trois transitions magnétiques de Mn_3Sn_2 (2.3 page 63), nous avons effectué des mesures de diffraction des neutrons sur poudre.

Les mesures de diffraction des neutrons ont été effectuées sur un échantillon de poudre (≈ 4 g) à l'Institut Laue Langevin de Grenoble [19] à l'aide du diffractomètre D1B ($\lambda = 2,52$ Å) (3.4.2 page 88).

Une première mesure a été effectuée à 300 K afin de déterminer avec précision les paramètres de la maille cristalline à température ambiante. Ensuite une série de diffractogrammes, obtenue par pas de 2 K entre 2 et 300 K à l'aide d'un cryostat, a permis de tracer un thermodiffractogramme (Figure 4.9). Des enregistrements pour des temps d'exposition plus longs à des températures choisies ont également été effectués.

L'ensemble des spectres obtenus a ensuite été affiné par la méthode de Rietveld [20] à l'aide du programme FullProff [21].

Le profil des pics de diffraction a été décrit par une fonction de type Pseudo-Voigt. En plus des paramètres relatifs au profil des pics, le facteur d'échelle, le décalage de zéro, les paramètres de maille, les positions atomiques ainsi que les paramètres magnétiques (plus de détails ci-après) ont été affinés.

Diffraction des neutrons à 300 K

Le diffractogramme ainsi que les principales valeurs caractéristiques de la maille cristalline de Mn_3Sn_2 obtenus par diffraction des neutrons à température ambiante sont présentés respectivement sur la figure 4.8 et dans le tableau 4.2.

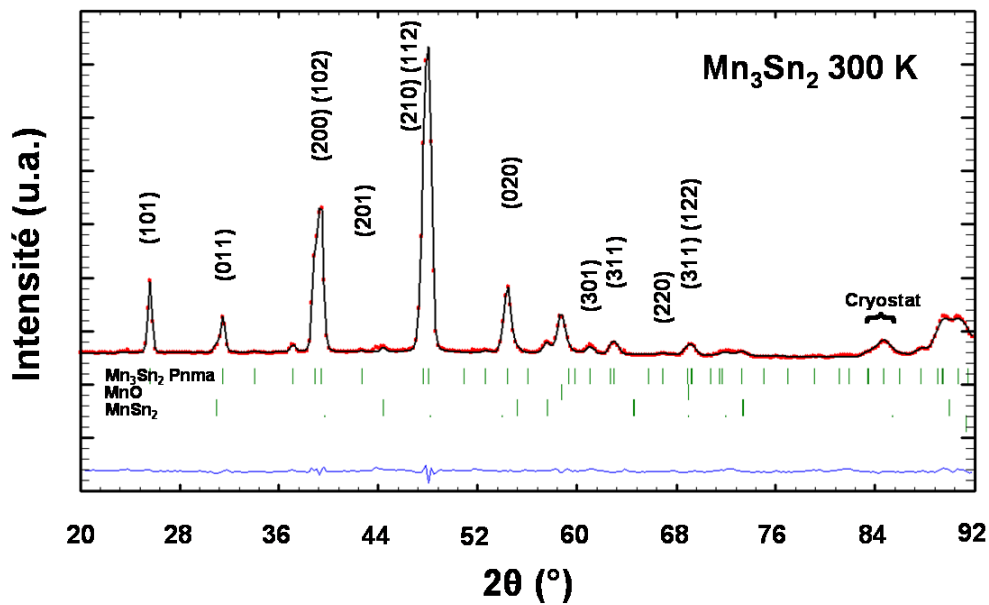


FIGURE 4.8 – Affinement par méthode Rietveld du diffractogramme neutron de Mn_3Sn_2 à 300 K

Atome	Position	x	y	z
Mn_1	$8d$	0,2245(11)	0,0036(16)	0,1229(22)
Mn_2	$4c$	0,9079(14)	1/4	0,1299(16)
Sn_1	$4c$	0,5969(9)	1/4	0,6426(14)
Sn_2	$4c$	0,5610(9)	1/4	0,0932(10)
$Pnma$; $a = 7,5646(10)$ Å ; $b = 5,5099(6)$ Å ; $c = 8,5971(12)$ Å				
$B_{iso} = 1,15(8)$ Å ² ; $R_n = 1,15$ % ; $R_{wp} = 5,7$ %				

TABLE 4.2 – Résultats de l'affinement du diffractogramme neutron à 300 K de Mn_3Sn_2

Les résultats sont similaires à ceux obtenus précédemment par diffraction des rayons X, donc toujours en accord avec ceux décrits par Stange et al. [3].

Etude du thermodiffractogramme

La partie représentative ($16^\circ \leq 2\theta \leq 75^\circ$) du thermodiffractogramme enregistré entre 2 et 300 K est présentée sur la figure 4.9.

Au cours de la mesure, il a été vérifié qu'aucun pic n'apparaît à des angles inférieurs à 16° .

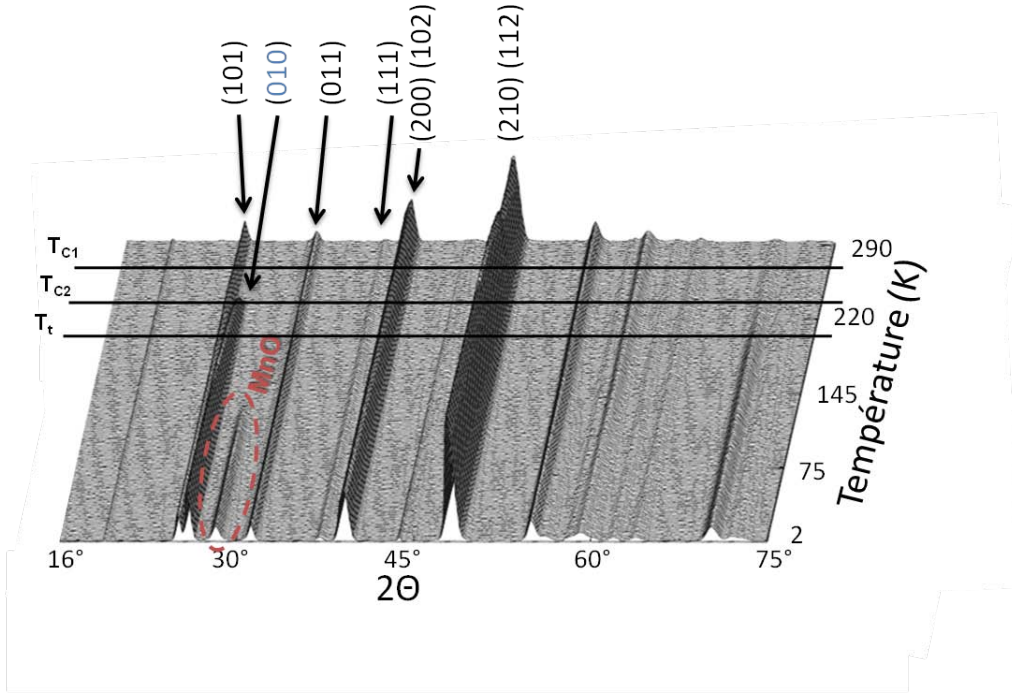


FIGURE 4.9 – Thermodiffractogramme neutron de Mn_3Sn_2 pour la région angulaire allant de 16° à 75° ($\lambda = 2,52 \text{ \AA}$)

L'affinement de la structure nucléaire à différentes températures intermédiaires montre que Mn_3Sn_2 garde une structure de type Ni_3Sn_2 jusqu'à 2 K. Sur cet intervalle de température les résidus de Bragg restent toujours compris entre 2 et 4 %. L'évolution thermique des paramètres de la maille cristalline ne révèle pas d'anomalie au niveau des températures de transition magnétique.

Pour des températures comprises entre 300 et $T_{C2} = 227 \text{ K}$, seules des réflexions appartenant au groupe d'espace $Pnma$ sont observées (Figure 4.9) en accord avec la mise en ordre ferromagnétique à T_{C1} .

En dessous de T_{C2} , la réflexion anti- n (010) apparaît pour un angle 2θ d'environ $26,5^\circ$.

Enfin, la mise en ordre antiferromagnétique de l'impureté MnO [2] vers 120 K provoque l'apparition d'un pic à $2\theta \approx 29^\circ$.

L'observation du thermodiffractogramme de Mn_3Sn_2 montre que les structures magnétiques qu'il adopte sont commensurables et associées au vecteur de propagation $\mathbf{k} = (000)$.

Analyse à l'aide de la théorie des groupes

Afin de faciliter la résolution des structures magnétiques, nous nous sommes appuyés sur les résultats de la théorie des groupes appliquée aux structures magnétiques [22, 23].

L'étude macroscopique du comportement magnétique a montré que Mn_3Sn_2 présente une aimantation spontanée sur tout son domaine ordonné magnétiquement. C'est-à-dire qu'à partir de T_{C1} jusqu'aux très basses températures, les atomes de manganèse possèdent une composante ferromagnétique.

Parmi les huit groupes d'espace magnétiques dérivant du groupe d'espace cristallographique $Pnma$ et associés au vecteur de propagation $\mathbf{k} = (000)$ [24] (c'est-à-dire les représentations irréductibles), seuls trois contiennent un mode ferromagnétique.

Il est alors possible de restreindre l'appartenance de la structure magnétique de Mn_3Sn_2 aux groupes : $Pn'm'a$, $Pnm'a'$ et $Pn'ma'$ (Tableau 4.3). La numérotation des atomes et la notation utilisée sont celles données dans la référence [25].

	$Pn'm'a$ Γ_{2g}			$Pnm'a'$ Γ_{2g}			$Pn'ma'$ Γ_{2g}		
Position 4c	C_x		F_z	F_x		C_z		F_y	
1	+		+	+		+		+	
2	+		+	+		+		+	
3	−		+	+		−		+	
4	−		+	+		−		+	
Position 8d	G_{Bx}	C_{By}	F_{Bz}	F_{Bx}	A_{By}	G_{Bz}	A_{Bx}	F_{By}	C_{Bz}
1	+	+	+	+	+	+	+	+	+
2	−	+	+	+	−	−	−	+	+
3	+	−	+	+	−	+	−	+	−
4	−	−	+	+	+	−	+	+	−
5	+	+	+	+	+	+	+	+	+
6	−	+	+	+	−	−	−	+	+
7	+	−	+	+	−	+	−	+	−
8	−	−	+	+	+	−	+	+	−

TABLE 4.3 – Modes magnétiques des sites 4c et 8d des trois groupes d'espace magnétiques (représentation irréductible Γ_i) de $Pnma$ associé au vecteur de propagation $\mathbf{k} = (000)$ et possédant un mode ferromagnétique

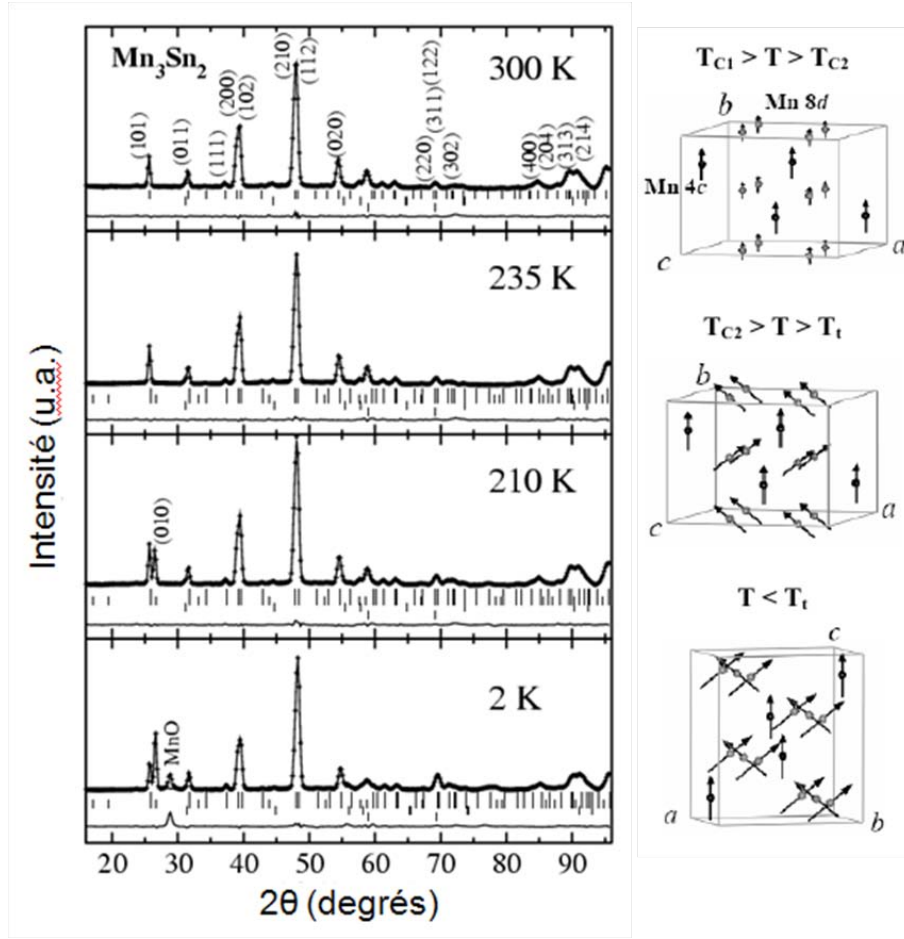


FIGURE 4.10 – Affinements par la méthode Rietveld (et structures magnétiques correspondantes) des diffractogrammes de Mn_3Sn_2 à 300, 235, 210 et 2 K

$$T_{C1} \geq T \geq T_{C2}$$

Lorsque la température descend en dessous de $T_{C1} = 262$ K, les intensités des pics (101), (011), (210) + (112) varient légèrement comme l'indique la figure 4.11.

À 235 K, les affinements menant aux meilleurs facteurs de confiance indiquent que les moments magnétiques des atomes Mn 4c et Mn 8d s'alignent respectivement selon les configurations F_y et F_{By} sans composante suivant les directions x et z .

Pour des températures comprises entre T_{C1} et T_{C2} , Mn_3Sn_2 présente donc un ordre ferromagnétique, où chaque moment est colinéaire à l'axe b , décrit par le groupe d'espace magnétique $Pn'ma'$. Les paramètres affinés sont donnés dans le tableau 4.4 tandis que la maille magnétique est schématisée sur la figure 4.10.

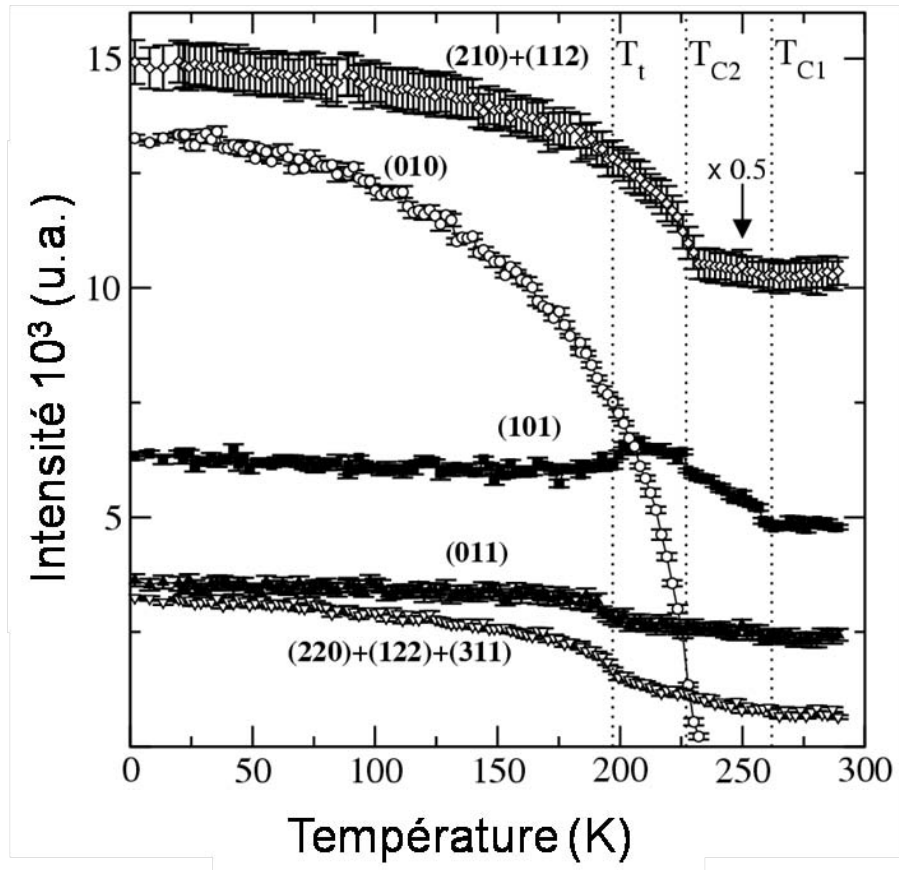


FIGURE 4.11 – Dépendance en température de l'intensité de quelques pics ou groupes de pics

		235 K	210 K	2 K
Mn 8d	Mode	F_{By}	$A_{Bx}F_{By}$	$A_{Bx}F_{Bz}$
	$m_x(\mu_B)$		1,49(2)	2,32(2)
	$m_y(\mu_B)$	0,83(4)	1,18(3)	
	$m_z(\mu_B)$			1,85(4)
	$m(\mu_B)$	0,83(4)	1,90(3)	2,97(3)
Mn 4c	Mode	F_y	F_y	F_z
	$m_x(\mu_B)$			
	$m_y(\mu_B)$	1,53(7)	1,79(6)	
	$m_z(\mu_B)$			2,30(6)
	$m(\mu_B)$	1,53(7)	1,79(6)	2,30(6)
R_{mag}, R_{wp} (%)		14,1 ; 6,1	8,5 ; 6,4	5,8 ; 7,7

TABLE 4.4 – Affinement des moments magnétiques portés par les atomes de manganèse en site 8d et 4c à partir des mesures neutrons

À 235 K, les moments affinés des atomes des sites $4c$ [$m_{Mn4c} = 1,53(7) \mu_B$] sont beaucoup plus importants que ceux des atomes du site $8d$, [$m_{Mn8d} = 0,83(6) \mu_B$], ce qui permet de penser que la mise en ordre des moments des sites $8d$ est induite par celle des atomes des sites $4c$.

$$T_{C2} \geq T \geq T_t$$

En dessous de $T_{C2} = 227$ K, une raie anti- n (010) commence à croître et l'intensité des pics (210) + (112) augmente de manière significative (Figure 4.9 et Figure 4.11).

L'apparition de la réflexion (010) indique que le groupe d'espace magnétique de Mn_3Sn_2 contient l'anti-élément n' , ce qui réduit les possibilités aux groupes $Pn'm'a$ et $Pn'ma'$. La perte de cet élément de symétrie montre également que les moments portés par les atomes de manganèse ne sont plus strictement colinéaires à b .

Ce nouveau pic d'origine purement magnétique est dû à l'apparition du mode antiferromagnétique A_{Bx} des atomes du site $8d$ en l'absence d'une composante suivant l'axe c .

En effet, le meilleur affinement a été obtenu pour un arrangement ferromagnétique canté toujours décrit par le groupe d'espace magnétique $Pn'ma'$. Dans cette nouvelle configuration, les moments du site $4c$ s'orientent toujours selon le mode F_y tandis que les moments de site $8d$ adoptent la configuration $A_{Bx}F_{By}$.

Sur cet intervalle de température, la structure magnétique de Mn_3Sn_2 est construite à partir de plans (010) ferromagnétiques où les moments des atomes du site $4c$ sont parallèles à l'axe b alors que les moments des atomes du site $8d$ s'écartent de l'axe b dans le plan ab pour former une structure cantée (Figure 4.10). Les paramètres affinés sont donnés dans le tableau 4.4.

L'angle formé par les moments du site $8d$ avec l'axe b est d'environ 51° et reste pratiquement constant jusqu'à T_t .

À 210 K, les moments magnétiques des atomes du site $8d$ [$m_{Mn8d} = 1,90(3) \mu_B$] sont maintenant légèrement supérieurs à ceux portés par les atomes du site $4c$ [$m_{Mn4c} = 1,79(6) \mu_B$]. La mise en ordre des moments du site $8d$ est cette fois spontanée.

$$T \leq T_t$$

Lorsque la température descend en dessous de $T_t \approx 197$ K, l'intensité de certaines réflexions magnétiques ((101), (011) et le massif (220)+(122)+(311)) varie à nouveau tandis que l'évolution thermique des raies (010) et (210)+(112) ne présente pas de changement de pente (Figures 4.9 et 4.11). Aucun autre changement n'est observé quand la température diminue jusqu'à 2 K.

Les affinements des spectres obtenues à des températures inférieures à T_t montrent que la composante ferromagnétique des sites $8d$ et $4c$ se réoriente suivant l'axe c alors que les atomes du site $8d$ gardent leur composante antiferromagnétique dirigée selon l'axe a (mode A_{Bx}).

Cette réorientation de spins implique que différents groupes d'espace doivent être pris en compte pour décrire la structure magnétique basse température de Mn_3Sn_2 . Ici il s'agit d'un couplage des groupes $Pn'm'a$ (F_z et F_{Bz} respectivement pour Mn $4c$ et Mn $8d$) et $Pn'ma'$ (A_{Bx} pour Mn $8d$).

Ce type de couplage entre représentations irréductibles est peu fréquent [22, 23] pour décrire une structure magnétique et sera discuté plus loin (4.3.3 page 129).

La structure ferromagnétique cantée de Mn_3Sn_2 en dessous de T_t est représentée sur la figure 4.10, celle-ci est proche de celle observée entre T_{C2} et T_t avec pour différence l'orientation des composantes ferromagnétiques cette fois selon l'axe c .

L'angle formé par les moments des atomes du site $8d$ et l'axe c est d'environ 51° , soit une valeur identique à celle de l'angle formé avec l'axe b au dessus de T_t , et reste quasiment constant quand la température diminue.

Les moments magnétiques affinés sont donnés dans le tableau 4.4. Les atomes de manganèse du site $8d$ portent des moments magnétiques [$m_{Mn8d} = 2,97(4) \mu_B$] plus importants que ceux des atomes en position $4c$ [$m_{Mn4c} = 2,30(6) \mu_B$].

La figure 4.12 représente l'évolution de l'amplitude des moments magnétiques avec de la température.

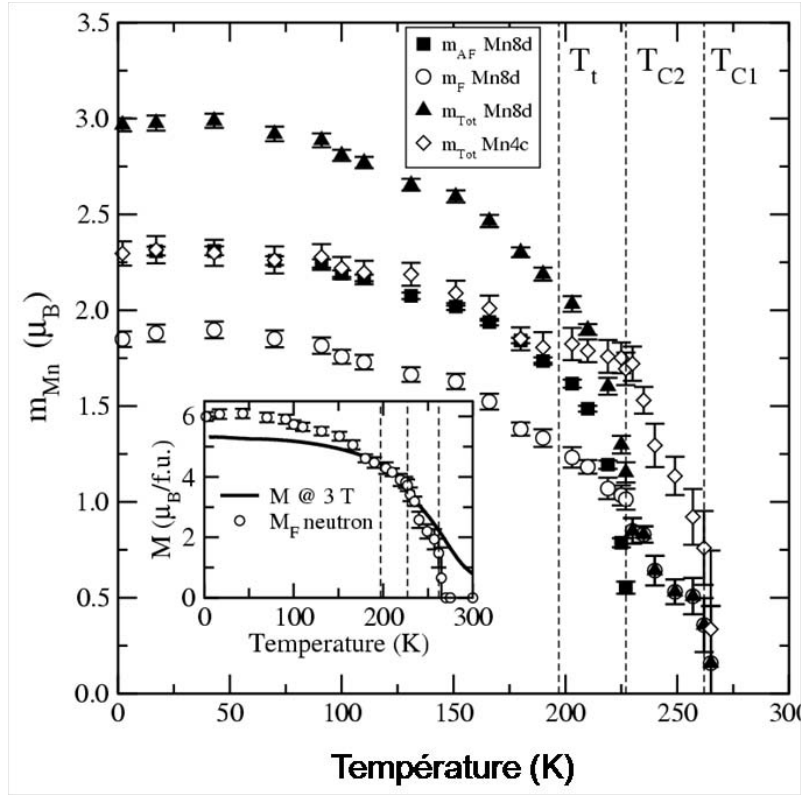


FIGURE 4.12 – Évolution de l'amplitude des composantes des moments magnétiques en fonction de la température. En insert : comparaison de la dépendance en température de l'aimantation totale à champ nul obtenue à partir des mesures de diffraction des neutrons et l'aimantation macroscopique obtenue sous un champ de 3 T.

L'apparition de la composante antiferromagnétique à T_{C2} entraîne un accroissement brutal de l'amplitude des moments portés par les atomes des sites 8d tandis que la variation thermique du moment des sites 4c présente une allure plus conventionnelle. En dessous de T_t , aucune anomalie dans l'évolution thermique des moments n'est observée.

Diffraction des neutrons sous champ

Quelques mesures de diffraction des neutrons ont été effectuées sous champ magnétique ($H_{max} = 1,5$ T) à l'aide d'un électroaimant.

Malheureusement, la présence de nombreux pics dus au nouvel environnement de l'échantillon a empêché une analyse quantitative des données obtenues. Cependant, une analyse qualitative indique que l'arrangement ferromagnétique canté n'est quasiment pas perturbé par l'application du champ magnétique quelle que soit la température.

Cela est illustré sur la figure 4.13 où l'intensité de la raie purement antiferromagnétique (010) ne varie pas avec l'application du champ à 2 et 210 K.

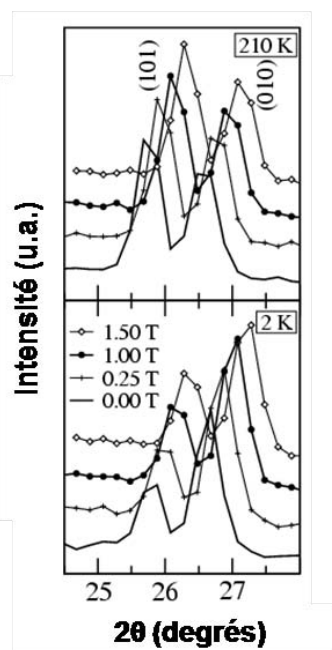


FIGURE 4.13 – Région angulaire de diffractogrammes neutrons de Mn_3Sn_2 à 210 et 2 K sous des champs appliqués allant jusqu'à 1,5 T

4.3.2 Spectrométrie Mössbauer ^{119}Sn

Détails expérimentaux

Les spectres Mössbauer ^{119}Sn ont été enregistrés en transmission à l'aide d'un spectromètre ORTEC à accélération constante (3.6.3 page 99).

Plusieurs spectres ont été mesurés à différentes températures entre 300 et 5 K.

Environnement atomique des atomes d'étain

Dans la maille orthorhombique de Mn_3Sn_2 , les atomes d'étain (Sn_1 et Sn_2) se répartissent sur deux sites 4c. Comme le montre la figure 4.14, les deux atomes d'étain sont situés au sein de prismes formés par les atomes de manganèse du site 8d.

La distance entre les atomes de manganèse et l'atome d'étain varie entre 2,80 et 2,85 Å pour les atomes Sn_1 et entre 2,80 et 3,10 Å dans le cas des atomes Sn_2 .

De plus les atomes Sn_1 sont également à proximité ($\approx 2,75$ Å) de trois atomes de manganèse du site 4c (deux suivant l'axe b et un situé dans le plan ac). Les atomes Sn_2 , quant à eux, ne sont coordonnés qu'à seulement deux atomes Mn4c contenus dans le plan ac à des distances d'environ 2,60 et 2,70 Å.

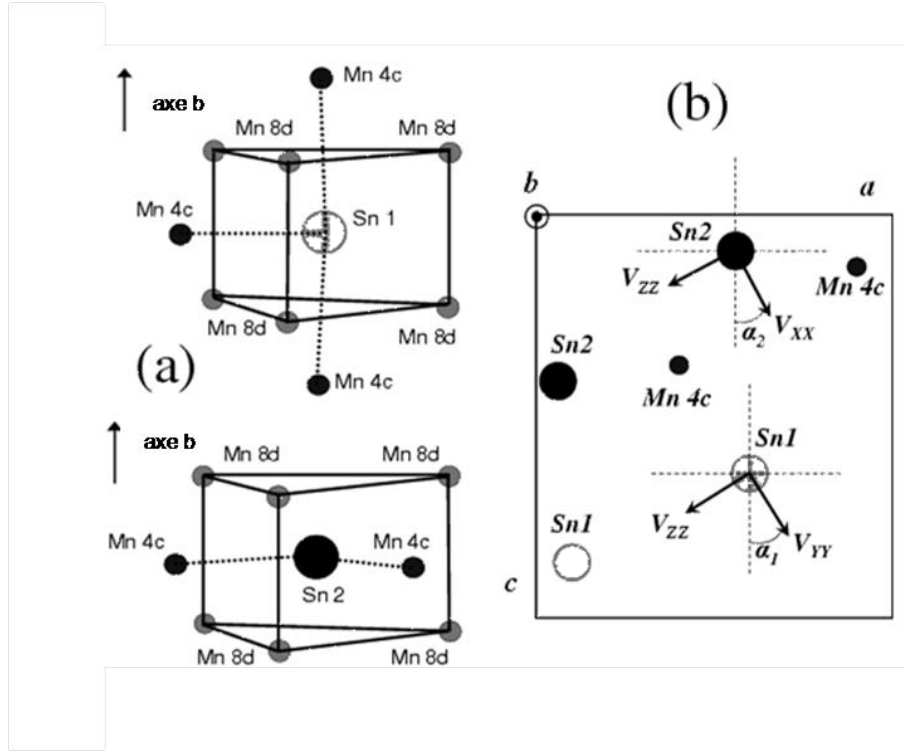


FIGURE 4.14 – (a) Environnement atomique des deux sites d'étain dans Mn_3Sn_2 . (b) Orientation des axes principaux du tenseur gradient de champ électrique dans le plan $(x, 1/4, z)$ sur les sites Sn_1 et Sn_2 obtenue à partir de calculs de structure de bande

Interprétation des résultats

Analyse des spectres Mössbauer

Les spectres Mössbauer ^{119}Sn du composé Mn_3Sn_2 enregistrés entre 300 et 5 K sont représentés sur la figure 4.15.

Pour des températures supérieures à 262 K, le spectre présente un large doublet asymétrique. Les spectres enregistrés à l'aide de la méthode de l'angle magique sont identiques à ceux obtenus en configuration normale, ce qui indique que l'asymétrie du doublet n'est pas due à des effets de texture [26].

À l'état magnétique, le spectre Mössbauer est composé de deux sextuplets caractéristiques d'atomes d'étain soumis à des champs hyperfins intenses. On observe également une composante centrale due à $\text{Sn-}\beta$. Celle-ci devient de plus en plus importante lorsque la température diminue à cause de la forte augmentation du facteur de Lamb-Mössbauer f des noyaux d'étain dans cette phase [27].

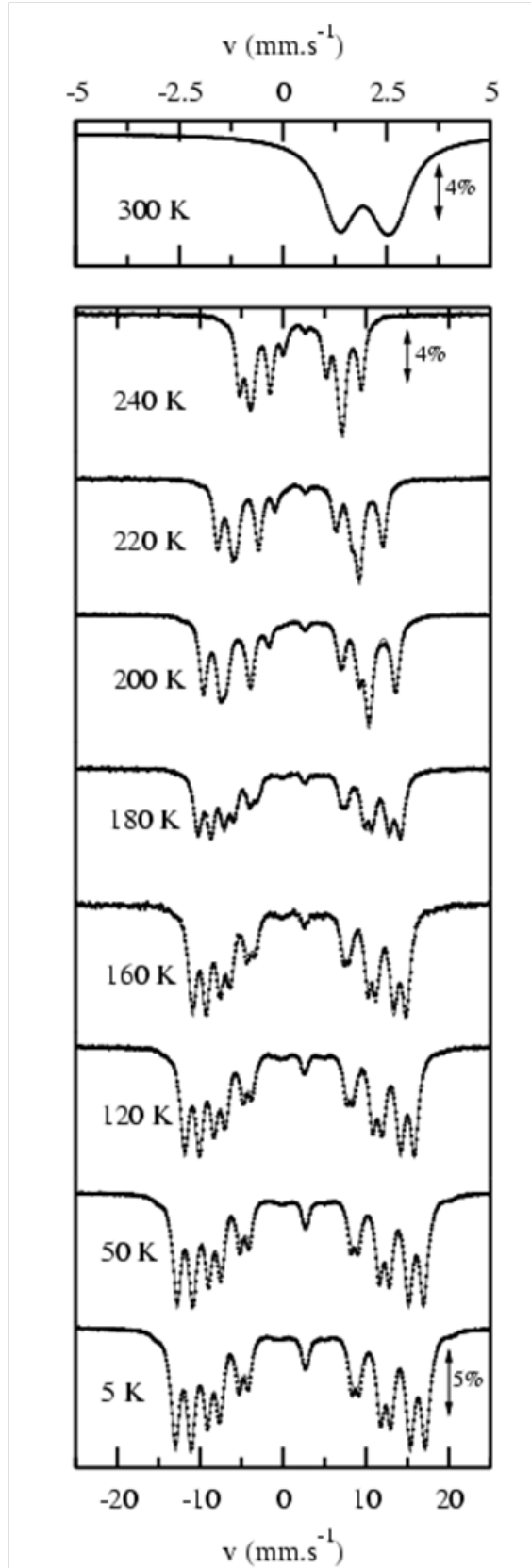


FIGURE 4.15 – Spectres Mössbauer ^{119}Sn de Mn_3Sn_2 entre 300 et 5 K et affinements obtenus par moindre carrés

Une très faible part ($\approx 3\%$) de l'aire totale du spectre est attribuée à l'impureté MnSn_2 , bien que les paramètres hyperfins ne correspondent pas parfaitement à ceux donnés par Le Caër et al. [28]. Ce composé présente souvent des écarts à la stœchiométrie et une quantité variable d'étain.

Les spectres ont pu être affinés en considérant deux spectres majeurs d'intensités quasiment égales correspondant à deux sites non équivalents d'étain mais de multiplicité identique. Les largeurs de raie de ces deux spectres ont été fixées aux mêmes valeurs ($\Gamma = 1,0$ à $1,2 \text{ mm.s}^{-1}$).

État paramagnétique

L'affinement du spectre dans le domaine paramagnétique conduit à des valeurs de $|\Delta E_Q|$ égales à $1,08 \pm 0,04 \text{ mm.s}^{-1}$ et $1,37 \pm 0,04 \text{ mm.s}^{-1}$, où la séparation quadripolaire dans l'état paramagnétique ΔE_Q est donné par :

$$\Delta E_Q = \Delta \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.6)$$

État magnétique

Une première série d'affinements des spectres obtenus dans l'état ordonné a été effectuée dans l'approximation du premier ordre de l'hamiltonien hyperfin (3.6 page 92). Ces affinements ont permis de déterminer la séparation quadripolaire apparente 2ϵ reliée à l'interaction quadripolaire $\Delta = eQV_{zz}/2$ par :

$$2\epsilon = \Delta \left(\frac{3 \cos^2 \theta - 1 + \eta \sin^2 \theta \cos 2\phi}{2} \right) \quad (4.7)$$

Dans cette équation, θ et ϕ correspondent respectivement aux angles polaires et azimutaux permettant de repérer l'orientation du champ hyperfin dans le système d'axes principaux du tenseur de champ électrique.

Le déplacement isomérique (δ) obtenu après affinement varie entre $1,95$ et $2,10 \text{ mm.s}^{-1}$, ces valeurs sont celles attendues pour des matériaux intermétalliques. L'influence de la température sur la séparation quadripolaire apparente (2ϵ) et les champs hyperfins (B_{hf}) pour chacun des deux sites est présentée sur la figure 4.16.

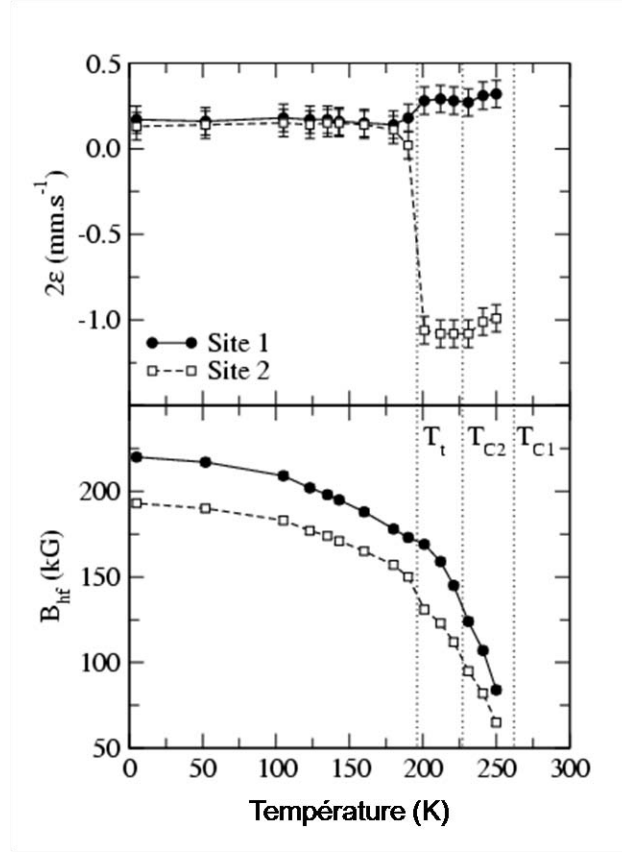


FIGURE 4.16 – Évolution de la séparation quadripolaire apparente (2ϵ) et du champ hyperfin (B_{hf}) pour chaque site d'étain de Mn_3Sn_2 à partir d'affinements utilisant l'approximation du premier ordre

Les valeurs de champ hyperfin (B_{hf}) atteignent jusqu'à 220 kG. Quand la température est comprise entre T_{C1} et T_t , les valeurs de 2ϵ , très différentes l'une de l'autre, semblent ne pas varier avec la température (environ $+0,27 \text{ mm.s}^{-1}$ pour le site 1 et $-1,06 \text{ mm.s}^{-1}$ pour le site 2).

À T_t , les valeurs d'éclatement quadripolaire apparent changent brutalement et convergent vers des valeurs similaires (environ $+0,17 \text{ mm.s}^{-1}$ pour le site 1 et $+0,14 \text{ mm.s}^{-1}$ pour le site 2). Celles-ci restent ensuite constantes quand la température descend jusqu'à 5 K.

Ainsi, la séparation quadripolaire apparente ne change pas à T_{C2} mais varie fortement à T_t et ce plus particulièrement pour le site 2.

En considérant que les composantes du tenseur du champ électrique hyperfin $eQV_{zz}/2$ et η ne varient pas sensiblement lors des transitions magnétiques, comme c'est le cas généralement, l'absence de changement des valeurs de 2ϵ à T_{C2} implique que les angles θ et ϕ restent constant, ce qui est en accord avec les résultats obtenus par diffraction des neutrons.

Au contraire, les fortes variations des valeurs de 2ϵ à T_t montrent qu’une réorientation de la direction du champ hyperfin s’opère à cette température, également en accord avec la réorientation des moments des atomes de manganèse observée par diffraction des neutrons.

Dans les composés à base d’étain, le champ hyperfin au noyau des atomes originellement diamagnétiques provient de l’hybridation des états de valence de l’étain avec les états polarisés des atomes magnétiques (ici les atomes de manganèse). Cette hybridation, fonction de l’environnement magnétique, induit de faibles moments magnétiques sur les atomes d’étain. Les champs hyperfins mesurés aux noyaux d’étain sont qualifiés, quelque peu maladroitement, de champs transférés [29].

Le champ hyperfin total (B_{hf}) comprend un terme de contact de Fermi ainsi que les contributions dipolaires et orbitales [29, 30]. Dans la plupart des cas, la contribution principale est celle du terme de contact de Fermi.

Celui-ci est causé par le déséquilibre de densité de charge au noyau entre les électrons haut spins et bas spins de l’orbitale $5s$. Le terme dipolaire provient de la non sphéricité de la densité de spin de l’orbitale $5p$ des atomes d’étain.

À cause du couplage spin-orbite, la polarisation des états $5p$ entraîne l’apparition d’un champ orbital. Le champ dipolaire est supposé être plus important que le champ orbital.

Ces deux contributions sont généralement d’un ordre de grandeur inférieur à celle du terme de contact de Fermi et sont anisotropes : en effet elles dépendent de l’orientation des moments portés par les atomes magnétiques voisins et peuvent donc évoluer si les spins se réorientent.

Le terme dipolaire n’est pas nécessairement colinéaire aux deux autres termes et peut faire dévier la direction du champ hyperfin transféré des atomes d’étain [28, 30].

Puisque les fortes valeurs des champs hyperfins des atomes d’étain observées dans Mn_3Sn_2 sont principalement dominées par le terme isotrope de contact de Fermi (voir ci-après), la direction du champ hyperfin (B_{hf}) est considérée colinéaire au moment porté par les atomes de manganèse.

L’arrangement antiferromagnétique de la composante selon x des atomes de manganèse $8d$ voisins n’apporte aucune contribution au champ hyperfin. Par conséquent le champ hy-

perfin des atomes d'étain est donc parallèle à l'axe b au dessus de T_t et parallèle à l'axe c pour des températures inférieures.

La figure 4.16 montre également que l'amplitude du champ hyperfin (H_{bf}) ne semble pas altérée à T_{C2} , toujours en accord avec les résultats de diffraction des neutrons qui indique une augmentation limitée de la composante ferromagnétique des atomes de manganèse des sites $8d$ à cette température.

Détermination des angles polaires θ et azimutaux ϕ

Afin de déterminer les valeurs des angles θ et ϕ , il est nécessaire de connaître l'orientation des axes principaux du tenseur gradient de champ électrique.

Il est à priori impossible de connaître quel est l'axe principal Z , ni même de spécifier l'orientation des deux autres axes principaux compris dans le plan ac .

Cependant, à cause de la symétrie $.m.$ des sites d'étain, il est possible d'affirmer que les deux axes principaux du tenseur appartiennent au plan ac tandis que la troisième composante est colinéaire à l'axe b .

De plus un paramètre d'asymétrie η non nul est attendu pour chacun des sites d'étain.

Par le passé, les calculs de charges ponctuelles, bien que remis en question dans le cadre des composés métalliques, étaient le plus souvent utilisés pour obtenir des informations sur l'orientation des axes du tenseur du gradient de champ électrique.

Actuellement, les méthodes de calcul de structure électronique permettent de déterminer de manière efficace les propriétés du gradient de champ électrique [31–33].

Des calculs ont été effectués à l'aide du code Wien2K [34] en utilisant les données cristallographiques obtenues à température ambiante ou à des températures plus basses. Ces calculs ont été menés en considérant un état de spin non polarisé et divers ordres magnétiques colinéaires (ferromagnétisme, antiferromagnétisme ou ferrimagnétisme) [35].

Les résultats montrent que la nature de la configuration magnétique influe peu sur les composantes V_{zz} et η du tenseur du gradient de champ électrique. Ceci renforce encore l'idée d'un gradient champ électrique invariant lors des températures de transition.

Cependant, les valeurs de V_{zz} et η varient également beaucoup avec les paramètres de la maille cristalline, même si les valeurs calculées de η et la norme de V_{zz} sont systématiquement plus grandes pour les atomes Sn_2 .

Une évaluation plus précise requerrait de relaxer les coordonnées atomiques. Le signe de V_{zz} et l'orientation des axes du tenseur sont cependant moins sensibles à l'évolution de ces paramètres cristallins ce qui permet d'aboutir à plusieurs conclusions générales :

- Dans le cas des atomes Sn_1 , V_{zz} est positif et appartient au plan ac , les composantes V_{xx} et V_{yy} sont alors obligatoirement négatives. V_{yy} appartient au plan ac tandis que V_{xx} est colinéaire à l'axe b .

Comme le montre la figure 4.14, les axes principaux Z et Y forment un angle α_1 d'environ $30\text{-}35^\circ$ par rapport aux axes c et a du cristal.

- Pour les atomes Sn_2 , V_{zz} appartient également au plan ac mais est cette fois de signe négatif, V_{xx} appartenant au plan ac et V_{yy} étant colinéaire à l'axe b .

L'angle α_2 formé par les axes X et Z avec les axes a et c du cristal est environ égal à $25 - 30^\circ$ et est également présenté en figure 4.14.

Comme le moment quadripolaire Q du premier état excité des noyaux ^{119}Sn est négatif [32, 36], les résultats précédents impliquent que le terme d'interaction quadripolaire ΔE_Q est négatif pour les atomes Sn_1 et positif dans le cas des atomes Sn_2 .

Pour des températures supérieures à $T_t \approx 197\text{ K}$, les champs hyperfins aux sites Sn sont parallèles à l'axe b . D'après l'orientation des axes du tenseur du champ électrique donné plus haut : $\theta = 90^\circ$ et $\phi = 0^\circ$ pour les atomes Sn_1 alors que $\theta = 90^\circ$ et $\phi = 90^\circ$ pour les atomes Sn_2 .

En prenant en compte ces valeurs angulaires, les seules solutions en accord à la fois avec les valeurs de $|\Delta E_Q|$ et 2ϵ [37] impliquent l'association du site 2 ($2\epsilon \approx -1,06\text{ mm.s}^{-1}$) à la plus grande valeur de ΔE_Q qui doit alors être positive ($+1,37 \pm 0,04\text{ mm.s}^{-1}$) et du site 1 ($2\epsilon \approx +0,27\text{ mm.s}^{-1}$) à la plus petite valeur de ΔE_Q qui sera alors négative ($-1,08 \pm 0,04\text{ mm.s}^{-1}$).

En accord avec les calculs de structure électronique, les interactions quadripolaires des deux sites cristallographiques d'étain non équivalents sont donc de signe opposé et les sites 1 et 2 correspondent respectivement aux noyaux Sn_1 et Sn_2 .

A noter que le champ hyperfin B_{hf} est plus important pour les noyaux Sn_1 que pour les noyaux Sn_2 .

Les résultats de la seconde série d'affinements pour des températures supérieures à T_t sont regroupés dans le tableau 4.5. Ceux-ci ont été menés en considérant l'hamiltonien complet avec les angles θ et ϕ fixés aux valeurs déterminées ci-dessus.

Ces affinements mènent à des valeurs de $\Delta \approx -1,0 \text{ mm.s}^{-1}$ et $\eta \approx 0,4$ pour les noyaux Sn_1 et $\Delta \approx +1,2 \text{ mm.s}^{-1}$ et $\eta \approx 0,8$ pour les noyaux Sn_2 .

T (K)	Site	P $\pm 0,03$	Γ (mm.s $^{-1}$) $\pm 0,06$	IS (mm.s $^{-1}$) $\pm 0,08$	Δ (mm.s $^{-1}$) $\pm 0,08$	B_{hf} (kg) ± 3	η $\pm 0,1$
250	1	0,53	1,01	1,95	-1,08	83	0,4
	2	0,47	1,01	2,06	1,28	64	0,7
240	1	0,53	1,03	1,98	-1,09	106	0,3
	2	0,47	1,03	2,06	1,21	81	0,8
230	1	0,52	1,05	1,97	-1,09	122	0,3
	2	0,48	1,05	2,07	1,25	93	0,7
220	1	0,52	1,09	1,95	-1,09	145	0,4
	2	0,48	1,09	2,09	1,21	112	0,8
210	1	0,51	1,09	1,95	-1,09	158	0,4
	2	0,49	1,09	2,08	1,17	123	0,9
200	1	0,52	1,19	1,96	-1,09	168	0,4
	2	0,48	1,19	2,06	1,18	131	0,8

TABLE 4.5 – Paramètres de l'interaction hyperfine de ^{119}Sn dans Mn_3Sn_2 pour $T_{C1} > T > T_{C2}$ avec des valeurs de θ et ϕ fixées ($\theta = 90^\circ$ et $\phi = 0^\circ$ pour le site 1 ; $\theta = 90^\circ$ et $\phi = 90^\circ$ pour le site 2). P correspondant à l'aire relative.

Pour des températures inférieures à T_t , les champs hyperfins sont cette fois orientés suivant l'axe c .

Par conséquent, $\phi = 90^\circ$ pour les atomes Sn_1 et 0° pour les atomes Sn_2 , alors que les valeurs θ dépendent de l'orientation exacte de l'axe Z dans le plan ac . Les résultats des affinements menés avec des angles azimutaux ϕ fixés à 90° et 0° et des angles polaires θ laissés libres pour des températures inférieures à 200 K sont présentés dans le tableau 4.6.

Comme les champs hyperfins sont dirigés selon l'axe c , ces valeurs de θ sont comparables avec les angles calculés α_1 et α_2 donnant l'orientation des axes du gradient de champ électrique vis-à-vis des axes cristallographiques (Figure 4.14).

T (K)	Site	P $\pm 0,03$	Γ (mm.s ⁻¹) $\pm 0,06$	IS (mm.s ⁻¹) $\pm 0,08$	Δ (mm.s ⁻¹) $\pm 0,08$	B_{hf} (kg) ± 3	η $\pm 0,1$	θ (deg) ± 5
190	1	0,41	1,14	1,92	-0,95	173	0,3	56
	2	0,37	1,14	2,02	1,25	149	0,6	59
	1'	0,11	1,14	1,92	-0,95	167	0,3	90
	2'	0,12	1,14	2,02	1,25	136	0,6	90
180	1	0,40	1,16	1,93	-1,03	178	0,3	56
	2	0,46	1,16	2,02	1,17	156	0,6	59
	1'	0,07	1,16	1,93	-1,03	171	0,3	90
	2'	0,05	1,16	2,02	1,17	141	0,6	90
160	1	0,51	1,17	1,92	-1,02	187	0,3	57
	2	0,49	1,17	2,01	1,18	164	0,7	61
140	1	0,51	1,18	1,91	-1,02	194	0,3	57
	2	0,49	1,18	2,01	1,17	170	0,8	63
120	1	0,51	1,16	1,91	-1,02	201	0,2	59
	2	0,49	1,16	2,03	1,17	176	0,7	61
100	1	0,51	1,17	1,92	-1,09	208	0,3	58
	2	0,49	1,17	2,02	1,17	182	0,8	61
50	1	0,50	1,14	1,99	-1,09	217	0,3	59
	2	0,50	1,14	2,09	1,17	189	0,7	61
5	1	0,50	1,19	2,00	-1,09	219	0,2	59
	2	0,50	1,19	2,09	1,18	192	0,7	61

TABLE 4.6 – Paramètres de l'interaction hyperfine de ¹¹⁹Sn dans Mn₃Sn₂ pour $T < T_t$ avec des valeurs de ϕ fixées ($\phi = 90^\circ$ pour le site 1 ; $\phi = 0^\circ$ pour le site 2). Les sites 1' et 2' correspondent aux noyaux d'étain où les champs hyperfins seraient toujours orientés suivant l'axe b . P correspondant à l'aire relative.

L'ajustement des spectres obtenus à 190 et 180 K est amélioré quand on considère qu'une faible fraction des noyaux d'étain conservent leur champ hyperfin aligné selon l'axe b . Dans ce cas, c'est la combinaison de quatre contributions qui permet l'affinement : deux de ces contributions sont dues aux noyaux d'étain ayant conservé leurs champs hyperfins alignés suivant b (sites 1' et 2'), les deux autres provenant d'atomes d'étain dont les champs hyperfins ont basculé selon la direction c (sites 1 et 2).

Les pourcentages de noyaux d'étain toujours alignés selon l'axe b sont estimés à environ 25 % à 190 K et 10 % à 180 K.

Ceci peut être interprété comme un étalement en température de la réorientation des champs hyperfins (c'est-à-dire des moments magnétiques des atomes de manganèse) qui basculent abruptement de l'axe b à l'axe c quand la température décroît.

Cet inhomogénéité de la température de transition peut être causée par des variations locales de stœchiométrie ou de légers changements microstructuraux.

La dépendance des valeurs de champs hyperfins B_{hf} vis à vis de leurs orientations est une manifestation directe de l'existence de contributions anisotropiques.

4.3.3 Conclusion

Les affinements des diffractogrammes neutrons, rappelés sur la figure 4.17, permettent de résoudre les structures magnétiques adoptées par Mn_3Sn_2 en fonction de la température :

- entre T_{C1} et T_{C2} , les moments des atomes Mn $8d$ et Mn $4d$ s'ordonnent ferromagnétiquement suivant $\vec{b}$,
- entre T_{C2} et T_t , les atomes Mn $8d$ adoptent une structure cantée, avec une composante ferromagnétique toujours alignée selon $\vec{b}$ et une composante antiferromagnétique suivant $\vec{a}$, tandis que les moments des atomes $4d$ restent alignés parallèlement à $\vec{b}$,
- en dessous de T_t , les composantes ferromagnétiques des atomes des deux sites s'alignent suivant $\vec{c}$ alors que la composante antiferromagnétique des atomes Mn $8d$ reste orientée suivant $\vec{a}$.

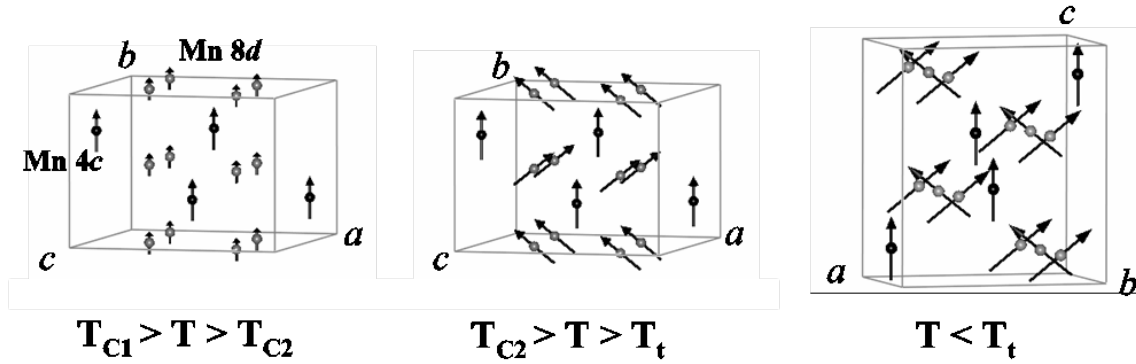


FIGURE 4.17 – Représentation schématique des structures magnétiques de Mn_3Sn_2 . Seuls les atomes de manganèse sont représentés (en gris ceux des sites $8d$, en noir ceux des sites $4c$). Pour des raisons de clarté, l'orientation des axes du cristal est changée pour $T < T_t$

L'analyse des données Mössbauer ^{119}Sn confirme ces résultats. De plus, l'affinement des spectres Mössbauer suggère que la réorientation des spins en dessous de T_t se produit brutalement mais s'étale sur un certain intervalle de température.

Les mesures sous champ montrent que l'arrangement ferromagnétique canté des atomes Mn $8d$ n'est pas modifié par l'application d'un champ d'au moins 1,5 T. Pour un tel champ appliqué, l'aimantation à saturation du composé est quasiment atteinte, avec des valeurs très proches de celles obtenues à 5 T (2.10 page 65).

Ceci indique que, même pour de fortes valeurs de champ, l'angle de canting ne varie pas.

La préservation de la structure cantée quand le champ augmente est également vérifiée par les valeurs de l'aimantation déduites des affinements neutrons proches de celles calculées à partir de mesures magnétiques à 3 T (Insert 4.12 page 118).

L'aimantation augmente de façon continue et la composante ferromagnétique est seule responsable du pic magnétocalorique centré sur T_{C2} , celui-ci ne peut donc pas être relié à l'apparition de la composante antiferromagnétique.

La figure 4.12 montre que l'apparition de la composante antiferromagnétique (mode A_{Bx}) des moments des atomes Mn8d à T_{C2} s'accompagne d'une faible mais perceptible augmentation de la composante ferromagnétique, alors qu'aucune anomalie n'est observée pour les atomes Mn4c.

On remarque également que les atomes Mn4c et Mn8d présentent des configurations magnétiques identiques au dessus de T_{C2} (modes F_y et F_{By}) alors que ce n'est plus le cas pour des températures inférieures (modes F_y et $F_{By}A_{Bx}$).

Ces deux remarques laissent à penser que les transitions ferromagnétiques à T_{C1} et T_{C2} seraient dues à la mise en ordre non simultanée des atomes Mn4c et Mn8d. À T_{C1} , les atomes Mn4c s'ordonnent dans un arrangement ferromagnétique (F_y) qui polarise les atomes du sous-réseau Mn8d par couplage. Les atomes Mn8d s'ordonnent ensuite d'eux mêmes à T_{C2} dans une configuration ferromagnétique cantée ($F_{By}A_{Bx}$) appartenant à la même représentation irréductible que le mode F_y des atomes Mn4d.

La transition à T_{C2} serait donc une transition ordre-désordre, ce qui explique ses caractéristiques de second ordre lors des mesures macroscopiques : l'absence d'hystérèse thermique et magnétique, ainsi que la forme et la dépendance en champ des pics de chaleur spécifique ou de variation d'entropie magnétique.

La mise en ordre décalée des moments des métaux de transition dans les matériaux intermétalliques, bien que peu fréquente, a déjà été observée dans d'autres composés comme la phase FeGe monoclinique [38].

Pour des températures inférieures à T_t , les composantes ferromagnétiques des atomes Mn8d et Mn4c se réorientent selon $\vec{c}$. Cette transition avait été attribuée à une faible interaction antiferromagnétique (2.3.2 page 63).

Cependant, nos affinements neutrons ne mettent pas en évidence l'apparition d'une composante antiferromagnétique supplémentaire ni même la réduction des composantes ferromagnétiques (Figure 4.12).

Nous en concluons que la transition ayant lieu à T_t entraîne seulement une réorientation des spins et n'altère pas l'aimantation.

Les modes A_{Bx} et F_{By} adoptés par les atomes $Mn8d$ appartiennent à différents groupes d'espace magnétique ($Pn'm'a$ et $Pn'ma'$). Il s'agit souvent d'une indication que les termes d'ordre supérieur, au delà du couplage d'échange d'Heisenberg usuel, ne peuvent plus être négligés et doivent être inclus dans l'hamiltonien du spin [22, 23, 39, 40]. Ces termes d'ordre supérieur peuvent être dus à des mécanismes d'échange biquadratique ou multispin [41, 42].

Une autre explication pourrait venir d'un abaissement de la symétrie : les deux groupes d'espaces $Pn'm'a$ et $Pn'ma'$ ont en commun l'intersection $P2_1'/n'11$. Dans le groupe d'espace monoclinique $P2_1/n11$, la position de wyckoff $8d$ du groupe d'espace $Pnma$ se sépare en deux sites $4e$. Le site $4c$ de $Pnma$ se transforme également en une position $4e$.

Pour le groupe $P2_1/n11$, il existe quatre représentations irréductibles associées au vecteur de propagation $\mathbf{k} = (000)$ [24, 43], dont une admet les modes A_x , F_y et F_z pour la position $4e$. Ainsi, dans le groupe d'espace $P2_1/n11$ les modes A_x et F_z appartiennent à la même représentation irréductible.

Ceci tendrait à signifier que Mn_3Sn_2 pourrait subir une très faible distorsion monoclinique en dessous de T_t indétectable par les mesures de diffraction X et neutrons sur poudre.

Enfin, Izyumov et al. [44, 45] ont identifié un autre mécanisme responsable de couplages entre représentations irréductibles, mais qui implique une faible anisotropie.

La réorientation des moments magnétiques à T_t montre que les champs hyperfins transférés aux noyaux d'étain sont partiellement anisotropes. L'amplitude des contributions anisotropes peut être estimée de la manière suivante : si l'on considère un tenseur symétrique axial de couplage des champs hyperfins, le champ hyperfin colinéaire au moment magnétique peut être décrit au premier ordre par :

$$B_{hf} = B_{iso} + B_{aniso} \left(\frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right) \quad (4.8)$$

où B_{iso} et B_{aniso} sont les contributions isotropes et anisotropes du champ hyperfin total B_{hf} [46]. Nous supposons également que B_{hf} est négatif (car de direction opposée à la direction des moments magnétiques du manganèse) comme c'est le cas pour les alliages $RMn_6Sn_{6-x}X_x$ [29, 30, 32].

D'après les données à 190 K du tableau 4.6 :

- $B_{iso} \approx -173$ kG et $B_{aniso} \approx -13$ kG pour Sn_1 ,
- $B_{iso} \approx -152$ kG et $B_{aniso} \approx -33$ kG pour Sn_2 .

Dans les deux cas, les contributions isotropes et anisotropes sont de même signe comme pour $\text{RMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{X}_x$ [30]. Le rapport du champ anisotrope sur le champ isotrope vaut environ 7,5 % pour Sn_1 et 21,7 % pour Sn_2 .

Ces résultats suggèrent une moindre sphéricité de la densité des spins $5p$ pour les atomes Sn_2 , à l'origine des champs dipolaires anisotropes.

Des champs anisotropes similaires ont été rapportés dans le composé $\text{RMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{X}_x$ [30]. La valeur plus grande de l'interaction quadripolaire aux noyaux des atomes Sn_2 montre que la densité de charge $5p$ est moins sphérique [32].

Ces différences d'anisotropie des densités de charge et de spin, ainsi que l'amplitude du champ hyperfin B_{hf} , sont des manifestations de l'influence de l'environnement atomique $\text{Mn}4c$ qui diffèrent pour les deux sites d'étain, alors que l'environnement prismatique des atomes $\text{Mn}8d$ est presque le même (Figure 4.14).

4.4 Diffraction par rayonnement synchrotron

L'une des causes possibles du couplage des représentations irréductibles décrivant la structure magnétique de Mn_3Sn_2 en dessous de T_t pourrait être l'existence d'une distorsion monoclinique non détectée par les mesures de diffraction X de laboratoire et de diffraction des neutrons.

La radiation synchrotron permet de travailler avec une résolution bien meilleure que celle des rayons X de laboratoire (voir 3.2.3 page 78) et des mesures de diffraction sous rayonnement synchrotron en fonction de la température (ERSF, SLS) ont été réalisées afin de mettre en évidence d'éventuelles modifications à basse température.

L'échantillon utilisé est le même que celui étudié par diffraction des neutrons et spectro-métrie Mössbauer ^{119}Sn . L'affinement effectué par la méthode de Rietveld sur les données obtenues à 300 K est présenté sur la figure 4.18, les principales caractéristiques structurales obtenues après affinement sont en bon accord avec celles données auparavant.

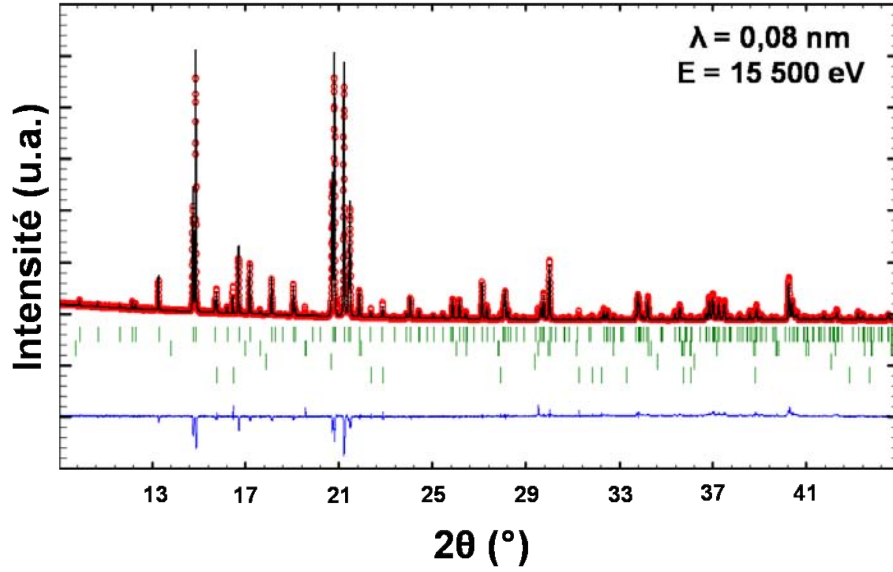


FIGURE 4.18 – Diffractogramme synchrotron de Mn_3Sn_2 à 300 K

Les mesures en température ont été effectuées en refroidissant de 300 à 185 K. Aucun nouveau pic n'apparaît mais l'abaissement de la température se traduit par un élargissement faible mais significatif des raies caractéristiques de Mn_3Sn_2 (Figure 4.19).

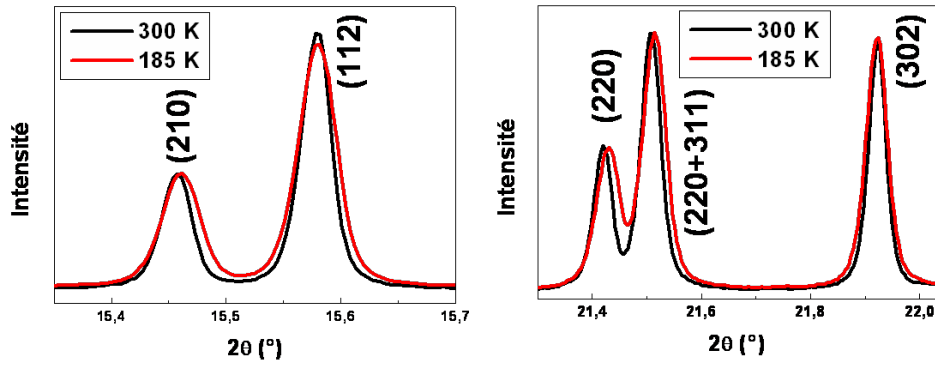


FIGURE 4.19 – Raies caractéristiques du diffractogramme synchrotron de Mn_3Sn_2 à 300 et 185 K

Ce phénomène d'élargissement résulte soit d'une variation de la taille des cristallites soit de microcontraintes internes au matériau.

Dans le cas de Mn_3Sn_2 , une variation de la taille des cristallite quand la température diminue est peu probable et l'élargissement est affiné en terme de microcontrainte traduisant les microdéformations qui s'interprètent ici par une distorsion de la structure orthorhombique vers une maille de moindre symétrie. La distorsion étant faible, aucun dédoublement ni même chevauchement de pics n'est observé.

Afin de quantifier ce phénomène, les diffractogrammes mesurés entre 300 et 180 K ont été traités par affinement du profil (profile matching ou Le Bail Fit).

La mesure d'un échantillon de référence $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ appelé NAC, permet de mesurer la largeur des pics d'origine instrumentale. La contribution expérimentale peut ainsi être prise en compte pour mesurer les largeurs de raie dues à l'échantillon.

Les diffractogrammes ont été affinés en utilisant un modèle anisotrope des raies de Bragg.

Les résultats de la figure 4.20 reportent la contrainte moyenne (moyenne sur toutes les directions) en fonction de la température.

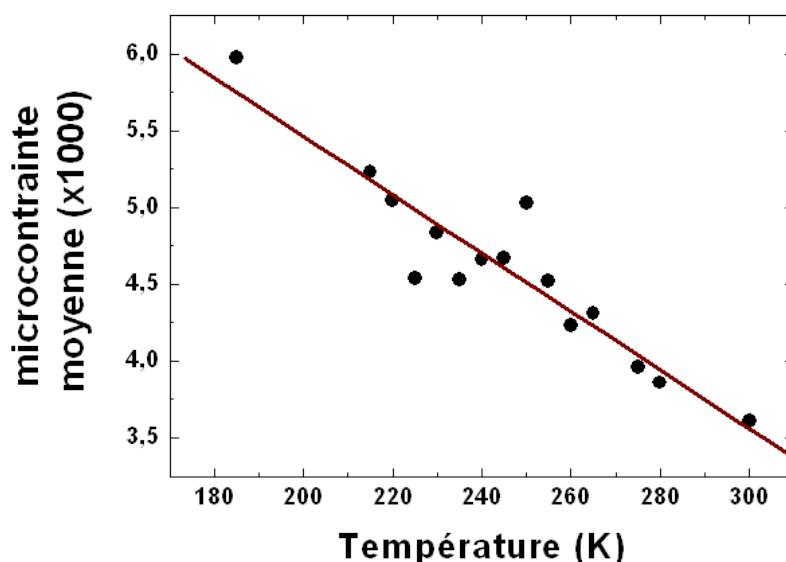


FIGURE 4.20 – Variation des microcontraintes au sein du composé Mn_3Sn_2 en fonction de la température

D'environ 4 ‰ à 275 K, la contrainte moyenne varie linéairement avec la température et atteint 6 ‰ à 185 K. Bien que faible, cet écart reste significatif et traduit un déplacement des plans hkl de l'ordre de quelques centièmes d'ångström.

Ces déplacements sont à comparer avec ceux occasionnés par des transitions displacives qui provoquent toutefois des déplacements d'un ordre de grandeur supérieur.

Même s'ils ne permettent pas d'affirmer que Mn_3Sn_2 subit une transition structurale vers une maille de moindre symétrie, les résultats obtenus à l'aide de la diffraction par

rayonnement synchrotron mettent en évidence une distorsion de la maille orthorhombique de Mn_3Sn_2 lente et progressive au fur et à mesure que la température diminue.

Ce résultat va dans le sens de l'hypothèse selon laquelle la structure magnétique basse température de Mn_3Sn_2 mettant en jeu deux groupes d'espace magnétique implique un abaissement de la symétrie.

Il convient cependant de rester prudent, il est en effet impossible en l'état de parler de "transition" structurale. Des mesures effectuées sur un diffractomètre à très haute résolution pourraient permettre de mieux comprendre la nature de la distorsion subie par Mn_3Sn_2

4.5 Diffraction des rayons X sur monocristal

Récemment un monocristal de Mn_3Sn_2 suffisamment gros pour être étudié sur le diffractomètre Apex II CCD (voir page 77) a été synthétisé au laboratoire.

La diffraction sur monocristal permet d'obtenir des données beaucoup plus précises et fiables que celles obtenues par diffraction sur poudre, du moins en ce qui concerne les paramètres dépendants de l'intensité. Tout d'abord, l'absence d'impuretés garantit que seuls les pics de diffraction du produit sont observés. D'autre part, dans une poudre, l'orientation aléatoire des cristaux génère des pertes d'informations structurales.

Les résultats obtenus après affinement des données collectées suite aux mesures par diffraction sur monocristal à différentes températures sont présentées dans les tableaux 4.7 et 4.8.

À 300 K, les paramètres de maille obtenus après affinement sont similaires à ceux donnés dans la littérature [3], les pics de diffraction de Mn_3Sn_2 s'indexent parfaitement dans la maille orthorhombique de groupe d'espace $Pnma$.

L'affinement des données obtenues à des températures plus basses montre que le composé garde une structure orthorhombique de groupe d'espace $Pnma$. D'autres affinements en considérant des groupes d'espace de moindre symétrie ont été effectués sans que l'on obtienne de meilleurs facteurs de confiance.

Unité formulaire	Mn ₃ Sn ₂			
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	402,234			
Radiation	Mo K _α			
Symétrie	Orthorhombique			
Groupe d'espace	<i>Pnma</i>			
Température (K)	300	240	212	155
<i>a</i> (Å)	7,547(1)	7,539(1)	7,534(1)	7,523(1)
<i>b</i> (Å)	5,498(1)	5,488(1)	5,484(1)	5,473(1)
<i>c</i> (Å)	8,569(1)	8,565(1)	8,562(1)	8,554(1)
<i>V</i> (Å ³)	355,55(1)	354,42(1)	353,80(1)	352,26(1)
<i>ρ</i> calculé (g.cm ³)	7,51(1)	7,53(1)	7,55(1)	7,58(1)
Coef. D'abs. linéaire <i>μ</i> (cm ⁻¹)	244,68			
Réflexions collectées	7227	28626	23349	24191
Réflexions uniques	565	629	652	638
<i>F</i> (000)	700			
<i>R</i> _{int} (%)	1,70	1,49	2,80	3,35
Valeur finale de <i>R</i> (%)	1,07	2,62	1,64	3,81
Valeur finale de <i>R</i>_W (%)	0,91	2,00	1,10	1,76

TABLE 4.7 – Conditions d'enregistrement des données et affinement des paramètres de maille du composée Mn₃Sn₂ à différentes températures

Afin de mettre en évidence une modification de la géométrie des polyèdres atomiques, la description des polyèdres présentée précédemment et rappelée ci dessous va permettre de détailler l'évolution des distances et des angles interatomiques.

Dans la structure cristalline de Mn₃Sn₂, chaque atome d'étain est situé à l'intérieur d'un prisme d'atomes Mn₁, les atomes Sn₁ sont également à proximité de 3 atomes Mn₂ contre seulement 2 atomes Mn₂ pour les atomes Sn₂. La figure 4.21 détaille ces polyèdres et leurs configurations.

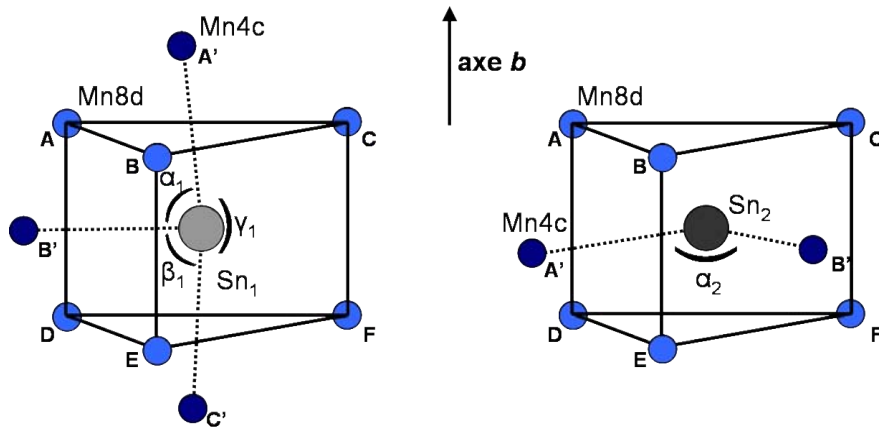


FIGURE 4.21 – Environnements atomiques des différents atomes d'étain

Température	Atome	Site	x		y		z	
300 K	Mn ₁	8 <i>d</i>	0,2296(1)		0,0062(1)		0,1297(1)	
	Mn ₂	4 <i>c</i>	0,9087(1)		0,25		0,1228(1)	
	Sn ₁	4 <i>c</i>	0,6009(1)		0,25		0,6421(1)	
	Sn ₂	4 <i>c</i>	0,5561(1)		0,25		0,0903(1)	
	Atome	Site	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
	Mn ₁	8 <i>d</i>	0,0098(1)	0,0078(1)	0,0111(2)	0,0000(1)	-0,0014(1)	0,0006(1)
	Mn ₂	4 <i>c</i>	0,0082(2)	0,0087(2)	0,0093(3)	0	-0,0001(1)	0
	Sn ₁	4 <i>c</i>	0,0122(1)	0,0070(1)	0,0092(1)	0	-0,0026(1)	0
	Sn ₂	4 <i>c</i>	0,0076(1)	0,0123(1)	0,0107(1)	0	0,0018(1)	0
Température	Atome	Site	x		y		z	
244 K	Mn ₁	8 <i>d</i>	0,2299(1)		0,0064(2)		0,1294(1)	
	Mn ₂	4 <i>c</i>	0,9088(2)		0,25		0,1227(2)	
	Sn ₁	4 <i>c</i>	0,6007(1)		0,25		0,6422(1)	
	Sn ₂	4 <i>c</i>	0,5564(1)		0,25		0,0907(1)	
	Atome	Site	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
	Mn ₁	8 <i>d</i>	0,0070(5)	0,0074(5)	0,0100(6)	-0,0010(5)	-0,0009(4)	0,0004(4)
	Mn ₂	4 <i>c</i>	0,0062(8)	0,0089(8)	0,0086(8)	0	0,0003(6)	0
	Sn ₁	4 <i>c</i>	0,0085(4)	0,0071(4)	0,0083(4)	0	-0,0003(6)	0
	Sn ₂	4 <i>c</i>	0,0047(3)	0,0108(4)	0,0098(4)	0	0,0016(3)	0
Température	Atome	Site	x		y		z	
212 K	Mn ₁	8 <i>d</i>	0,2305(1)		0,0061(1)		0,1294(1)	
	Mn ₂	4 <i>c</i>	0,9088(1)		0,25		0,1226(1)	
	Sn ₁	4 <i>c</i>	0,6004(1)		0,25		0,6421(1)	
	Sn ₂	4 <i>c</i>	0,5568(1)		0,25		0,0913(1)	
	Atome	Site	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
	Mn ₁	8 <i>d</i>	0,0071(2)	0,0057(2)	0,0082(2)	0,0002(1)	-0,0011(1)	0,0003(1)
	Mn ₂	4 <i>c</i>	0,0058(2)	0,0062(3)	0,0071(3)	0	-0,0001(2)	0
	Sn ₁	4 <i>c</i>	0,0087(1)	0,0047(1)	0,0067(1)	0	-0,0018(1)	0
	Sn ₂	4 <i>c</i>	0,0054(1)	0,0084(1)	0,0079(1)	0	0,0012(1)	0
Température	Atome	Site	x		y		z	
155 K	Mn ₁	8 <i>d</i>	0,2310(1)		0,0061(1)		0,1292(1)	
	Mn ₂	4 <i>c</i>	0,9091(1)		0,25		0,1223(1)	
	Sn ₁	4 <i>c</i>	0,6002(1)		0,25		0,6421(1)	
	Sn ₂	4 <i>c</i>	0,5573(1)		0,25		0,0920(1)	
	Atome	Site	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
	Mn ₁	8 <i>d</i>	0,0059(4)	0,0049(5)	0,0066(4)	0,0003(3)	0,0003(3)	-0,0006(3)
	Mn ₂	4 <i>c</i>	0,0049(6)	0,0052(6)	0,0063(5)	0	0,0002(4)	0
	Sn ₁	4 <i>c</i>	0,0066(3)	0,0043(3)	0,0055(2)	0	-0,0015(2)	0
	Sn ₂	4 <i>c</i>	0,0043(3)	0,0066(3)	0,0063(2)	0	0,0012(2)	0
$\bar{T}_j = \exp \left[-2\pi^2 \left(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^* \right) \right]$								

TABLE 4.8 – Résultats de l'affinement de diffractogrammes X de Mn₃Sn₂ obtenus à différentes températures

Le prisme formé par les atomes Mn_1 est régulier de base triangulaire, avec $\widehat{ABC} \approx \widehat{BCA} \approx \widehat{CAB} \approx 60 \pm 2^\circ$.

L'affinement des données récoltées à température ambiante (Tableaux 4.9 et 4.10), montre que les atomes Sn_1 sont quasiment au centre de ces prismes de manganèse (distances $\text{Sn}_1\text{-Mn}_1 \approx 2,8 \pm 0,1 \text{ \AA}$), les atomes Sn_2 sont également au centre de prismes légèrement plus grands (distances $\text{Sn}_2\text{-Mn}_1 \approx 2,9 \pm 0,1 \text{ \AA}$).

Températures		300 K	244 K	212 K	155 K
Distances interatomiques ($\text{\AA}$)	$\text{Sn}_1\text{Mn}_{1A}$	2,858	2,854	2,855	2,852
	$\text{Sn}_1\text{Mn}_{1B}$	2,728	2,727	2,724	2,722
	$\text{Sn}_1\text{Mn}_{1C}$	2,867	2,864	2,864	2,861
	$\text{Sn}_1\text{Mn}_{1D}$	2,858	2,854	2,855	2,852
	$\text{Sn}_1\text{Mn}_{1E}$	2,728	2,727	2,724	2,722
	$\text{Sn}_1\text{Mn}_{1F}$	2,867	2,864	2,864	2,861
	$\text{Sn}_1\text{Mn}_{2A'}$	2,755	2,750	2,748	2,743
	$\text{Sn}_1\text{Mn}_{2B'}$	2,695	2,690	2,687	2,680
	$\text{Sn}_1\text{Mn}_{2C'}$	2,755	2,750	2,748	2,743
Angles ($^\circ$)	α	86,28	86,25	86,26	86,24
	β	86,28	86,25	86,26	86,24
	γ	172,48	172,41	172,41	172,36

TABLE 4.9 – Résultats de l'affinement du diffractogramme X de Mn_3Sn_2

Températures		300 K	244 K	212 K	155 K
Distances interatomiques ($\text{\AA}$)	$\text{Sn}_2\text{Mn}_{1A}$	2,856	2,852	2,848	2,843
	$\text{Sn}_2\text{Mn}_{1B}$	3,044	3,040	3,036	3,030
	$\text{Sn}_2\text{Mn}_{1C}$	2,826	2,821	2,818	2,812
	$\text{Sn}_2\text{Mn}_{1D}$	2,856	2,852	2,848	2,843
	$\text{Sn}_2\text{Mn}_{1E}$	3,044	3,040	3,036	3,030
	$\text{Sn}_2\text{Mn}_{1F}$	2,826	2,821	2,818	2,812
	$\text{Sn}_2\text{Mn}_{2A'}$	2,676	2,671	2,666	2,659
	$\text{Sn}_2\text{Mn}_{2B'}$	2,698	2,696	2,691	2,686
Angles ($^\circ$)	α_2	108,37	108,49	108,71	108,92

TABLE 4.10 – Résultats de l'affinement du diffractogramme X de Mn_3Sn_2

Quand la température diminue, du moins jusqu'à 155 K, la maille cristalline se contracte de manière isotrope. Les positions atomiques, quant à elle, restent identiques si bien que les distances interatomiques entre atomes d'étain et de manganèse décroissent linéairement avec la température sans que les angles ne varient sensiblement.

La diffraction des rayons X sur monocristal permet une description complète de la structure de Mn_3Sn_2 , structure qui se décrit dans une maille orthorhombique ($Pnma$ jusqu'à basse température.

Bibliographie

- [1] L. M. Corliss and J. M. Hastings, Journal of Applied Physics **34**, 1192 (1963).
- [2] C. G. Shull, W. A. Strauser, and E. O. Wollan, Phys. Rev. **83**, 333 (1951).
- [3] M. Stange, H. Fjellvåg, S. Furuseth, and B. Hauback, Journal of Alloys and Compounds **259**, 140 (1997).
- [4] J. Lashley *et al.*, Cryogenics **43**, 369 (2003).
- [5] A. Tishin and Y. Spichkin, *the Magnetocaloric Effect and Its Applications* (Institute of Physics, Bristol, 2003).
- [6] A. O. Pecharsky *et al.*, Phys. Rev. B **68**, 134452 (2003).
- [7] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Physique des Solides, Traduction Française* (EDP Sciences, Paris, 2002).
- [8] G. R. Stewart, Review of Scientific Instruments **54**, 1 (1983).
- [9] K. A. Gschneidner Jr. and V. K. Pecharsky, Annual Review of Materials Science **30**, 387 (2000).
- [10] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner Jr., Journal of Applied Physics **86**, 565 (1999).
- [11] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner Jr., Journal of Magnetism and Magnetic Materials **200**, 44 (1999).
- [12] V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner, A. O. Pecharsky, and A. M. Tishin, Phys. Rev. B **64**, 144406 (2001).
- [13] A. Tishin, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **316**, 351 (2007).
- [14] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner Jr., Phys. Rev. Lett. **78**, 4494 (1997).
- [15] H. Wada and Y. Tanabe, Appl. Phys. Lett. **79**, 3302 (2001).
- [16] E. Brück *et al.*, Physica B : Condensed Matter **327**, 431 (2003).
- [17] B. G. Shen *et al.*, Advanced Materials **21**, 4545 (2009).
- [18] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner Jr., Journal of Applied Physics **90**, 4614 (2001).
- [19] [http ://www.ill.eu](http://www.ill.eu).
- [20] H. M. Rietveld, Journal of Applied Crystallography **2**, 65 (1969).
- [21] J. Rodriguez-Carvajal, *An Introduction to the Program FULLPROF 2000* (CEA, Saclay, 2001).
- [22] E. F. Bertaut, Acta Crystallographica Section A **24**, 217 (1968).

- [23] E. F. Bertaut, *in Magnetism* (Academic Press, New York, 1963), Vol. III, p. 186.
- [24] D. B. Litvin, *Acta Crystallographica Section A* **64**, 419 (2008).
- [25] P. Schobinger-Papamantellos, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **39**, 197 (1978).
- [26] T. Ericsson and R. Wäppling, *J. Phys. Colloques* **37**, C6 (1976).
- [27] C. Hohenemser, *Phys. Rev.* **139**, A185 (1965).
- [28] G. Le Caër, B. Malaman, G. Venturini, and I. B. Kim, *Phys. Rev. B* **26**, 5085 (1982).
- [29] T. Mazet, J. Tobola, G. Venturini, and B. Malaman, *Phys. Rev. B* **65**, 104406 (2002).
- [30] L. K. Perry, D. H. Ryan, and G. Venturini, *Phys. Rev. B* **75**, 144417 (2007).
- [31] P. Blaha, K. Schwarz, and P. Herzig, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 1192 (1985).
- [32] T. Mazet, H. Ihou-Mouko, J. F. Marêché, and B. Malaman, *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems* **51**, 173 (2006).
- [33] D. Torumba, V. Vanhoof, M. Rots, and S. Cottenier, *Phys. Rev. B* **74**, 014409 (2006).
- [34] P. Blaha *et al.*, *Wien2k : An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Technische Universität, Wien, Austria, 1999).
- [35] T. Mazet, Communication privée.
- [36] H. Haas *et al.*, *Hyperfine Interactions* **15**, 215 (1983), 10.1007/BF02159741.
- [37] G. Le Caër, J. M. Dubois, L. Häggström, and T. Ericsson, *Nuclear Instruments and Methods* **157**, 127 (1978).
- [38] D. Fruchart, B. Malaman, G. Le Caër, and B. Roques, *physica status solidi (a)* **78**, 555 (1983).
- [39] M. Reehuis *et al.*, *Phys. Rev. B* **73**, 094440 (2006).
- [40] M. Reehuis *et al.*, *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems* **64**, 27 (2008), 10.1140/epjb/e2008-00277-7.
- [41] C. Herring, *in Magnetism* (Academic Press, New York, 1966), Vol. IIb, p. 1.
- [42] È. L. Nagaev, *Soviet Physics Uspekhi* **25**, 31 (1982).
- [43] G. Rousse, J. Rodríguez-Carvajal, C. Wurm, and C. Masquelier, *Chemistry of Materials* **13**, 4527 (2001).
- [44] Y. Izyumov and V. Naish, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **12**, 239 (1979).

- [45] Y. Izyumov, V. Naish, and S. Petrov, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **13**, 275 (1979).
- [46] S. K. Kulshreshtha and P. Raj, Journal of Physics F : Metal Physics **12**, 377 (1982).

Chapitre 5

La solution solide $\text{Mn}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Sn}_2$

Le fer est l'élément voisin du manganèse dans le tableau périodique, son rayon atomique ($r_{\text{Fe}} = 1,274 \text{ \AA}$) est légèrement plus petit que celui du manganèse ($r_{\text{Mn}} = 1,304 \text{ \AA}$) [1, 2]. Il est également susceptible de porter un moment magnétique de même amplitude que celui du manganèse dans les alliages intermétalliques comme c'est notamment le cas dans les binaires T-Sn (où T = Mn ou Fe) [3–7].

La littérature rapporte que la substitution d'atomes de manganèse par des atomes de fer peut modifier les propriétés magnétiques et magnétocaloriques de matériaux magnétoréfrigérants, citons par exemple les familles $\text{Mn}_{5-x}\text{Fe}_x\text{Si}_3$ [8] ou encore $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_{11,7}\text{Si}_{1,3}\text{H}_\delta$ [9, 10].

5.1 Synthèse et diffraction des rayons X

Les échantillons de la série $\text{Mn}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Sn}_2$ ($0,1 \leq x \leq 0,9$) ont été synthétisés suivant le protocole décrit dans le paragraphe 3.1.2 page 74, toujours par une succession de broyages et de recuits d'abord à 475, puis 750, et enfin 475 °C.

Composé	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	Densité (g.cm ⁻³)
$\text{Mn}_{2,9}\text{Fe}_{0,1}\text{Sn}_2$	7,542(1)	5,492(1)	8,564(1)	354,73	7,53
$\text{Mn}_{2,8}\text{Fe}_{0,2}\text{Sn}_2$	7,532(1)	5,485(1)	8,549(1)	353,18	7,57
$\text{Mn}_{2,7}\text{Fe}_{0,3}\text{Sn}_2$	7,523(1)	5,480(1)	8,536(1)	351,91	7,60
$\text{Mn}_{2,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Sn}_2$	7,510(1)	5,470(1)	8,516(1)	349,83	7,64
$\text{Mn}_{2,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Sn}_2$	7,506(1)	5,469(1)	8,511(1)	349,38	7,65
$\text{Mn}_{2,4}\text{Fe}_{0,6}\text{Sn}_2$	7,495(1)	5,459(1)	8,497(1)	347,66	7,69
$\text{Mn}_{2,3}\text{Fe}_{0,7}\text{Sn}_2$	7,489(1)	5,456(1)	8,487(1)	346,66	7,72
$\text{Mn}_{2,2}\text{Fe}_{0,8}\text{Sn}_2$	7,478(1)	5,446(1)	8,474(1)	345,11	7,76
$\text{Mn}_{2,1}\text{Fe}_{0,9}\text{Sn}_2$	7,471(2)	5,440(1)	8,466(1)	344,08	7,78

TABLE 5.1 – Paramètres de maille et densité des composés $\text{Mn}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Sn}_2$ ($0,1 \leq x \leq 0,9$)

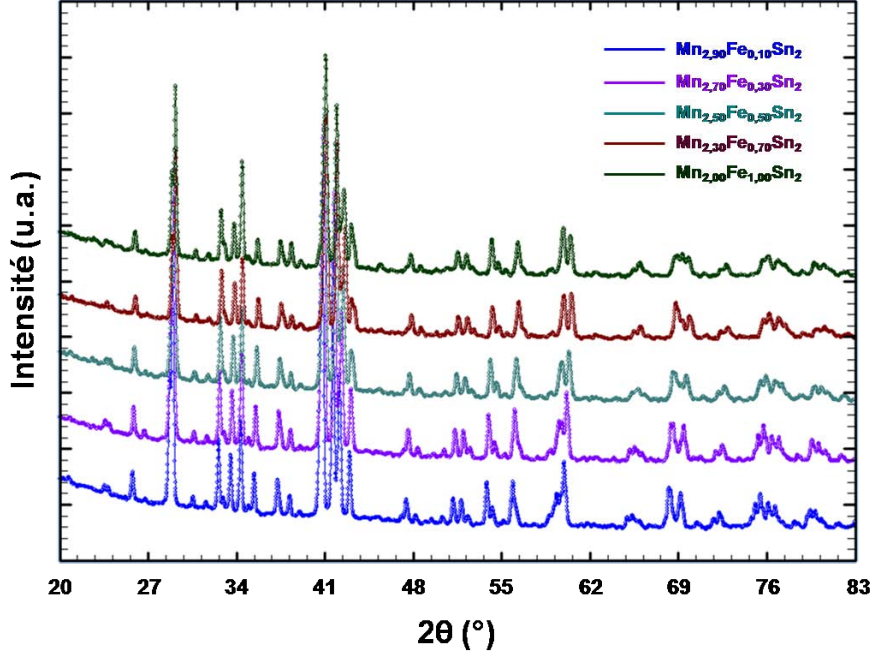


FIGURE 5.1 – Diffractogrammes X de composés de la série $\text{Mn}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Sn}_2$

La figure 5.1 rassemble des diffractogrammes obtenus par diffraction des rayons X, les paramètres de maille affinés par méthode Rietveld sont rassemblés dans le tableau 5.1.

Les diffractogrammes montrent que chacun des composés de la famille $\text{Mn}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Sn}_2$ ($0,1 \leq x \leq 0,9$) cristallise dans la structure orthorhombique $Pnma$ isotype de Ni_3Sn_2 .

Quelques pics supplémentaires attribués à la présence des phases antiferromagnétiques MnO ($T_N = 120$ K [11]) et MnSn_2 ($T_N = 330$ K [7]) sont également observés.

L'analyse à la microsonde de Castaing montre que les alliages sont homogènes avec des stœchiométries réelles proches des compositions nominales, elle révèle également la présence de fer substitué dans la phase MnSn_2 .

Quand x augmente, le volume de la maille diminue en accord avec la différence de taille entre les atomes de manganèse et de fer. L'évolution des paramètres de maille en fonction du taux de substitution présentée sur la figure 5.2, montre que le volume diminue linéairement et de façon isotrope.

La synthèse de Mn_2FeSn_2 (c'est à dire quand $x = 1$) conduit à des échantillons contenant une forte proportion de la phase FeSn , tandis que la phase pseudo-ternaire obtenue présente une composition où $x \approx 0,93$, ce qui suggère que la limite de la solution solide $\text{Mn}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Sn}_2$ est atteinte pour cette valeur de x , du moins avec le protocole de synthèse employé.

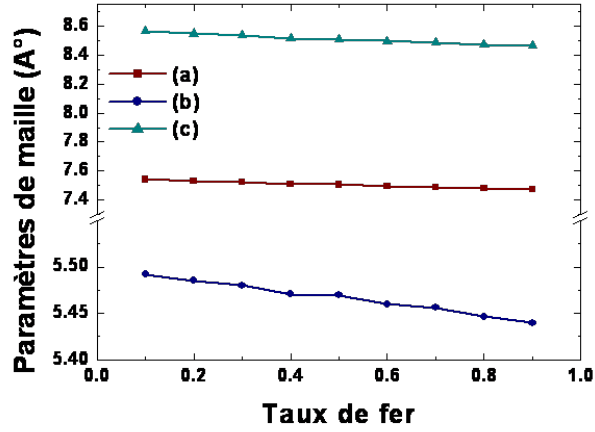


FIGURE 5.2 – Évolution des paramètres de maille en fonction du taux de substitution x des composés $\text{Mn}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Sn}_2$

5.2 Propriétés magnétiques

5.2.1 Mesures magnétiques

Des mesures magnétiques ont été effectuées pour évaluer l'influence de la substitution par le fer sur les propriétés magnétiques du composé d'origine.

Dans un premier temps, les variations thermiques de l'aimantation, présentées sur la figure 5.3 ont été mesurées pour des valeurs de champ appliqué $\mu_0 H$ de 0,05 T en ZFC (Zero-Field-Cooled).

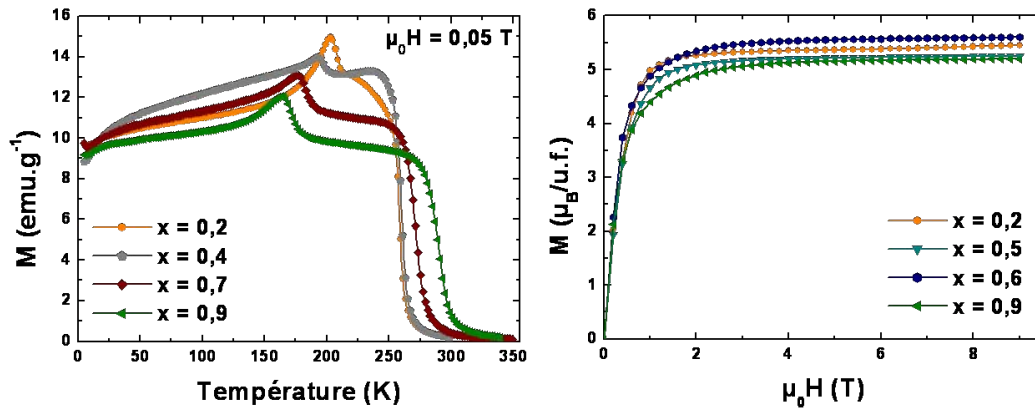


FIGURE 5.3 – Courbes thermomagnétiques ZFC et courbes d'aimantation en fonction du champ à 5 K de quelques composés de la famille $\text{Mn}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Sn}_2$

Les courbes obtenues sont similaires à celles de Mn_3Sn_2 . En effet, les alliages s'ordonnent ferromagnétiquement à T_{C1} , puis subissent une seconde mise en ordre de type ferromagnétique à T_{C2} , enfin leurs aimantations passent par un maximum à T_t comme c'est le cas pour le binaire à la réorientation des spins.

Cependant, la substitution du manganèse par le fer entraîne une variation de ces températures de transition (Tableau 5.2).

Composé	T_{C1} (K)	T_{C2} (K)	T_t (K)	M (μ_B /u.f.)
$\text{Mn}_{2,9}\text{Fe}_{0,1}\text{Sn}_2$	259	205	200	5,3
$\text{Mn}_{2,8}\text{Fe}_{0,2}\text{Sn}_2$	258	208	203	5,5
$\text{Mn}_{2,7}\text{Fe}_{0,3}\text{Sn}_2$	259	208	206	5,4
$\text{Mn}_{2,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Sn}_2$	260	197	193	5,4
$\text{Mn}_{2,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Sn}_2$	261	193	190	5,3
$\text{Mn}_{2,4}\text{Fe}_{0,6}\text{Sn}_2$	268	185	176	5,6
$\text{Mn}_{2,3}\text{Fe}_{0,7}\text{Sn}_2$	271	183	176	5,5
$\text{Mn}_{2,2}\text{Fe}_{0,8}\text{Sn}_2$	283	175	168	5,4
$\text{Mn}_{2,1}\text{Fe}_{0,9}\text{Sn}_2$	290	171	164	5,2

TABLE 5.2 – Températures de transition et aimantations maximales à 5 K des composés $\text{Mn}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Sn}_2$

On observe que la température de transition T_{C1} ne varie pas de façon linéaire avec le taux de fer, pour $x \leq 0,5$ celle-ci reste à peu près constante, mais augmente pour les plus hauts taux de substitution, atteignant 290 K pour $x = 0,9$.

Inversement, les valeurs de T_{C2} et T_t décroissent quand le taux de fer augmente, ainsi pour le composé $\text{Mn}_{2,1}\text{Fe}_{0,9}\text{Sn}_2$, elles valent respectivement 171 et 164 K.

Les courbes d'aimantation en fonction du champ mesurées à 5 K (Figure 5.3) sont caractéristiques de matériaux ferromagnétiques doux.

Il ne semble pas y avoir de lien entre le taux de fer et les valeurs d'aimantation maximales et celles-ci tendent toutes vers un moment magnétique moyen de $1,8 \mu_B$ par atome métallique.

La superposition des courbes d'aimantation, obtenues à partir de mesures en FCC et FCW (Field-Cooled-Cooling et Field-Cooled-Warming) (Figure 5.4), montrent l'absence d'hystérèse en température au niveau des températures de mise en ordre ce qui est caractéristique de transitions du second ordre.

Aux basses températures, un fort décalage entre les courbes d'aimantation est observé, ce phénomène est dû au blocage des parois des domaines [12].

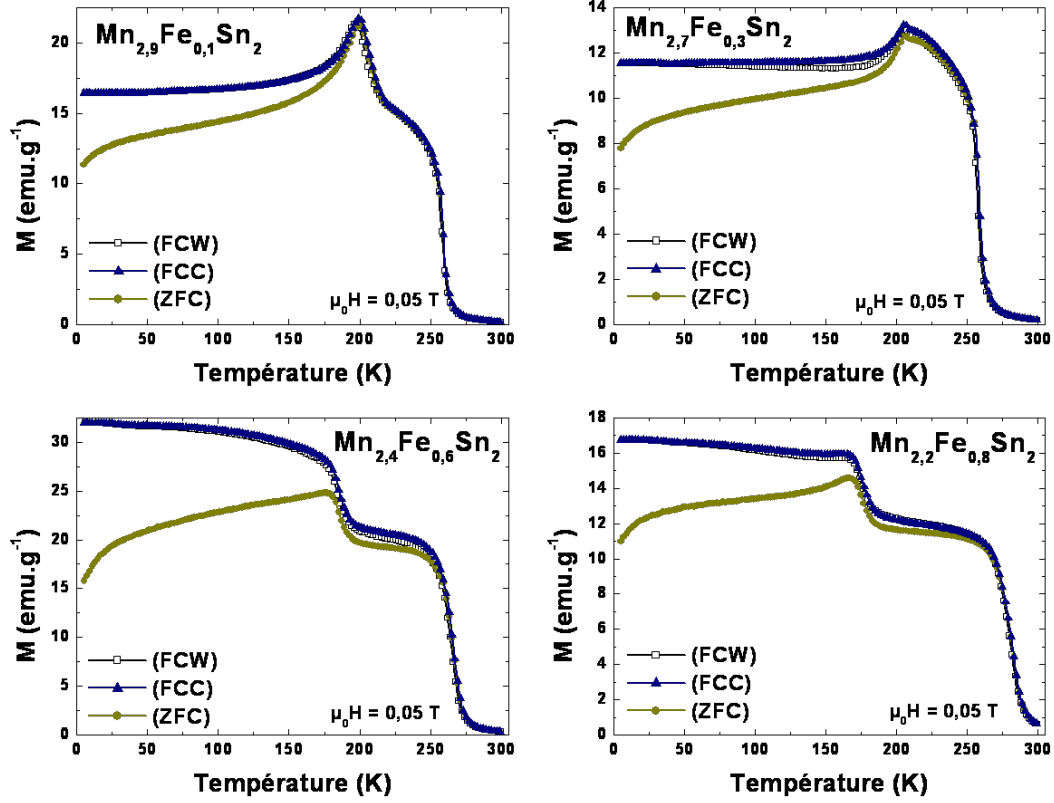


FIGURE 5.4 – Évolution de l'aimantation en fonction de la température pour quelques composés de la série $\text{Mn}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Sn}_2$ ($x = 0, 1, 0, 3, 0, 6$ et $0, 8$) mesurée sous un champ de $0,05 \text{ T}$ dans des conditions ZFC, FCC et FCW

Ces courbes montrent également que la substitution par le fer des atomes de manganèse modifie le comportement magnétique du binaire :

- Pour $x \leq 0,4$, comme pour Mn_3Sn_2 , l'aimantation passe par un maximum à T_t avant de décroître lors du refroidissement, bien que de manière moins abrupte quand $x = 0,3$ et $0,4$.
- Quand $x = 0,5$ et $0,6$, seules les deux transitions de type ferromagnétique restent visibles sur les courbes obtenues en FC.

La baisse de l'aimantation normalement observée à T_t n'est plus détectée en FCC, du moins pour un champ appliqué de $0,05 \text{ T}$, ce qui suggère que la réorientation des moments magnétiques n'a plus lieu pour ces compositions.

En ZFC, la diminution de l'aimantation est toujours observée, elle n'est ici que la conséquence du blocage des parois [12].

- Pour $x \geq 0,7$, l'aimantation se stabilise plus ou moins en dessous de T_{C2} et l'aimantation passe de nouveau par un maximum à T_t .

Alors que le taux de fer augmente, T_{C2} et T_t tendent à se rapprocher, jusqu'à la disparition, pour $x = 0,5$ et $0,6$, du maximum à T_t sur les courbes FC. Dans le binaire, cette transition est liée à la réorientation des spins qui pourrait ne plus exister pour $x = 0,5$ et $0,6$. Pour des valeurs de x plus élevées, le passage par un maximum de la courbe d'aimantation est à nouveau observé. Ceci suggère que bien que les composés subissent toujours deux transitions de nature ferromagnétique, les configurations adoptées par les moments portés par les atomes métalliques diffèrent probablement de celles de Mn_3Sn_2 le long de la série.

Les mesures magnétiques semblent montrer que le comportement des composés de la famille $\text{Mn}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Sn}_2$ pourrait être similaire à celui de Mn_3Sn_2 pour les faibles et fortes valeurs de x . Toutefois, pour des valeurs intermédiaires, la disparition de T_t , attribuée à la réorientation des moments des atomes de manganèse des deux sites, justifie une étude plus approfondie des structures magnétiques de ces alliages.

5.2.2 Diffraction des neutrons

La structure magnétique de Mn_3Sn_2 a été présentée dans le chapitre précédent (4.3 page 110).

Pour rappel, la figure 4.17 schématise les différentes structures magnétiques de Mn_3Sn_2 se succédant à T_{C1} , T_{C2} et T_t .

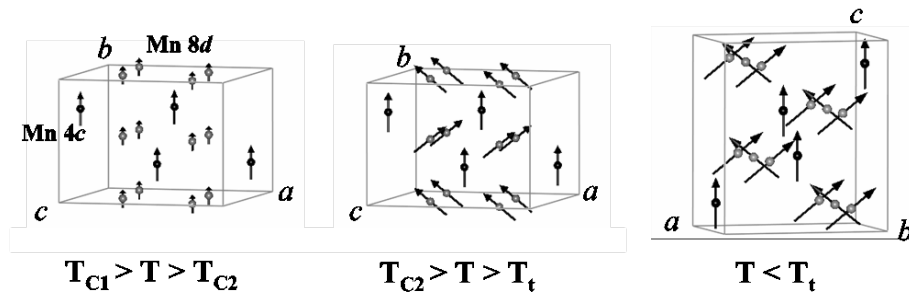


FIGURE 5.5 – Représentation schématique des structures magnétiques de Mn_3Sn_2 . Seuls les atomes de manganèse sont représentés (en gris ceux des sites $8d$, en noir ceux des sites $4c$). Pour des raisons de clarté, l'orientation des axes du cristal est changé pour $T < T_t$

Une série de diffractogrammes neutrons a été enregistrée entre 300 et 2 K à l'aide du diffractomètre D1B (ILL, $\lambda = 2,52 \text{ \AA}$) (3.4.2 page 88).

Composés $\text{Mn}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Sn}_2$ dans l'état paramagnétique

Les diagrammes enregistrés dans le domaine paramagnétique confirment que l'ensemble des composés substitués au fer adoptent la structure $Pnma$ du binaire. Les réflexions dues aux impuretés MnSn_2 et MnO sont également identifiées.

Les affinements à 300 K de certains des alliages étudiés sont présentés dans les tableaux 5.3, 5.4 et 5.5.

Atome	Position	x	y	z	Taux d'occupation
Mn₁	$8d$	0,232(1)	0,006(1)	0,142(2)	0,989(2)
Fe₁	$8d$	0,232(1)	0,006(1)	0,142(2)	0,011(2)
Mn₂	$4c$	0,905(1)	0,25	0,119(1)	0,448(1)
Fe₂	$4c$	0,905(1)	0,25	0,119(1)	0,052(1)
Sn₁	$4c$	0,601(1)	0,25	0,646(1)	0,500
Sn₁	$4c$	0,556(1)	0,25	0,089(1)	0,500
$R_{\text{Bragg}} = 5,0 \%$ $R_{\text{wp}} = 8,5 \%$					

TABLE 5.3 – Résultats de l'affinement du diffractogramme neutronique de $\text{Mn}_{2,9}\text{Fe}_{0,1}\text{Sn}_2$ à 300 K

Atome	Position	x	y	z	Taux d'occupation
Mn₁	$8d$	0,230(1)	0,003(2)	0,131(2)	0,934(1)
Fe₁	$8d$	0,230(1)	0,003(2)	0,131(2)	0,066(1)
Mn₂	$4c$	0,906(1)	0,25	0,127(1)	0,270(1)
Fe₂	$4c$	0,906(1)	0,25	0,127(1)	0,230(1)
Sn₁	$4c$	0,600(1)	0,25	0,639(1)	0,500
Sn₁	$4c$	0,554(1)	0,25	0,093(1)	0,500
$R_{\text{Bragg}} = 5,2 \%$ $R_{\text{wp}} = 7,6 \%$					

TABLE 5.4 – Résultats de l'affinement du diffractogramme neutronique de $\text{Mn}_{2,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Sn}_2$ à 300 K

Atome	Position	x	y	z	Taux d'occupation
Mn₁	$8d$	0,230(1)	0,007(2)	0,141(2)	0,900(2)
Fe₁	$8d$	0,230(1)	0,007(2)	0,141(2)	0,100(1)
Mn₂	$4c$	0,906(1)	0,25	0,129(1)	0,169(1)
Fe₂	$4c$	0,906(1)	0,25	0,129(1)	0,331(1)
Sn₁	$4c$	0,600(1)	0,25	0,640(1)	0,500
Sn₁	$4c$	0,556(1)	0,25	0,095(1)	0,500
$R_{\text{Bragg}} = 6,9 \%$ $R_{\text{wp}} = 10,1 \%$					

TABLE 5.5 – Résultats de l'affinement du diffractogramme neutronique de $\text{Mn}_{2,2}\text{Fe}_{0,8}\text{Sn}_2$ à 295 K

Les facteurs de diffusion du fer et du manganèse sont très différents dans le cas de la diffraction des neutrons ($b_{\text{Mn}} = -3,75$ et $b_{\text{Fe}} = 9,45$).

Il est donc possible, à partir des mesures à 300 K, de déterminer la répartition des atomes de fer sur les sites cristallographiques $4c$ et $8d$ (Tableau 5.6).

Composés	4c		8d	
	Mn (%)	Fe (%)	Mn (%)	Fe (%)
Mn_{2,9}Fe_{0,1}Sn₂	90	10	99	1
Mn_{2,8}Fe_{0,2}Sn₂	82	18	98	2
Mn_{2,7}Fe_{0,3}Sn₂	74	26	98	2
Mn_{2,6}Fe_{0,4}Sn₂	60	40	95	5
Mn_{2,5}Fe_{0,5}Sn₂	54	46	93	7
Mn_{2,4}Fe_{0,6}Sn₂	54	46	91	9
Mn_{2,3}Fe_{0,7}Sn₂	50	50	90	10
Mn_{2,2}Fe_{0,8}Sn₂	34	66	90	10
Mn_{2,1}Fe_{0,9}Sn₂	30	70	85	15

TABLE 5.6 – Répartition des atomes de fer et de manganèse sur les sites métalliques 4c et 8d de la structure $Pnma$ pour les composés de la famille $Mn_{3-x}Fe_xSn_2$

On constate que le fer se localise préférentiellement sur le site 4c pour chacune des compositions étudiées. Par conséquent, pour les affinements des structures magnétiques à basse température, le facteur de diffusion magnétique utilisé pour les atomes du site 8d sera celui du manganèse, tandis que le facteur de diffusion du fer sera préféré pour le site 4c quand $x \geq 0,7$.

5.2.3 Résolution de la structure magnétique des alliages $Mn_{3-x}Fe_xSn_2$

Les thermodiffractogrammes des composés au fer sont semblables à ceux de Mn_3Sn_2 quand x est faible, mais différent quand le taux de substitution augmente ce qui confirme un comportement magnétique différent en fonction du taux de substitution.

Les composés $Mn_{3-x}Fe_xSn_2$ où $x \leq 0,4$

Les thermodiffractogrammes des composés faiblement substitués en fer sont similaires à ceux du composé Mn_3Sn_2 (Figure 5.6).

Pour les composés où le taux de substitution est faible ($x \leq 0,4$), les courbes représentant l'évolution thermique de l'intensité de certains pics de diffraction caractéristiques sont tracées sur la figure 5.7. Celles-ci présentent un comportement analogue à celles obtenues pour Mn_3Sn_2 (4.11 page 115) :

- à T_{C1} , l'intensité de la réflexion (101) augmente,
- à T_{C2} , la raie antiferromagnétique (010) apparaît,
- à T_t les intensités des pics (011) et (220)+(122)+(311) augmentent et celle du pic (101) se stabilise.

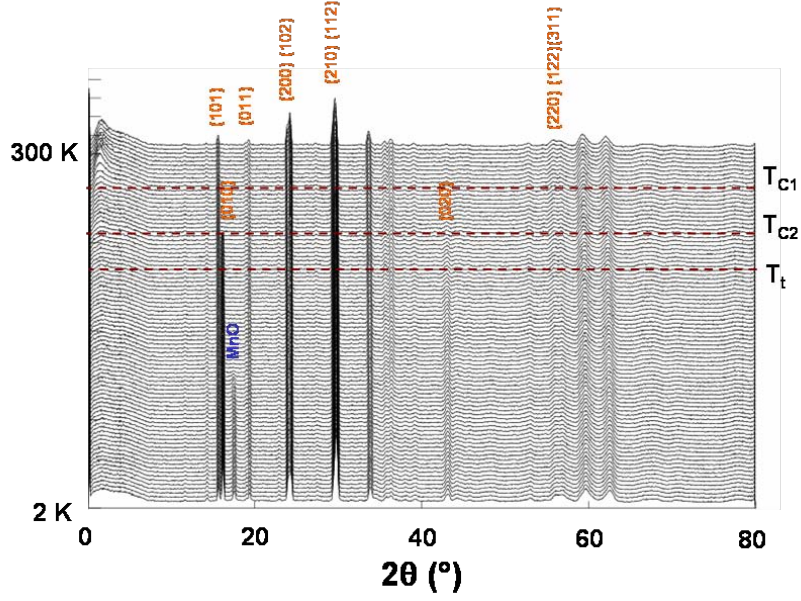


FIGURE 5.6 – Thermodiffractogramme neutronique de $\text{Mn}_{2.9}\text{Fe}_{0.1}\text{Sn}_2$

Les affinements ont donc été menés en considérant les mêmes modes magnétiques que dans Mn_3Sn_2 (Tableau 4.3 page 113) :

- pour $T_{C2} < T < T_{C1}$, les atomes des deux sites métalliques, sont ferromagnétiques avec des moments parallèles à $\vec{b}_{(F_y, F_{By})}$,
- pour $T_t < T < T_{C2}$, les atomes du site 4c sont ferromagnétiques suivant $\vec{b}_{(F_y)}$ et ceux du site 8d adoptent une configuration ferromagnétique cantée suivant $\vec{b}_{(F_{By})}$ avec une composante antiferromagnétique suivant $\vec{a}_{(A_{Bx}F_{By})}$,
- pour $T < T_t$, les atomes des sites 4c et 8d s'orientent maintenant ferromagnétiquement selon $\vec{c}_{F_z}$, les atomes du site 8d gardent leur composante antiferromagnétique suivant $\vec{a}_{(A_{Bx}F_{Bz})}$ pour $T < T_t$.

Quand x augmente, le domaine de température intermédiaire ($T_t \leq T \leq T_{C2}$) se restreint en raison du rapprochement de T_{C2} et T_t .

Dans le cas des composés $\text{Mn}_{2.7}\text{Fe}_{0.3}\text{Sn}_2$ et $\text{Mn}_{2.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Sn}_2$, les températures T_{C2} et T_t sont très proches (moins de 5 K d'écart) si bien qu'aucun spectre neutron entre ces deux températures n'a pu être enregistré. Pour ces compositions, la réorientation s'effectue à peine quelques degrés en dessous de la température de mise en ordre ferromagnétique cantée des atomes du site 8d.

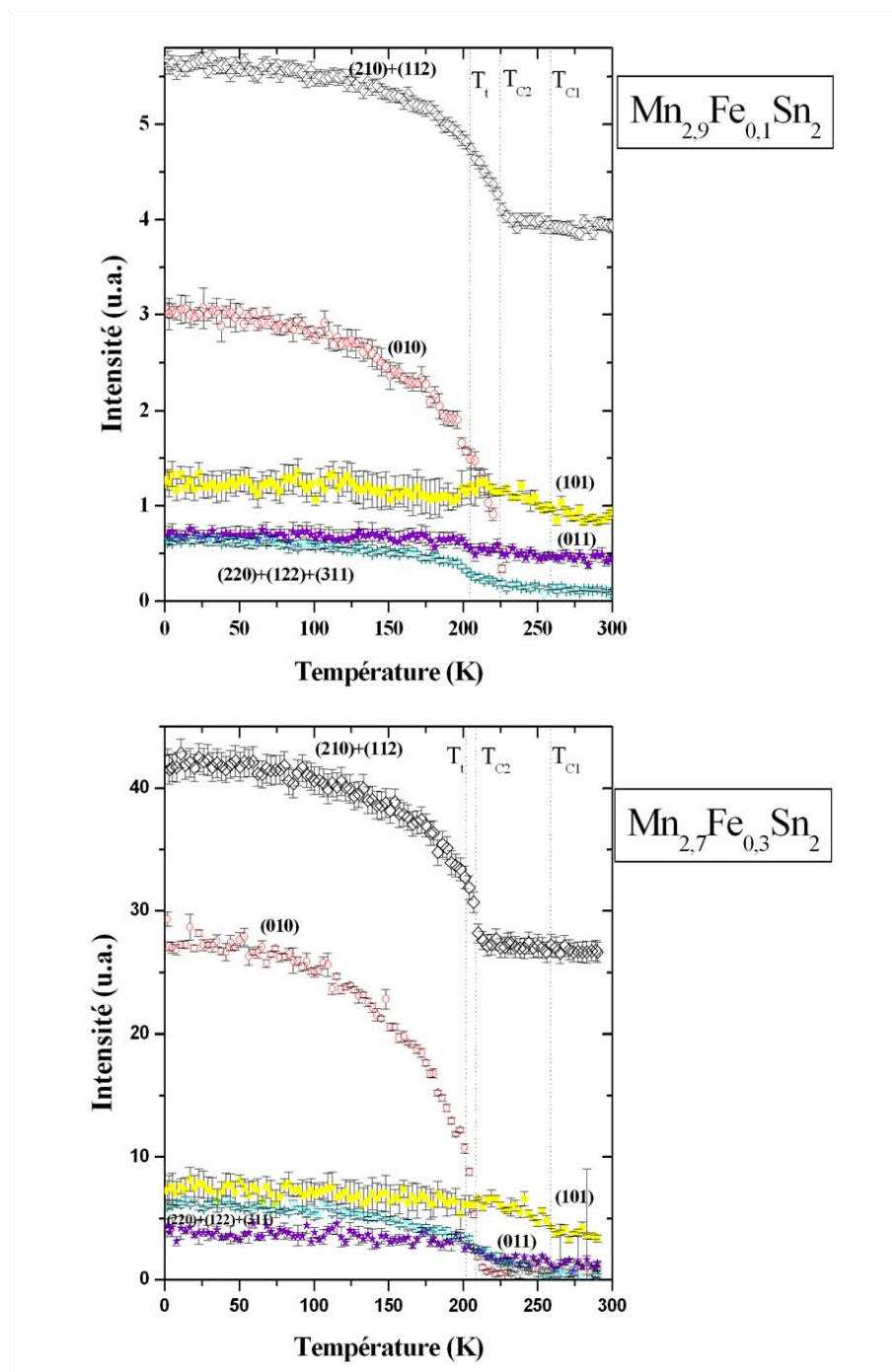


FIGURE 5.7 – Évolution des intensités de pics caractéristiques en fonction de la température des composés Mn_{2.9}Fe_{0.1}Sn₂ et Mn_{2.7}Fe_{0.3}Sn₂

Ces hypothèses conduisent à des affinements de bonne qualité (Figure 5.8).

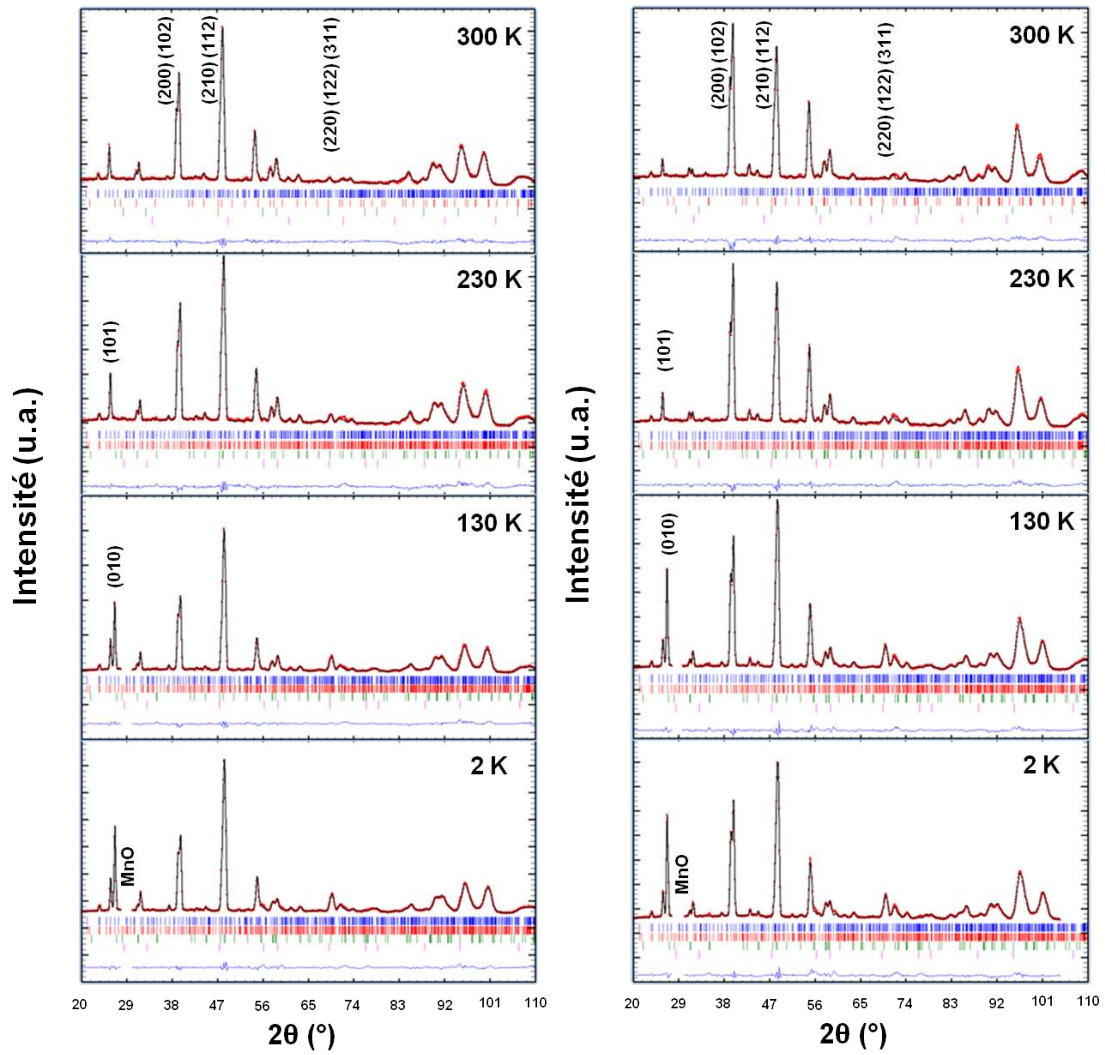


FIGURE 5.8 – Diffractogrammes neutroniques des composés $\text{Mn}_{2,9}\text{Fe}_{0,1}\text{Sn}_2$ et $\text{Mn}_{2,7}\text{Fe}_{0,3}\text{Sn}_2$

Les moments magnétiques ainsi que les principaux facteurs de confiance sont rassemblés dans les tableaux 5.7, 5.8, 5.9 et 5.10.

Pour ces taux de substitution, les valeurs des moments magnétiques portés par les atomes du site $8d$ sont du même ordre de grandeur que celles obtenues pour Mn_3Sn_2 ($\approx 2,97 \mu_B$) (4.4 page 115). Pour ces atomes, la composante antiferromagnétique est plus grande que la composante ferromagnétique.

Les atomes des sites $4c$, quant à eux, voient l'amplitude de leurs moments diminuer quand la teneur en fer augmente allant de $2,26 \mu_B$ pour $x = 0,1$ à $1,98 \mu_B$ pour $x = 0,4$.

		230 K	200 K	130 K	2 K
Mn 8d	Mode	F_{By}	$A_{Bx}F_{By}$	$A_{Bx}F_{Bz}$	$A_{Bx}F_{Bz}$
	$m_x(\mu_B)$		1,60(1)	2,04(1)	2,15(2)
	$m_y(\mu_B)$	1,11(4)	1,36(3)		
	$m_z(\mu_B)$			1,69(2)	1,78(2)
	$m(\mu_B)$	1,11(4)	2,10(2)	2,64(2)	2,79(2)
Mn 4c	Mode	F_y	F_y	F_z	F_z
	$m_x(\mu_B)$				
	$m_y(\mu_B)$	1,58(5)	1,92(3)		
	$m_z(\mu_B)$			2,05(4)	2,22(5)
	$m(\mu_B)$	1,58(5)	1,92(3)	2,05(4)	2,22(5)
R_{magn}, R_{wp} (%)		10,2 ; 8,0	7,9 ; 8,3	4,1 ; 7,5	4,7 ; 8,9

TABLE 5.7 – Affinements des moments magnétiques portés par les atomes de manganèse des sites 8d et 4c à partir des mesures neutrons effectuées sur le composé $Mn_{2,9}Fe_{0,1}Sn_2$

		230 K	205 K	130 K	2 K
Mn 8d	Mode	F_{By}	$A_{Bx}F_{By}$	$A_{Bx}F_{Bz}$	$A_{Bx}F_{Bz}$
	$m_x(\mu_B)$		1,26(1)	2,10(1)	2,14(2)
	$m_y(\mu_B)$	0,87(4)	1,06(4)		
	$m_z(\mu_B)$			1,59(4)	1,77(4)
	$m(\mu_B)$	0,87(4)	1,65(3)	2,56(3)	2,78(3)
Mn 4c	Mode	F_y	F_y	F_z	F_z
	$m_x(\mu_B)$				
	$m_y(\mu_B)$	1,38(5)	1,95(4)		
	$m_z(\mu_B)$			2,22(5)	2,26(5)
	$m(\mu_B)$	1,38(5)	1,95(4)	2,22(5)	2,26(5)
R_{magn}, R_{wp} (%)		11,6 ; 6,1	11,4 ; 11,1	8,0 ; 11,6	8,3 ; 13,2

TABLE 5.8 – Affinements des moments magnétiques portés par les atomes de manganèse des sites 8d et 4c à partir des mesures neutrons effectuées sur le composé $Mn_{2,8}Fe_{0,2}Sn_2$

		230 K	100 K	2 K
Mn 8d	Mode	F_{By}	$A_{Bx}F_{Bz}$	$A_{Bx}F_{Bz}$
	$m_x(\mu_B)$		2,00(1)	2,17(1)
	$m_y(\mu_B)$	0,87(4)		
	$m_z(\mu_B)$		1,64(3)	1,95(3)
	$m(\mu_B)$	0,87(4)	2,69(3)	2,92(2)
Mn 4c	Mode	F_y	F_z	F_z
	$m_x(\mu_B)$			
	$m_y(\mu_B)$	1,44(5)		
	$m_z(\mu_B)$		1,93(4)	2,00(4)
	$m(\mu_B)$	1,44(5)	1,93(4)	2,00(4)
R_{magn}, R_{wp} (%)		15,1 ; 8,4	4,5 ; 7,6	6,4 ; 8,9

TABLE 5.9 – Affinements des moments magnétiques portés par les atomes de manganèse des sites 8d et 4c à partir des mesures neutrons effectuées sur le composé $Mn_{2,7}Fe_{0,3}Sn_2$

		230 K	2 K
Mn 8d	Mode	F_{By}	$A_{Bx}F_{Bz}$
	$m_x(\mu_B)$		2,08(1)
	$m_y(\mu_B)$	1,02(6)	
	$m_z(\mu_B)$		1,97(4)
	$m(\mu_B)$	1,02(6)	2,87(4)
Mn 4c	Mode	F_y	F_z
	$m_x(\mu_B)$		
	$m_y(\mu_B)$	1,32(7)	
	$m_z(\mu_B)$		1,98(7)
	$m(\mu_B)$	1,32(7)	1,98(7)
R_{magn}, R_{wp} (%)		16,1 ; 9,9	5,5 ; 8,4

TABLE 5.10 – Affinements des moments magnétiques portés par les atomes de manganèse des sites 8d et 4c à partir des mesures neutrons effectuées sur le composé $\text{Mn}_{2,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Sn}_2$

Les composés $\text{Mn}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Sn}_2$ où $x = 0,5$ et $0,6$

Pour ces compositions, le thermodiffractogramme (Figure 5.9) présente moins de similitudes avec celui du composé non substitué.

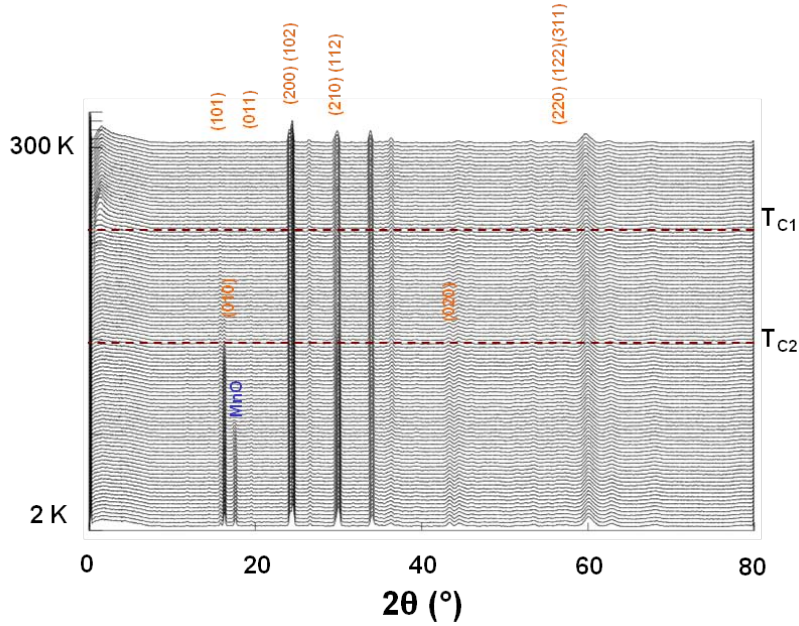


FIGURE 5.9 – Thermodiffractogramme neutron de $\text{Mn}_{2,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Sn}_2$

L'observation de l'évolution thermique des intensités des pics magnétiques (Figure 5.10) confirme d'une part leur similarité : l'intensité des pics (101), (011) et du groupe de pic (220)+(122)+(311) évoluent continûment après T_{C2} mais ne présentent pas les variations caractéristiques d'une réorientation des composantes ferromagnétiques ce qui coïncide avec l'absence d'une troisième température de transition observée sur les données magnétiques.

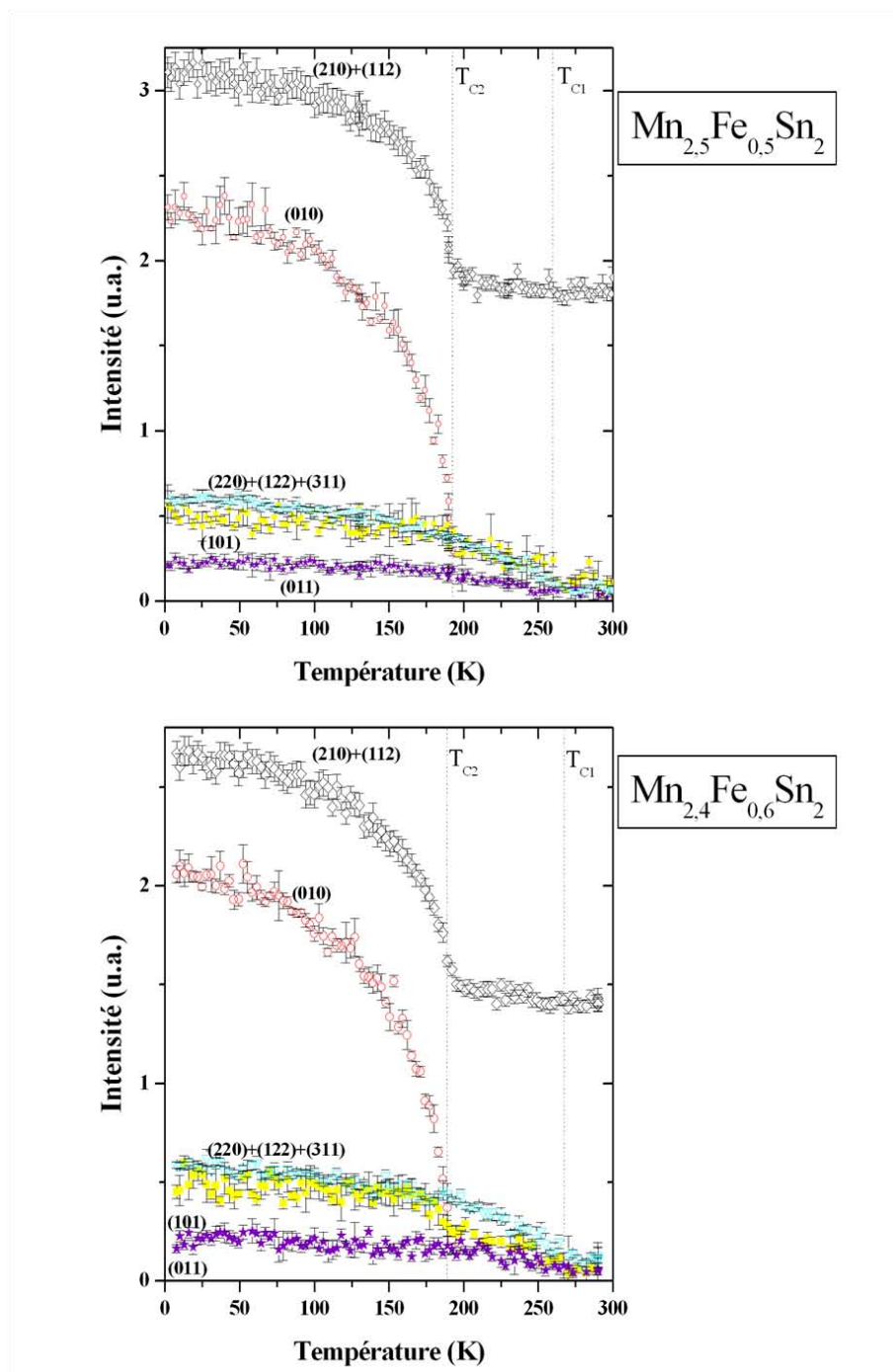


FIGURE 5.10 – Évolution des intensités de pics caractéristiques en fonction de la température du composé $\text{Mn}_{2.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Sn}_2$

Ceci laisse également entendre que la réorientation des spins n'a pas lieu chez ces composés.

Le comportement de ces composés diffère donc de celui de Mn_3Sn_2 et le modèle utilisé précédemment n'est plus adapté.

De nouveaux modèles compatibles avec l'évolution des intensités des pics magnétiques, et respectant les modes magnétiques autorisés, ont été envisagés.

L'intensité des pics (011) et (220)+(122)+(311) est plus forte quand les composantes ferromagnétiques s'alignent suivant l'axe $\vec{c}$. L'apparition du pic antiferromagnétique (010) indique, quant à elle, la présence d'une composante de type A_{Bx} .

Le modèle magnétique dont les affinements sont les plus convaincants est le suivant :

- entre T_{C1} et T_{C2} , les atomes des sites $8d$ et $4c$ s'ordonnent ferromagnétiquement selon l'axe $\vec{c}_{(F_{Bz}, F_z)}$,
- en dessous de T_{C2} , les moments des atomes des sites $8d$ s'arrangent de manière cantée avec leur composante ferromagnétique suivant $\vec{c}_{F_{Bz}}$ et leur composante anti-ferromagnétique suivant $\vec{a}_{A_{Bx}, F_{Bz}}$ tandis que les moments du site $4c$ restent ordonnés ferromagnétiquement selon $\vec{c}$ dans tout le domaine ordonné.

Les résultats des affinements, présentés sur la figure 5.11 et dans les tableaux 5.11 et 5.12, montrent que ce modèle semble le plus approprié pour décrire la structure magnétique des composés substitués où $x = 0,5$ ou $0,6$.

		230 K	190 K	130 K	2 K
Mn 8d	Mode	F_{Bz}	$A_{Bx}F_{Bz}$	$A_{Bx}F_{Bz}$	$A_{Bx}F_{Bz}$
	$m_x(\mu_B)$		0,64(2)	1,55(1)	1,76(2)
	$m_y(\mu_B)$				
	$m_z(\mu_B)$	1,00(4)	1,40(3)	1,68(3)	1,75(4)
	$m(\mu_B)$	1,00(4)	1,54(3)	2,29(3)	2,48(3)
Mn 4c	Mode	F_z	F_z	F_z	F_z
	$m_x(\mu_B)$				
	$m_y(\mu_B)$				
	$m_z(\mu_B)$	1,15(5)	1,42(4)	1,59(4)	1,78(5)
	$m(\mu_B)$	1,15(5)	1,42(4)	1,59(4)	1,78(5)
R_{magn}, R_{wp} (%)		12,2 ; 8,2	9,4 ; 8,1	6,1 ; 8,0	4,6 ; 10,1

TABLE 5.11 – Affinements des moments magnétiques portés par les atomes de manganèse des sites $8d$ et $4c$ à partir des mesures neutrons effectuées sur le composé $\text{Mn}_{2,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Sn}_2$

		230 K	130 K	10 K
Mn 8d	Mode	F_{Bz}	$A_{Bx}F_{Bz}$	$A_{Bx}F_{Bz}$
	$m_x(\mu_B)$		1,52(2)	1,67(2)
	$m_y(\mu_B)$			
	$m_z(\mu_B)$	0,84(6)	1,64(6)	1,71(4)
	$m(\mu_B)$	0,84(6)	2,24(5)	2,48(3)
Mn 4c	Mode	F_z	F_z	F_z
	$m_x(\mu_B)$			
	$m_y(\mu_B)$			
	$m_z(\mu_B)$	1,20(6)	1,42(7)	1,69(5)
	$m(\mu_B)$	1,20(6)	1,42(7)	1,69(5)
R_{magn}, R_{wp} (%)		12,9 ; 13,1	9,5 ; 10,1	5,6 ; 10,1

TABLE 5.12 – Affinements des moments magnétiques portés par les atomes de manganèse des sites 8d et 4c à partir des mesures neutrons effectuées sur le composé $\text{Mn}_{2,4}\text{Fe}_{0,6}\text{Sn}_2$

Pour ces compositions, les moments portés par les atomes de manganèse des deux sites s'orientent suivant l'axe c en dessous de T_{C1} et non plus selon l'axe b comme c'est le cas pour le binaire et les composés moins substitués.

De plus, les composés adoptent la structure ferromagnétique cantée basse température du binaire dès T_{C2} . Il n'existe plus de phénomène de réorientation de spin et les composantes ferromagnétiques de la structure restent ordonnées selon l'axe c quand la température diminue.

À 2 K, les moments magnétiques portés par les atomes des sites 4c et 8d présentent des valeurs plus faibles que pour les composés moins riches en fer. Pour le site 8d, l'amplitude des composantes ferromagnétique et antiferromagnétique est équivalente.

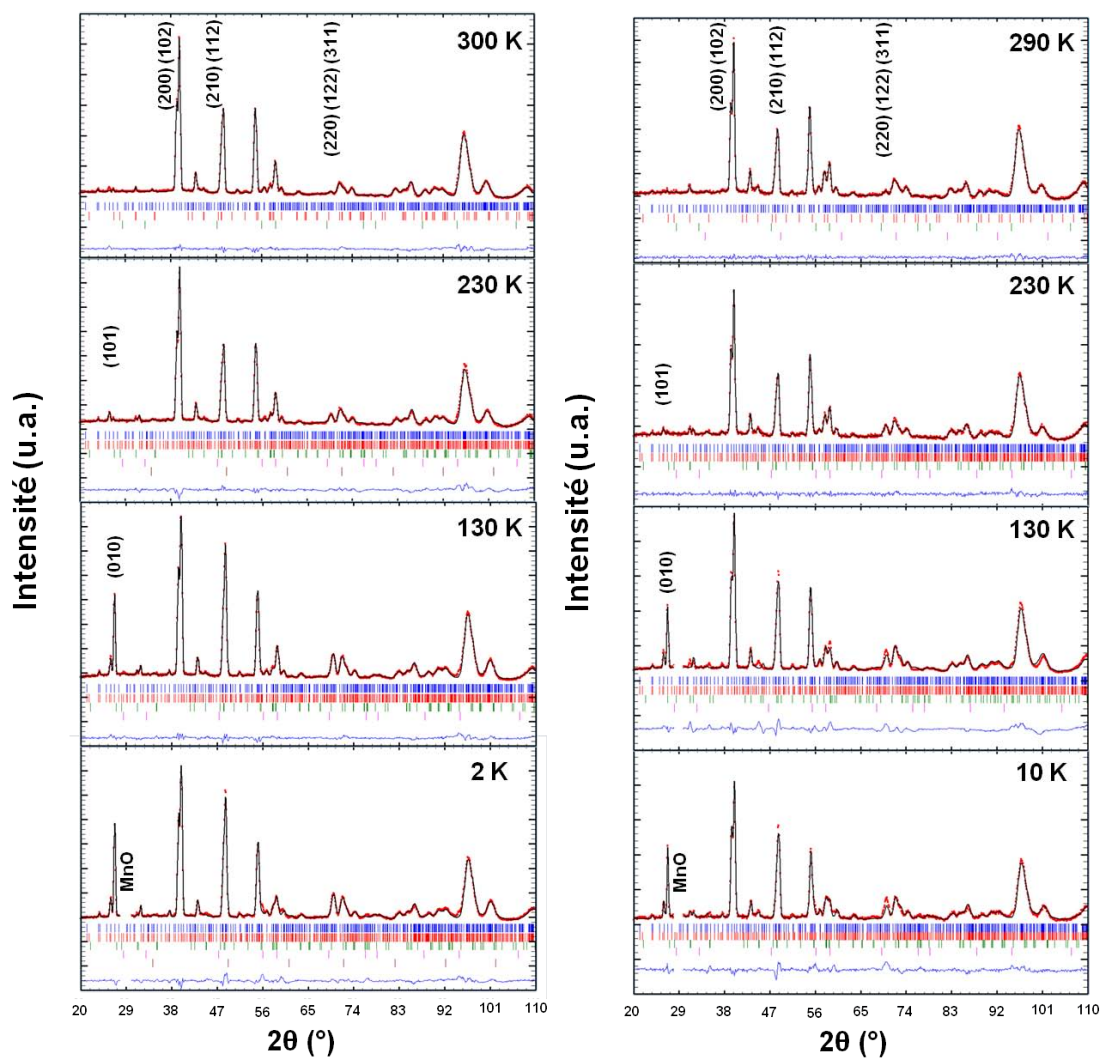


FIGURE 5.11 – Diffractogrammes neutroniques des composés $\text{Mn}_{2.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Sn}_2$ et $\text{Mn}_{2.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Sn}_2$

Les composés $\text{Mn}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Sn}_2$ où $x \geq 0,7$

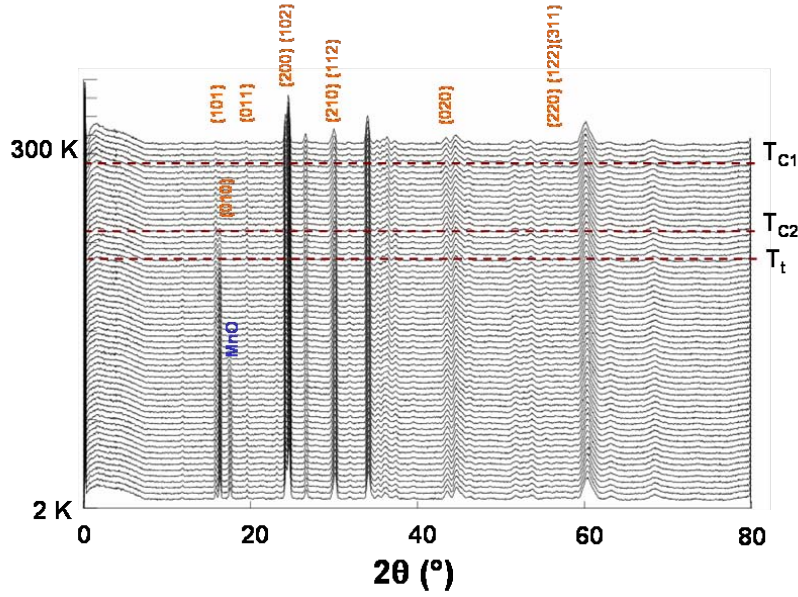


FIGURE 5.12 – Thermodiffractogramme neutron de $\text{Mn}_{2,2}\text{Fe}_{0,8}\text{Sn}_2$

Les courbes d'aimantation montrent que les composés $\text{Mn}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Sn}_2$ (où $x \geq 0,7$) présentent trois transitions magnétiques comme Mn_3Sn_2 , en effet la transition ayant lieu à T_t , qui n'était plus observée pour $x = 0,6$, l'est à nouveau pour les taux de substitution plus élevés.

Cependant, l'évolution thermique des pics magnétiques de ces composés (Figure 5.13) est différente de celle du binaire.

L'intensité du groupe de raies $(220)+(122)+(311)$ diminue à T_t alors que l'intensité de la raie (101) augmente à cette température.

L'apparition du pic ferromagnétique (010) confirme la présence d'une composante de type A_{Bx} pour $T \leq T_{C2}$.

Les configurations magnétiques menant à des affinements de meilleurs qualités sont les suivantes :

- à T_{C1} , les atomes des deux sites sont ordonnés ferromagnétiquement avec leurs moments parallèles à l'axe $\vec{c}_{(F_z, F_{Bz})}$,

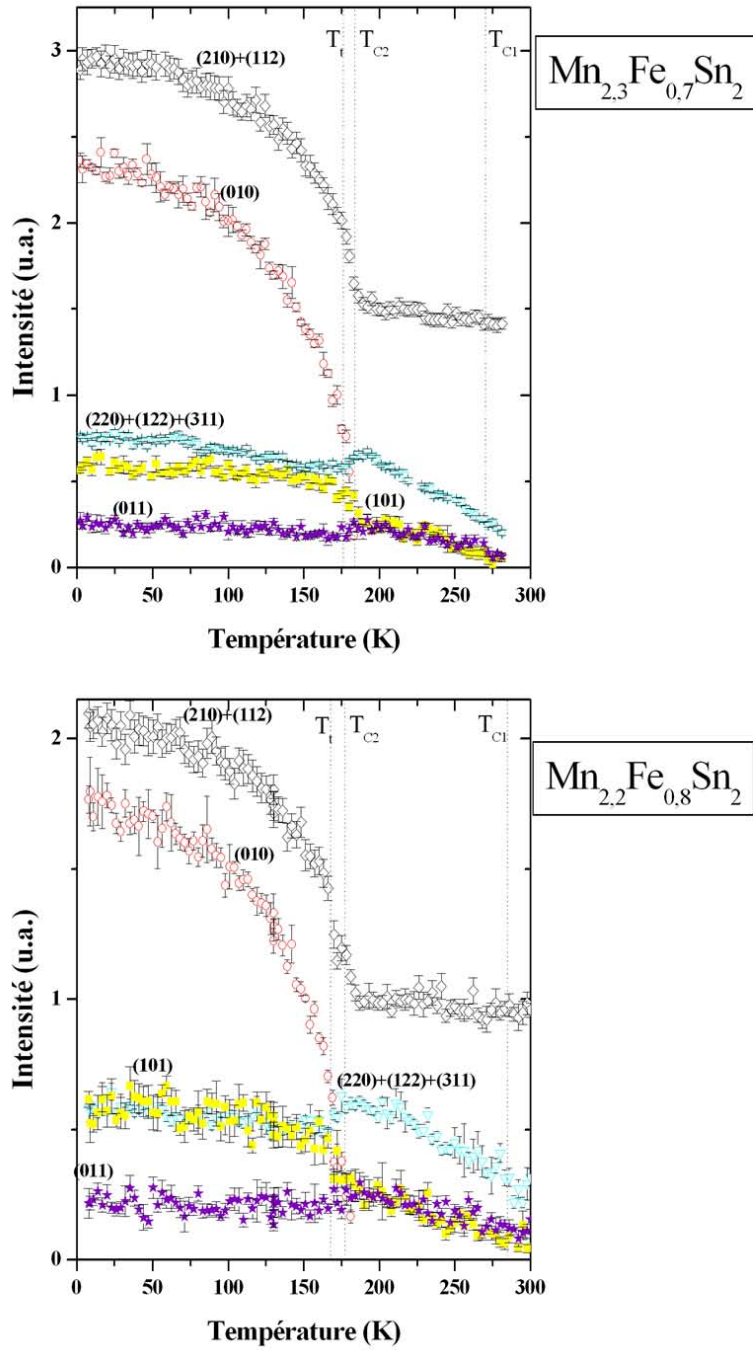


FIGURE 5.13 – Évolution des intensités de pics caractéristiques en fonction de la température du composé $\text{Mn}_{2.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Sn}_2$

- à T_{C2} , les moments des atomes du site $4c$ restent alignés suivant $\vec{c}_{(F_z)}$ tandis que ceux du site $8d$ s'ordonnent ferromagnétiquement suivant $\vec{c}_{(F_{Bz})}$ avec une composante antiferromagnétique selon $\vec{a}_{(A_{Bx}F_{Bz})}$,
- à T_t , les moments des atomes des deux sous-réseaux se réorientent suivant l'axe $\vec{b}_{(F_y, A_{Bx}F_{By})}$, les atomes du site $8d$ conservent leur composante antiferromagnétique selon $\vec{a}_{(A_{Bx}F_{Bz})}$.

La bonne qualité des affinements obtenus en considérant ces hypothèses corrobore cette description de la maille magnétique (5.14 et 5.14).

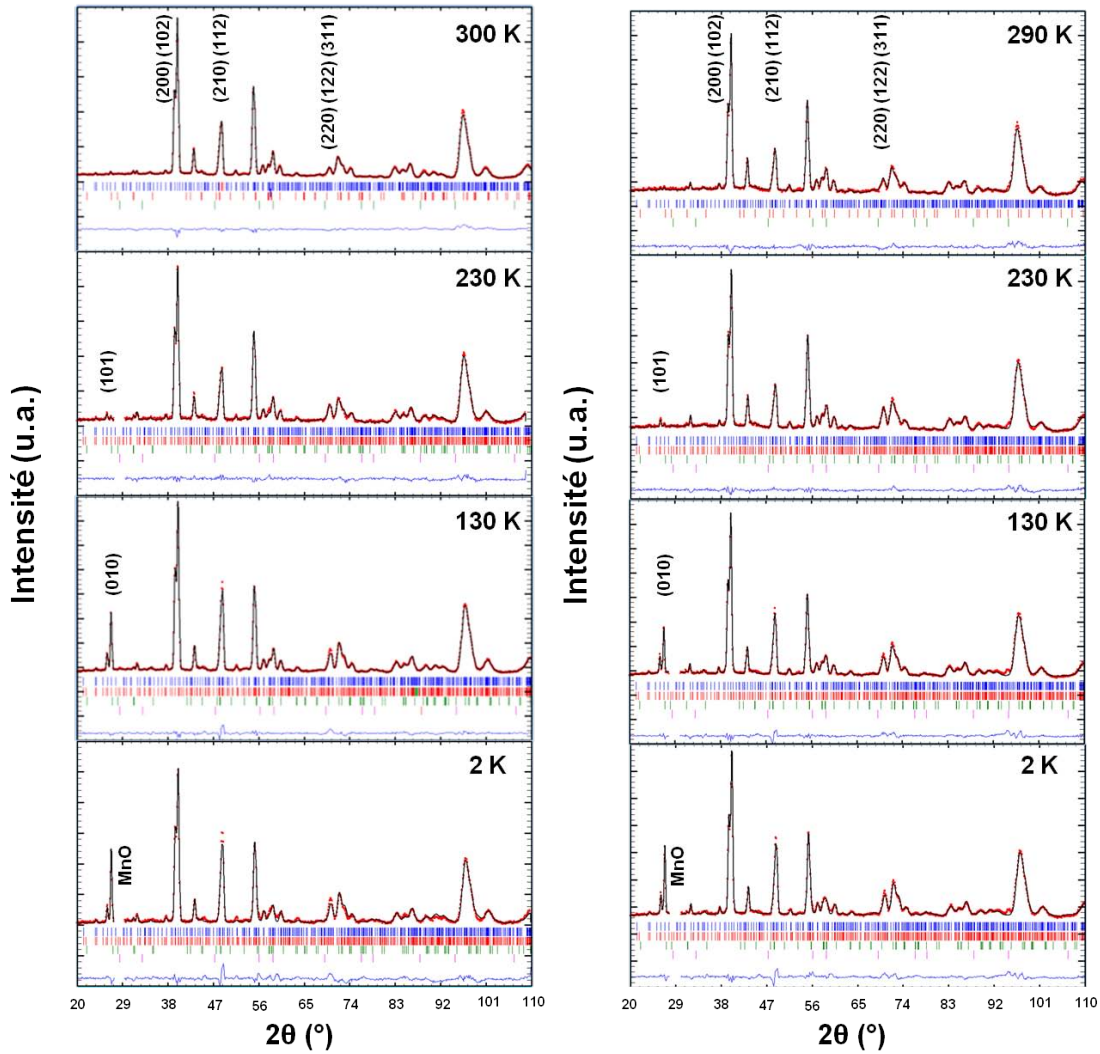


FIGURE 5.14 – Diffractogrammes neutroniques des composés $\text{Mn}_{2.3}\text{Fe}_{0.7}\text{Sn}_2$ et $\text{Mn}_{2.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Sn}_2$

La valeur des moments diminue pour chaque sous-réseau et ce plus particulièrement pour le site $4c$. Ainsi, quand $x = 0,8$, l'amplitude du moment n'est plus que de $1,21 \mu_B$.

Pour ces compositions, la composante ferromagnétique du moment des atomes du site $8d$ est maintenant plus importante que la composante antiferromagnétique.

		230 K	130 K	2 K
Mn 8d	Mode	F_{Bz}	$A_{Bx}F_{Bz}$	$A_{Bx}F_{By}$
	$m_x(\mu_B)$		1,44(2)	1,57(2)
	$m_y(\mu_B)$		1,66(6)	1,75(7)
	$m_z(\mu_B)$	1,12(5)		
	$m(\mu_B)$	1,12(5)	2,20(5)	2,35(6)
Mn 4c	Mode	F_z	F_z	F_y
	$m_x(\mu_B)$			
	$m_y(\mu_B)$		1,16(7)	1,25(6)
	$m_z(\mu_B)$	1,15(6)		
	$m(\mu_B)$	1,15(6)	1,16(7)	1,25(6)
R_{magn}, R_{wp} (%)		14,8 ; 11,3	14,3 ; 13,9	12,2 ; 13,7

TABLE 5.13 – Affinements des moments magnétiques portés par les atomes de manganèse des sites $8d$ et $4c$ à partir des mesures neutrons sur le composé $Mn_{2,3}Fe_{0,7}Sn_2$

		230 K	170 K	2 K
Mn 8d	Mode	F_{Bz}	$A_{Bx}F_{Bz}$	$A_{Bx}F_{By}$
	$m_x(\mu_B)$		1,30(2)	1,51(2)
	$m_y(\mu_B)$		1,81(4)	1,75(4)
	$m_z(\mu_B)$	1,24(4)		
	$m(\mu_B)$	1,24(4)	2,23(4)	2,31(4)
Mn 4c	Mode	F_z	F_z	F_y
	$m_x(\mu_B)$			
	$m_y(\mu_B)$		0,99(5)	1,21(6)
	$m_z(\mu_B)$	0,81(7)		
	$m(\mu_B)$	0,81(7)	0,99(5)	1,21(6)
R_{magn}, R_{wp} (%)		9,5 ; 9,1	6,5 ; 10,0	11,0 ; 7,7

TABLE 5.14 – Affinements des moments magnétiques portés par les atomes de manganèse des sites $8d$ et $4c$ à partir des mesures neutrons sur le composé $Mn_{2,2}Fe_{0,8}Sn_2$

Conclusion

Cette étude montre l'importante influence de la substitution du manganèse par le fer sur les structures magnétiques des alliages $Mn_{3-x}Fe_xSn_2$.

En résumé, les alliages les moins substitués ($x \leq 0,4$) se comportent comme Mn_3Sn_2 (Figure 5.15) :

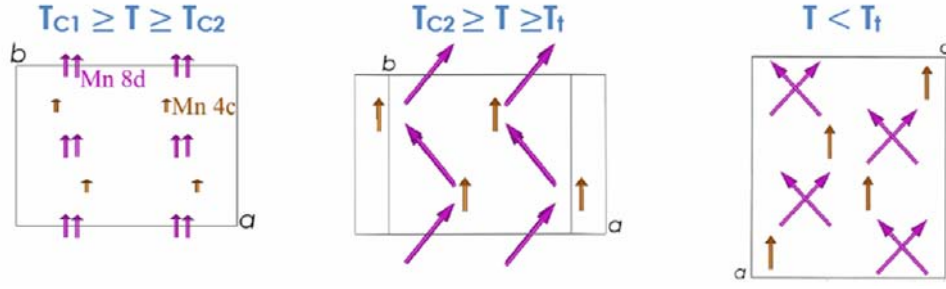


FIGURE 5.15 – Représentation des structures magnétiques du composé $\text{Mn}_{2.7}\text{Fe}_{0.3}\text{Sn}_2$

- entre T_{C1} et T_{C2} , les moments des sites $8d$ et $4c$ s'arrangent ferromagnétiquement selon l'axe $\vec{b}_{(F_{By}, F_y)}$,
- entre T_{C2} et T_t , les moments portés par le site $8d$ s'ordonnent de manière cantée avec une composante ferromagnétique suivant $\vec{b}_{(F_{By})}$ et une composante antiferromagnétique suivant $\vec{a}_{(A_{Bx}F_{By})}$ tandis que les moments du site $4c$ restent ordonnés ferromagnétiquement suivant $\vec{b}_{(F_y)}$,
- en dessous de T_t , les composantes ferromagnétiques des deux sous réseaux se réorientent suivant l'axe $\vec{c}_{(F_z, A_{Bx}F_{Bz})}$.

Pour les alliages $\text{Mn}_{2.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Sn}_2$ et $\text{Mn}_{2.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Sn}_2$, T_t n'est plus observée sur les courbes d'aimantation et l'analyse des spectres neutroniques confirme l'absence d'une réorientation des moments.



FIGURE 5.16 – Représentation des structures magnétiques du composé $\text{Mn}_{2.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Sn}_2$

- à T_{C1} , les moments (portés par $8d$ et $4c$) sont alignés suivant l'axe $\vec{c}_{(F_z, F_{Bz})}$,
- à T_{C2} , les atomes du site $8d$ adoptent une configuration ferromagnétique cantée dont la composante antiferromagnétique est orientée suivant l'axe $\vec{a}_{(A_{Bx}F_{Bz})}$.

Contrairement aux moments portés par le manganèse dans le binaire et dans les composés moins substitués, dès les températures inférieures à T_{C1} , les composantes ferromagnétiques s'alignent parallèlement à l'axe $\vec{c}$ et le restent dans tout le domaine ordonné (figure 5.16).

Dans les alliages les plus riches en fer ($x \geq 0,7$), l'orientation des composantes ferromagnétiques est inverse de celle observée dans Mn_3Sn_2 (figure 5.17)

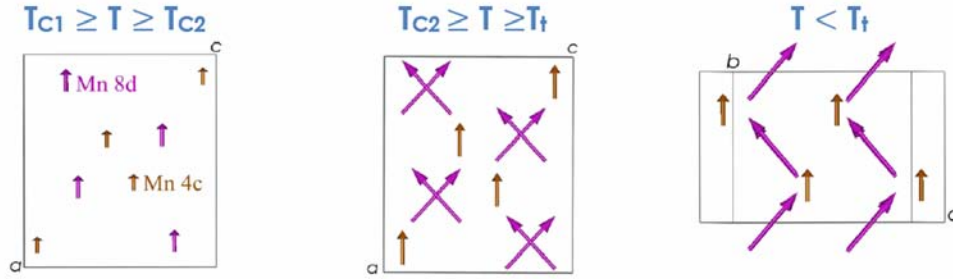


FIGURE 5.17 – Représentation des structures magnétiques du composé $\text{Mn}_{2,2}\text{Fe}_{0,8}\text{Sn}_2$

- à T_{C1} , les moments portés par les atomes des deux sites $8d$ et $4c$ sont alignés suivant l'axe $\vec{c}_{(F_z, F_{Bz})}$,
- à T_{C2} , les moments des atomes du site $8d$ se réarrangent selon une configuration ferromagnétique cantée dont la composante ferromagnétique est orientée suivant l'axe $\vec{c}_{(F_{Bz})}$ et dont la composante antiferromagnétique est orientée suivant $\vec{a}_{(F_z, A_{Bx} F_{Bz})}$,
- à T_t , les composantes ferromagnétiques des deux sous réseaux se réorientent suivant l'axe $\vec{b}_{(F_y, A_{Bx} F_{By})}$.

L'ensemble de ces résultats a permis d'établir un diagramme de phase magnétique des composés $\text{Mn}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Sn}_2$ et de distinguer les domaines de stabilité des différentes configurations magnétiques en fonction de la température et de la teneur en fer (Figure 5.18).

Pour chacun des composés de la série, la mise en ordre des moments magnétiques se fait en deux temps :

- À T_{C1} , les moments des sites $4c$ s'ordonnent ferromagnétiquement et polarisent par couplage les atomes des sites $8d$, avec une orientation selon $\vec{b}$ quand $x \leq 0,4$ et suivant $\vec{c}$ pour les alliages les plus substitués.

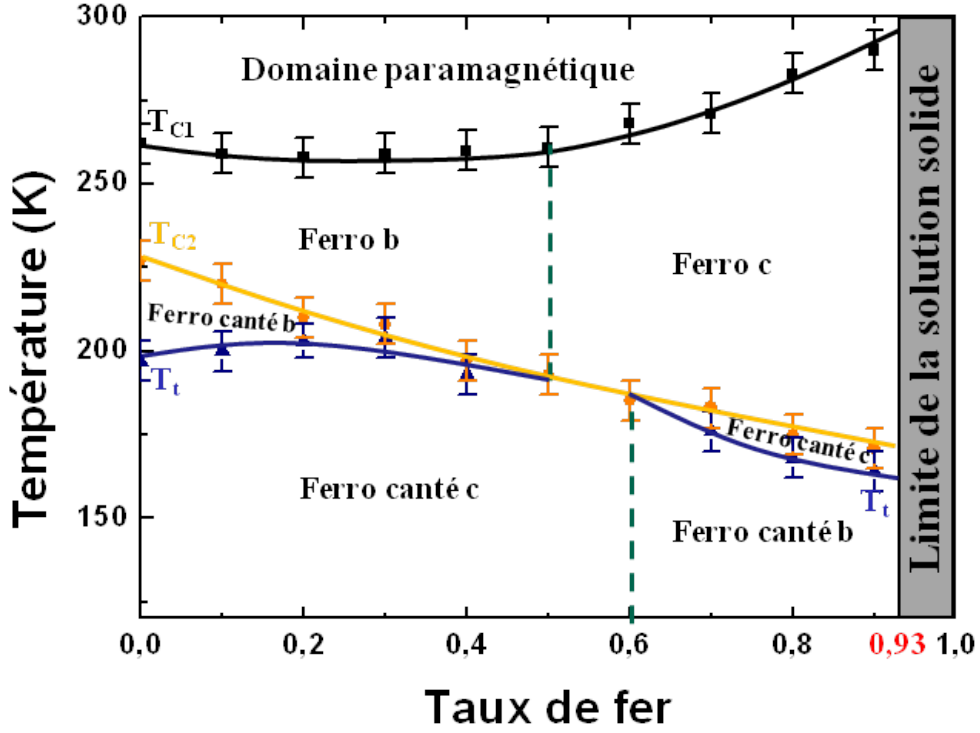


FIGURE 5.18 – Diagramme de phase magnétique des composés $\text{Mn}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Sn}_2$

- À T_{C2} , les moments des sites $8d$ s'ordonnent dans une configuration ferromagnétique cantée. La composante antiferromagnétique est toujours dirigée suivant $\vec{a}$ tandis que la composante ferromagnétique garde son orientation initiale, c'est à dire selon $\vec{b}$ quand $x \leq 0,4$ et suivant $\vec{c}$ pour les plus hautes valeurs de x . Les moments des sites $4c$ conservent également l'alignement adopté à T_{C1} .

La structure magnétique des alliages où $x = 0,5$ et $0,6$ n'évolue plus quand la température diminue.

Cependant, pour les stœchiométries où $x \leq 0,4$ et $x \geq 0,7$, les composantes ferromagnétiques des deux sites métalliques se réorientent en dessous de T_t de $\vec{b}$ vers $\vec{c}$ quand $x \leq 0,4$ et de $\vec{c}$ vers $\vec{b}$ quand $x \geq 0,7$. La composante antiferromagnétique des moments du site $8d$ reste dirigée selon $\vec{a}$.

D'un point de vue quantitatif la figure 5.19 décrit l'évolution des composantes des moments magnétiques pour chaque site métallique ainsi que celle de l'angle de canting α à 2 K.

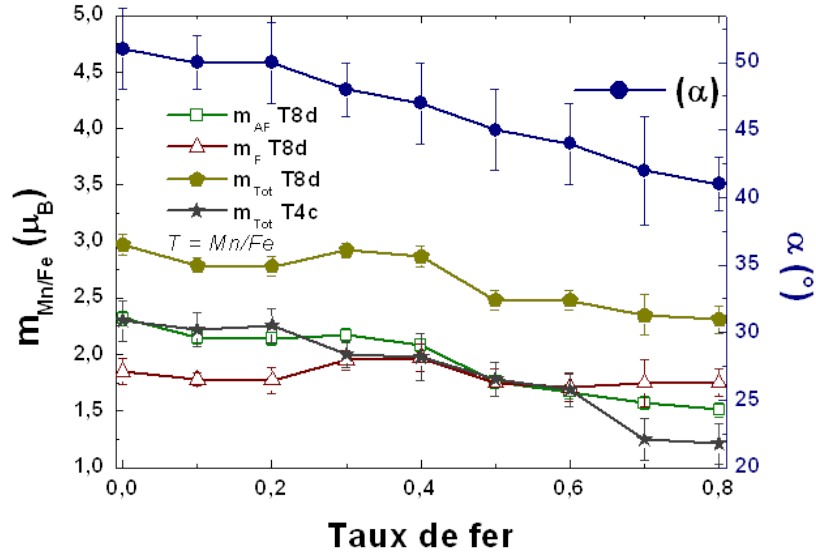


FIGURE 5.19 – Évolution des moments et de l'angle de canting α à 2 K des composés $\text{Mn}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Sn}_2$

Quand la concentration en fer augmente, l'amplitude des composantes ferromagnétiques des atomes du site $8d$ reste à peu près constante ($\approx 1,75 \mu_B$). L'amplitude des composantes antiferromagnétiques d'abord plus importante décroît jusqu'à des valeurs d'environ $1,5 \mu_B$, le moment global porté par ces atomes diminue donc tout au long de la série.

L'amplitude des moments portés par les atomes du site $4c$ décroît quand x augmente, allant de $2,32 \mu_B$ pour le binaire à $1,21 \mu_B$ pour $\text{Mn}_{2,2}\text{Fe}_{0,8}\text{Sn}_2$. Cette diminution plus marquée suggère que le fer porte un moment moins important que celui du manganèse.

L'angle de canting α formé par les contributions antiferromagnétique et ferromagnétique diminue linéairement avec le taux de fer allant de 51° pour Mn_3Sn_2 à 41° pour $\text{Mn}_{2,8}\text{Fe}_{0,8}\text{Sn}_2$. L'alignement des composantes ferromagnétiques d'abord selon $\vec{c}$ puis suivant $\vec{b}$ à partir de $x = 0,7$ ne semble pas affecter cette évolution.

Comme pour Mn_3Sn_2 , des mesures de spectrométrie Mössbauer ^{119}Sn ou ^{57}Fe permettraient de corroborer ces résultats et de fournir des informations supplémentaires sur le comportement magnétique des composés $\text{Mn}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Sn}_2$.

La présence de fer dans ces alliages autorise également l'utilisation de la spectrométrie Mössbauer ^{57}Fe qui permet de sonder l'environnement des atomes métalliques.

5.3 Propriétés magnétocaloriques

Les propriétés magnétocaloriques des pseudo-ternaires $\text{Mn}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Sn}_2$ ont également été étudiées. Les courbes isothermes de variation d'entropie $\Delta S_M(T)$ de ces composés sont données sur la figure 5.20.

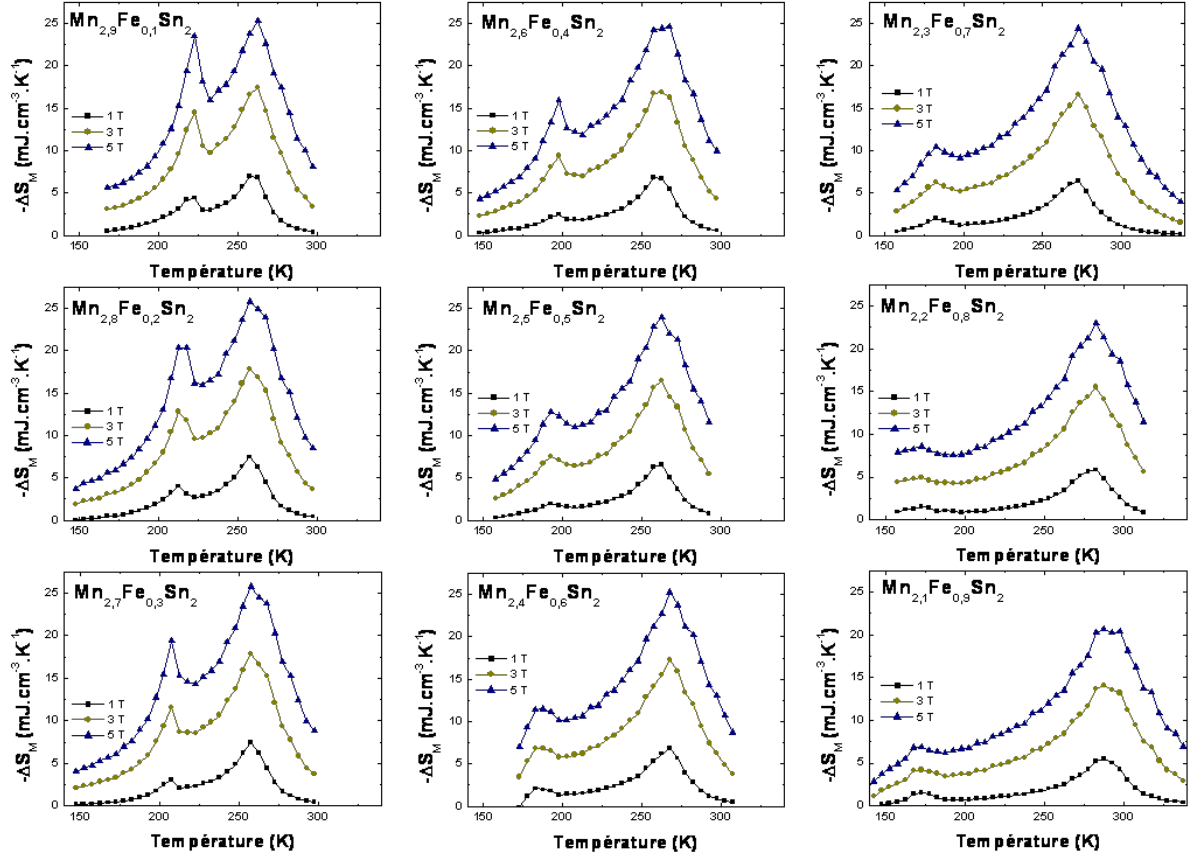


FIGURE 5.20 – Évolution de la variation d'entropie magnétique en fonction de la température des alliages $\text{Mn}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Sn}_2$ sous différentes variations du champ appliqué

La figure 5.21, quant à elle, permet de mieux comparer les courbes obtenues sous une variation de champ de 5 T pour quelques stœchiométries représentatives.

Comme pour Mn_3Sn_2 , les alliages contenant du fer subissent deux transitions de type ferromagnétique de second ordre qui provoquent l'apparition de deux pics magnétocaloriques à T_{C1} et T_{C2} . Cependant, la substitution d'atomes de manganèse par le fer altère de manière significative les propriétés magnétocaloriques.

Quand le taux de fer augmente, en accord avec les mesures d'aimantation en fonction de la température (5.2 page 145), les températures de transition T_{C1} s'approchent de l'am-

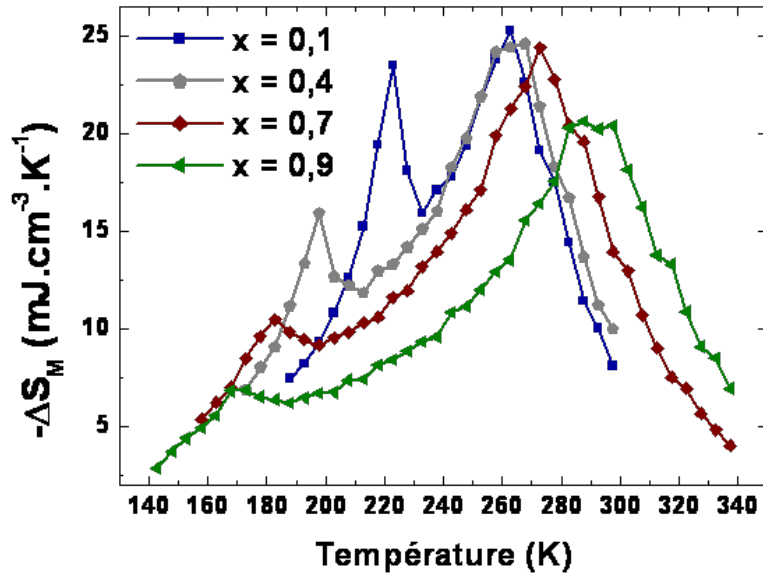


FIGURE 5.21 – Évolution de la variation d'entropie magnétique en fonction de la température pour les alliages $\text{Mn}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Sn}_2$ ($x = 0, 1, 0, 4, 0, 7$ et $0, 9$) pour une variation du champ appliqué de 5 T

biante, tandis que T_{C2} est décalée vers les plus basses températures, on observe donc un élargissement du domaine de température sur lequel les valeurs de $-\Delta S_M$ restent élevées.

Le tableau 5.15 regroupe les principales caractéristiques magnétocaloriques des composés $\text{Mn}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Sn}_2$.

Pour des variation du champ appliqué de 5 T, l'amplitude des pics $-\Delta S_{M1}$ à T_{C1} reste quasiment constante de $x = 0, 1$ à $x = 0, 7$ et vaut près de $25 \text{ mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$. Elle décroît légèrement pour les plus hautes concentrations atteignant $20 \text{ mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$ pour $x = 0, 9$.

Pour les pics apparaissant à T_{C2} , les valeurs de $-\Delta S_{M2}$ diminuent plus linéairement et de façon plus marquée quand la teneur en fer augmente. Toujours pour $\Delta H = 5 \text{ T}$, $-\Delta S_{M2}$ atteint $23 \text{ mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$ pour $x = 0, 1$, est égale à $12, 8 \text{ mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$ quand $x = 0, 5$ et ne vaut plus que $7 \text{ mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$ pour $x = 0, 9$.

Cette diminution des valeurs maximales des variations isothermes d'entropie magnétique concorde avec la baisse du moment magnétique global observée après l'analyse des données neutroniques (Figure 5.19).

Comme pour le binaire, l'amplitude maximale de $-\Delta S_{M1}$ des composés de la famille $\text{Mn}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Sn}_2$ reste comprise entre 20 et 25 $\text{mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$ ($\Delta H = 5 \text{ T}$), soit près d'un tiers de celle du gadolinium (81,4 $\text{mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$) et entre 10 et 50 % des valeurs rapportées pour les matériaux réfrigérants du premier ordre : $\text{Gd}_5\text{Si}_{4-x}\text{Ge}_x$ (55 – 298 $\text{mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$), $\text{MnFeP}_{1-x}\text{As}_x$ (105 – 225 $\text{mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$), $\text{MnFeP}_{1-x}\text{Si}_x$ (150 à 250 $\text{mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$) [13], $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ (40 à 230 $\text{mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$) [14] ou $\text{LaFe}_{11,3}\text{Si}_{1,3}\text{H}_\delta$ (100 à 150 $\text{mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$) [10].

Composé	$\text{Mn}_{2,9}\text{Fe}_{0,1}\text{Sn}_2$	$\text{Mn}_{2,8}\text{Fe}_{0,2}\text{Sn}_2$	$\text{Mn}_{2,7}\text{Fe}_{0,3}\text{Sn}_2$
$-\Delta S_{M1}$ ($\text{mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$)	25,4	25,8	25,8
δT_{1FWHM} (K)	50	52	52
RCP_1 (mJ.cm^{-3})	1270	1340	1340
$-\Delta S_{M2}$ ($\text{mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$)	23,5	20,4	19,4
δT_{2FWHM} (K)	35	40	34
RCP_2 (mJ.cm^{-3})	820	820	660
$\delta T_{q1,2}$ (K)	80	80	80
$q_{1,2}$ (mJ.cm^{-3})	1780	1830	1830
Composé	$\text{Mn}_{2,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Sn}_2$	$\text{Mn}_{2,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Sn}_2$	$\text{Mn}_{2,4}\text{Fe}_{0,6}\text{Sn}_2$
$-\Delta S_{M1}$ ($\text{mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$)	24,6	23,9	25,38
δT_{1FWHM} (K)	56	58	62
RCP_1 (mJ.cm^{-3})	1380	1390	1570
$-\Delta S_{M2}$ ($\text{mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$)	15,9	12,8	11,5
δT_{2FWHM} (K)	38	48	46
RCP_2 (mJ.cm^{-3})	600	610	530
$\delta T_{q1,2}$ (K)	80	80	80
$q_{1,2}$ (mJ.cm^{-3})	1920	1850	1890
Composé	$\text{Mn}_{2,3}\text{Fe}_{0,7}\text{Sn}_2$	$\text{Mn}_{2,2}\text{Fe}_{0,8}\text{Sn}_2$	$\text{Mn}_{2,1}\text{Fe}_{0,9}\text{Sn}_2$
$-\Delta S_{M1}$ ($\text{mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$)	24,4	23,0	20,6
δT_{1FWHM} (K)	62	60	66
RCP_1 (mJ.cm^{-3})	1510	1380	1350
$-\Delta S_{M2}$ ($\text{mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$)	10,5	8,4	6,9
δT_{2FWHM} (K)	50	47	48
RCP_2 (mJ.cm^{-3})	520	400	330
$\delta T_{q1,2}$ (K)	80	80	80
$q_{1,2}$ (mJ.cm^{-3})	1910	1780	1960

TABLE 5.15 – Principales caractéristiques magnétocaloriques de $\text{Mn}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Sn}_2$ ($0,1 \leq x \leq 0,9$) pour un champ appliqué de 5 T

Afin d'évaluer plus précisément l'intérêt du composé pour une utilisation au sein d'un réfrigérateur, les valeurs de capacité de réfrigération relative RCP ainsi que la capacité de réfrigération q (1.2.3 page 22) ont été calculées pour chacune des compositions (Tableau 5.15).

La RCP des pics à haute température (RCP_1) restent proches de celles de Mn_3Sn_2 ($\approx 1\,460\text{ mJ.cm}^{-3}$) tout au long de la série (Tableau 5.2). En effet, la faible diminution des maximums de $-\Delta S_M$ est compensée par l'élargissement du pic causé par des effets d'alliages.

À T_{C2} par contre, cet effet ne permet pas de compenser la diminution des valeurs de $-\Delta S_M$ et (RCP_2) décroît fortement avec x .

La capacité de réfrigération q , calculée sur un intervalle de température compris entre $T_1 = T_{C2} - 30\text{ K}$ et $T_2 = T_{C1} + 30\text{ K}$ pour chaque composition oscille entre $1\,780\text{ mJ.cm}^{-3}$ et $1\,960\text{ mJ.cm}^{-3}$ quand x est égal à respectivement 0, 1 et 0, 9. Ces valeurs restent proches de celle de Mn_3Sn_2 ($\approx 1\,870\text{ mJ.cm}^{-3}$), même si les valeurs de RCP_2 baissent, cet effet est contrebalancé par l'élargissement du domaine de température.

Le composé $Mn_{2,7}Fe_{0,7}Sn_2$ par exemple, pour une variation de champ appliqué de 5 T, garde des valeurs de $-\Delta S_M$ supérieures à $10\text{ mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$ sur près de 140 K.

Ces capacités de réfrigération correspondent à près de 40 – 50 % de celles des meilleurs matériaux réfrigérants à température ambiante [15].

Les alliages $Mn_{3-x}Fe_xSn_2$ conservent globalement les propriétés du composé Mn_3Sn_2 : deux transitions ferromagnétiques de second ordre entraînant une réponse magnétocalorique à deux pics et de bonnes valeurs de capacité de réfrigération.

De plus, l'augmentation de T_{C1} vers des valeurs proches de l'ambiante et l'élargissement du domaine de température de travail, couplés au prix moins élevé du fer, font des composés les plus riches en fer des candidats encore plus crédibles pour des applications de réfrigération magnétique à température ambiante.

Enfin, la substitution par le fer modifie également l'allure de la courbe de $-\Delta S_M(T)$: pour de faible taux de substitution, $-\Delta S_M(T)$ est à peu près constant sur l'intervalle de température de travail ce qui est intéressant dans un cycle d'Ericsson (1.3.1 page 28), tandis que pour de plus hautes valeurs de x , $-\Delta S_M(T)$ évolue linéairement ce qui est une caractéristique recherchée dans les cycles AMRR (1.3.2 page 31).

Bibliographie

- [1] G. Venturini, Ph.D. thesis, Université de Nancy, (1989).
- [2] E. Teatum, K. Gschneidner, and J. Waber, *The Crystal Chemistry and Physics of Metal and Alloys* (W. B. Pearson (Ed.), New York, 1972).
- [3] K. Yamaguchi and H. Watanabe, Journal of the Physical Society of Japan **22**, 1210 (1967).
- [4] B. Malaman, D. Fruchart, and G. L. Caër, Journal of Physics F : Metal Physics **8**, 2389 (1978).
- [5] G. Venturini *et al.*, Journal of Physics F : Metal Physics **15**, 427 (1985).
- [6] H. Ohmori, S. Tomiyoshi, H. Yamauchi, and H. Yamamoto, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **70**, 249 (1987).
- [7] L. M. Corliss and J. M. Hastings, Journal of Applied Physics **34**, 1192 (1963).
- [8] E. Brück *et al.*, International Journal of Refrigeration **31**, 763 (2008).
- [9] A. Tishin and Y. Spichkin, *the Magnetocaloric Effect and Its Applications* (Institute of Physics, Bristol, 2003).
- [10] B. G. Shen *et al.*, Advanced Materials **21**, 4545 (2009).
- [11] C. G. Shull, W. A. Strauser, and E. O. Wollan, Phys. Rev. **83**, 333 (1951).
- [12] G. Griffith, F. A. Volkening, and H. Claus, Journal of Applied Physics **57**, 3392 (1985).
- [13] D. T. C. Thanh *et al.*, Journal of Applied Physics **103**, 07B318 (2008).
- [14] A. Tishin, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **316**, 351 (2007).
- [15] K. A. Gschneidner Jr., V. K. Pecharsky, and A. O. Tsokol, Reports on Progress in Physics **68**, 1479 (2005).

Chapitre 6

Autres solutions solides dérivant de Mn_3Sn_2

En raison de ses propriétés magnétiques et magnétocaloriques remarquables, la famille de composés $\text{Mn}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Sn}_2$ a été la plus largement étudiée (5 page 142), cependant d'autres matériaux substitués ont été caractérisés au cours de ce travail.

De nouveaux pseudo-ternaires de type $\text{Mn}_{3-x}\text{T}_x\text{Sn}_2$ et $\text{Mn}_3\text{Sn}_{2-y}\text{X}_y$ ont été synthétisés afin d'observer l'influence des atomes de substitution métalliques ou métalloïdiques sur le comportement magnétique et magnétocalorique.

6.1 Les solutions solides $\text{Mn}_{3-x}\text{T}_x\text{Sn}_2$

Dans un premier temps, la substitution du manganèse par d'autres métaux de transition $3d$ a été envisagée. Des alliages substitués au chrome, au cobalt et au nickel ont été synthétisés et caractérisés.

Comme le fer, ces atomes sont des métaux de transition susceptibles de porter un moment magnétique dans les composés intermétalliques, même si cela est moins fréquent.

Ces substitutions vont modifier la structure électronique des matériaux à cause des configurations électroniques différentes mais aussi car ces éléments, bien que voisins du manganèse dans la classification périodique, possèdent des rayons atomiques différents [1, 2].

On peut donc s'attendre à une évolution des propriétés magnétiques (amplitudes des moments magnétiques, signe des interactions d'échange...) et magnétocaloriques.

La littérature rapporte de nombreuses familles de composés où la substitution partielle du métal de transition par d'autres métaux 3d conduit à l'amélioration des propriétés magnétocaloriques initiales. C'est notamment le cas pour les alliages $\text{Mn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ [3], Ni_2MnGa [3, 4], $\text{MnFe}_{1-x}\text{Ge}$ [4], $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{C}$ [4], $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{GaC}$ [3, 4] ou les phases $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{11,9}\text{Si}_{1,1}$ [3, 5] et $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_{11,7}\text{Si}_{1,3}\text{H}_8$ [3, 5].

6.1.1 $\text{Mn}_{3-x}\text{Cr}_x\text{Sn}_2$

Synthèse et diffraction des rayons X

Trois compositions ont été étudiées à des taux de substitution $x = 0, 10 ; 0, 25$ et $0, 50$. Ces composés ont été obtenus après une succession de recuits selon le protocole décrit précédemment (3.1.2 page 74).

Les clichés de diffraction des rayons X, rassemblés sur la figure 6.1, s'indexent dans le groupe d'espace $Pnma$.

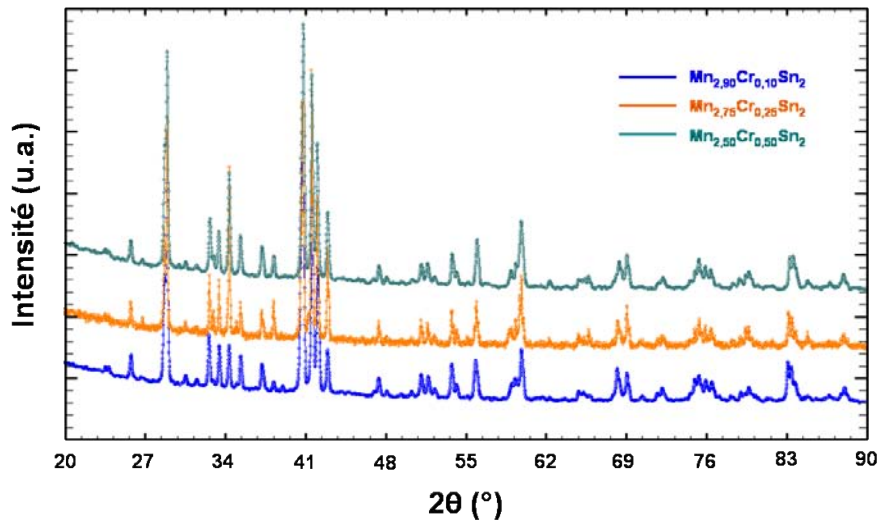


FIGURE 6.1 – Diffractogrammes ($\text{Cu K}\alpha$) des composés $\text{Mn}_{3-x}\text{Cr}_x\text{Sn}_2$

On observe également la présence des pics caractéristiques des impuretés MnO et MnSn_2 , plus particulièrement celle du pic de plus forte intensité de MnSn_2 dû à la raie (002) à $2\theta = 34,3^\circ$ dont l'amplitude est un bon indicateur du taux de présence de la phase dans les composés.

L'analyse à la microsonde de Castaing montre que la stœchiométrie des alliages est très proche de la composition nominale. Elle confirme également la présence des impuretés et indique que le chrome se substitue au manganèse dans la phase MnSn_2 .

Le tableau 6.1 contient les paramètres de maille obtenus après affinement des données collectées.

Composé	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
Mn_{2,90}Cr_{0,10}Sn₂	7,555(2)	5,495(1)	8,586(2)	356,4
Mn_{2,75}Cr_{0,25}Sn₂	7,556(2)	5,488(1)	8,591(2)	356,2
Mn_{2,50}Cr_{0,50}Sn₂	7,554(2)	5,481(1)	8,597(2)	355,9

TABLE 6.1 – Paramètres de maille des composés Mn_{3-x}Cr_xSn₂

Pour les plus hautes teneurs en chrome, le volume de la maille diminue légèrement, en effet la légère augmentation de la taille du paramètre c est compensée par la diminution du paramètre b , le paramètre a , quant à lui, restant constant.

La substitution du manganèse par le chrome entraîne donc une déformation de la maille selon le plan bc .

Propriétés magnétiques

Les courbes d'aimantation en fonction de la température obtenues en FC entre 5 et 300 K, avec ($\mu_0 H = 0,05$ T), ainsi que les courbes d'aimantation en fonction du champ appliqué à 5 K sont présentées sur la figure 6.2.

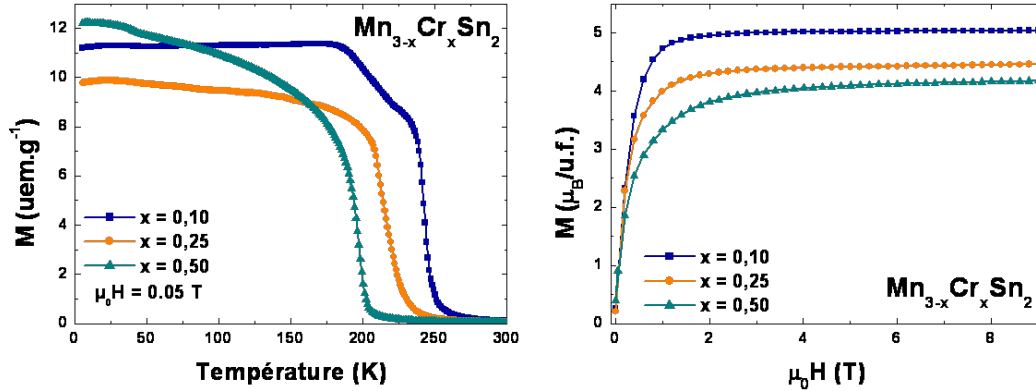


FIGURE 6.2 – Courbes thermomagnétiques ($\mu_0 H = 0,05$ T) et courbes d'aimantation en fonction du champ à 5 K des composés Mn_{3-x}Cr_xSn₂

Pour un faible taux de chrome ($x = 0,10$), l'allure de la courbe d'aimantation en fonction de la température est similaire à celle observée pour le composé Mn₃Sn₂, avec $T_{C1} = 243$ K, $T_{C2} = 216$ K et $T_t = 177$ K.

Pour les alliages les plus substitués, les deux transitions ferromagnétiques semblent se confondre et les composés ne présentent plus qu'une seule transition à des températures

de Curie qui diminuent rapidement, T_C valant respectivement 211 et 197 K pour $x = 0,25$ et 0,5.

Les courbes d'aimantation enregistrées à 5 K montrent que les valeurs d'aimantation maximales diminuent pour les composés les plus riches en chrome. Pour $x = 0,5$, le moment atomique moyen n'est plus que de $1,4 \mu_B$ contre $1,8 \mu_B$ dans le composé non substitué.

Les principales caractéristiques magnétiques de ces composés sont données dans le tableau 6.2.

Composé	T_{C1} (K)	T_{C2} (K)	T_t (K)	M ($\mu_B/\text{u.f.}$)
$\text{Mn}_{2,90}\text{Cr}_{0,10}\text{Sn}_2$	243	216	177	5,0
	T_C (K)			
$\text{Mn}_{2,75}\text{Cr}_{0,25}\text{Sn}_2$	211			4,5
$\text{Mn}_{2,50}\text{Cr}_{0,50}\text{Sn}_2$	197			4,2

TABLE 6.2 – Températures de transition et moment magnétique à 5 K des composés $\text{Mn}_{3-x}\text{Cr}_x\text{Sn}_2$

Propriétés magnétocaloriques

Les variations isothermes d'entropie magnétique $-\Delta S_M(T)$ (Figure 6.3) de chaque composé ont été calculées à partir des courbes d'aimantation isotherme $M(H)$ à des températures encadrant les températures de transition (3.3.4 page 85).

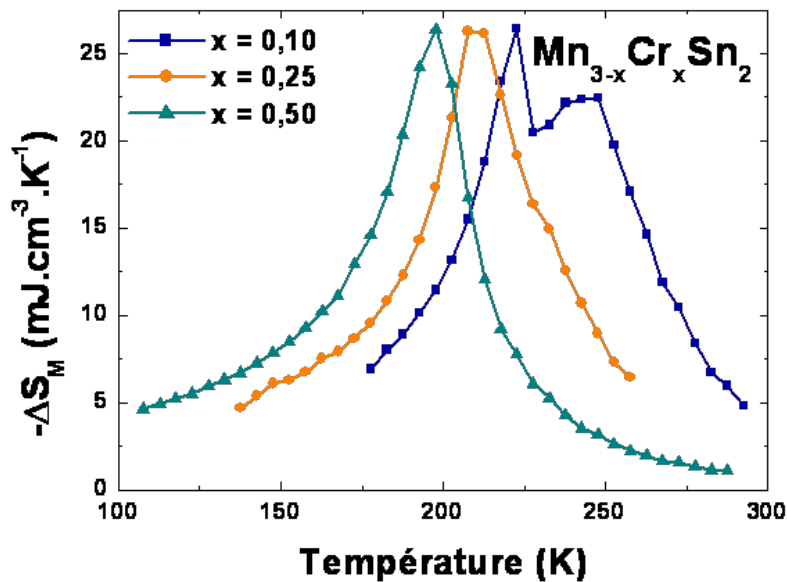


FIGURE 6.3 – Variations d'entropie magnétique des composés $\text{Mn}_{3-x}\text{Cr}_x\text{Sn}_2$ ($\Delta H = 5$ T)

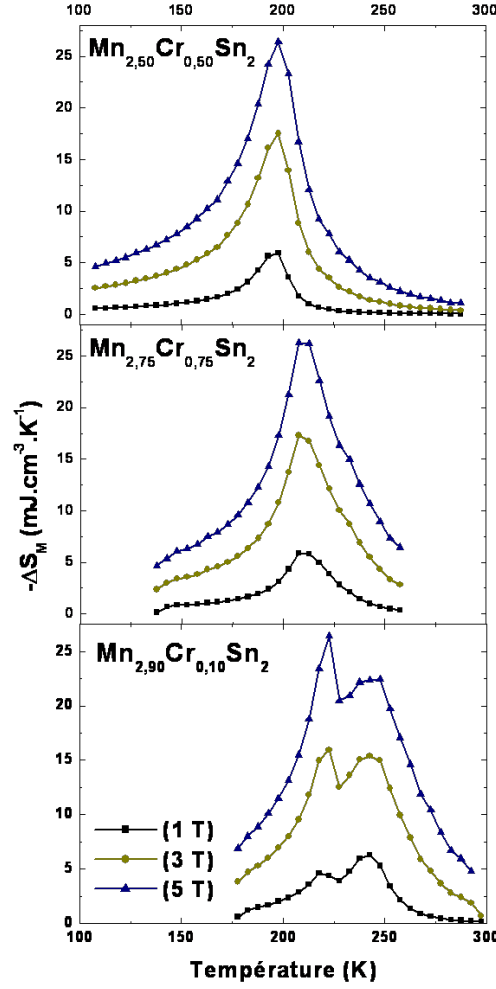


FIGURE 6.4 – Réponses magnétocaloriques des composés $\text{Mn}_{3-x}\text{Cr}_x\text{Sn}_2$ pour différentes valeurs de ΔH

Le déplacement des maximums de $-\Delta S_M(T)$ vers les basses températures est la conséquence directe de la diminution des températures de transition.

Pour $x = 0, 10$, la réponse magnétocalorique à deux pics aux amplitudes proches de 20 et 25 $\text{mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$ est une réminiscence du comportement de Mn_3Sn_2 .

Pour les compositions plus riches en chrome, consécutivement à la fusion des deux transitions ferromagnétiques, un seul pic est observé ($-\Delta S_M \approx 26 \text{ mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$) (Tableau 6.3).

La perte du second pic réduit considérablement le domaine de travail et entraîne une chute des valeurs des capacités de réfrigération.

En effet, pour une variation du champ de 5 T, la capacité de réfrigération q_d est d'environ 1 570 $\text{mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$ pour $x = 0, 10$, mais ne vaut plus que 1 170 et 990 $\text{mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$ quand $x = 0, 25$ et 0, 50.

Composé	Mn_{2,90}Cr_{0,10}Sn₂			Mn_{2,75}Cr_{0,25}Sn₂			Mn_{2,50}Cr_{0,50}Sn₂		
	1 T	3 T	5 T	1 T	3 T	5 T	1 T	3 T	5 T
$-\Delta S_{M1}$ (mJ.cm ⁻³ .K ⁻¹)	6,3	15,4	24,4	5,9	17,3	26,3	5,96	17,5	26,4
δT_{1FWHM} (K)	22	42	50	26	36	55	36	42	38
RCP₁ (mJ.cm ⁻³)	140	650	1220	150	620	1280	210	730	1000
$-\Delta S_{M2}$ (mJ.cm ⁻³ .K ⁻¹)	4,6	15,9	26,4						
δT_{2FWHM} (K)	30	38	40						
RCP₂ (mJ.cm ⁻³)	140	600	1060						
$\delta T_{q1,2}$ (K)	95	95	95	70	70	70	60	60	60
q_{1,2} (mJ.cm ⁻³)	280	950	1570	210	720	1170	170	660	990

TABLE 6.3 – Principales caractéristiques magnétocaloriques des composés Mn_{3-x}Cr_xSn₂

En conclusion, pour des taux de substitution allant jusqu'à $x = 0,50$, les composés de la famille Mn_{3-x}Cr_xSn₂ conservent une structure orthorhombique.

Pour $x = 0,10$, le comportement magnétique est semblable à celui de Mn₃Sn₂, mais pour les composés plus riches en chrome, on observe la fusion des transitions T_{C1} et T_{C2} , ainsi que la disparition de T_t . Ceci laisse supposer que la mise en ordre des spins des deux sites est simultanée pour chaque site métallique et que ceux-ci ne subissent aucune réorientation quand la température diminue.

Des affinements Rietveld menés sur des données neutrons enregistrées à 300 K montrent que, dans les alliages Mn_{3-x}Cr_xSn₂, les atomes de chrome se répartissent équitablement sur les sites métalliques. Aucune mesure de diffraction des neutrons n'a été effectuée à plus basses températures. Celles-ci permettraient de déterminer la configuration adoptée par les moments magnétiques.

Malgré la baisse des valeurs des moments magnétiques moyens portés par les atomes métalliques, les valeurs maximales de $-\Delta S_M(T)$ restent voisines de celles du matériau non substitué. L'absence de la seconde transition magnétique conduit cependant à la disparition du second pic magnétocalorique et à une réduction des valeurs des capacités de réfrigération.

La substitution par le chrome n'est pas intéressante pour une utilisation à température ambiante. Cependant, l'amplitude du pic magnétocalorique est conservée pour chaque composition alors que les températures de Curie diminuent. En considérant une alternance de composés de différente stœchiométrie, il devient possible de travailler sur un vaste domaine de température.

D'un point de vue applicatif, l'ajout d'une faible quantité de chrome ($x \leq 0,1$) n'influe pas sur les propriétés de Mn_3Sn_2 mais pourrait augmenter la résistance à la corrosion du matériau dans des systèmes où le frigorigène est directement au contact du liquide réfrigérant.

6.1.2 $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{Sn}_2$

Synthèse et diffraction des rayons X

Des échantillons de composition $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{Sn}_2$ (avec $0,10 \leq x \leq 1,0$) ont été synthétisés toujours suivant le protocole décrit page 74. Au-delà de cette valeur de x , la solution solide ne peut plus être obtenue majoritairement en employant notre méthode de synthèse.

Fjellvåg et Kjekshus sont cependant parvenus à synthétiser la phase orthorhombique de Co_3Sn_2 également isotype de Ni_3Sn_2 après plusieurs recuits à des températures de plus en plus basses. Les alliages ont été obtenus après un premier traitement thermique à 900 °C, un deuxième à 700 °C et enfin un dernier recuit de 3 jours à 300 °C suivi d'un refroidissement lent jusqu'à l'ambiante [6].

Ces résultats suggèrent que la solution solide ne s'arrête pas à $x = 1$ et qu'en suivant un protocole similaire il serait possible d'obtenir des composés plus riches en cobalt.

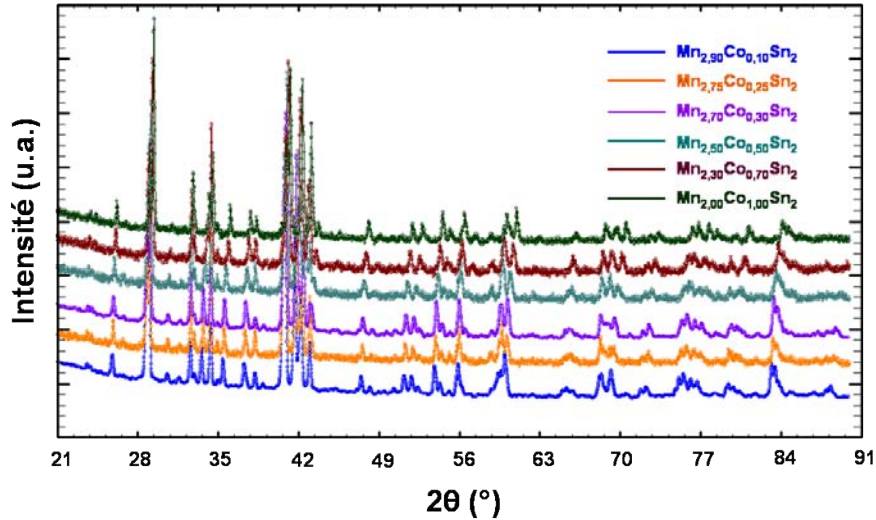


FIGURE 6.5 – Diffractogrammes ($\text{Cu K}\alpha$) des composés $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{Sn}_2$

Les diffractogrammes X des composés obtenus sont regroupés sur la figure 6.5. On retrouve les raies caractéristiques de la structure orthorhombique pour chacune des compositions, ainsi que celles des impuretés MnSn_2 et MnO ($\approx 15\%$ de la masse des échantillons).

L'analyse à la microsonde de Castaing révèle que les échantillons sont homogènes et qu'une partie du cobalt se substitue au manganèse dans la phase MnSn_2 .

Les principales caractéristiques cristallographiques obtenues après affinement de ces diffractogrammes sont regroupées dans le tableau 6.4.

Composé	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
$\text{Mn}_{2,90}\text{Co}_{0,10}\text{Sn}_2$	7,550(2)	5,494(1)	8,561(2)	355,1
$\text{Mn}_{2,75}\text{Co}_{0,25}\text{Sn}_2$	7,521(2)	5,488(2)	8,532(3)	352,1
$\text{Mn}_{2,70}\text{Co}_{0,30}\text{Sn}_2$	7,516(2)	5,487(1)	8,522(2)	351,4
$\text{Mn}_{2,50}\text{Co}_{0,50}\text{Sn}_2$	7,491(2)	5,480(1)	8,480(2)	348,1
$\text{Mn}_{2,30}\text{Co}_{0,70}\text{Sn}_2$	7,465(3)	5,473(2)	8,433(4)	344,5
$\text{Mn}_{2,00}\text{Co}_{1,00}\text{Sn}_2$	7,437(2)	5,457(2)	8,392(3)	340,5

TABLE 6.4 – Paramètres de maille des composés $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{Sn}_2$

Pour chaque stœchiométrie, la structure orthorhombique est conservée. Quand le taux de cobalt augmente, les paramètres de maille a , b et c diminuent, en accord avec la différence de taille entre les atomes de manganèse et de cobalt ($r_{\text{Mn}} = 1,304$ Å ; $r_{\text{Co}} = 1,252$ Å [1, 2]).

Propriétés magnétiques

L'ensemble des courbes d'aimantation en fonction de la température et en fonction du champ appliqué à 5 K est présenté sur la figure 6.6.

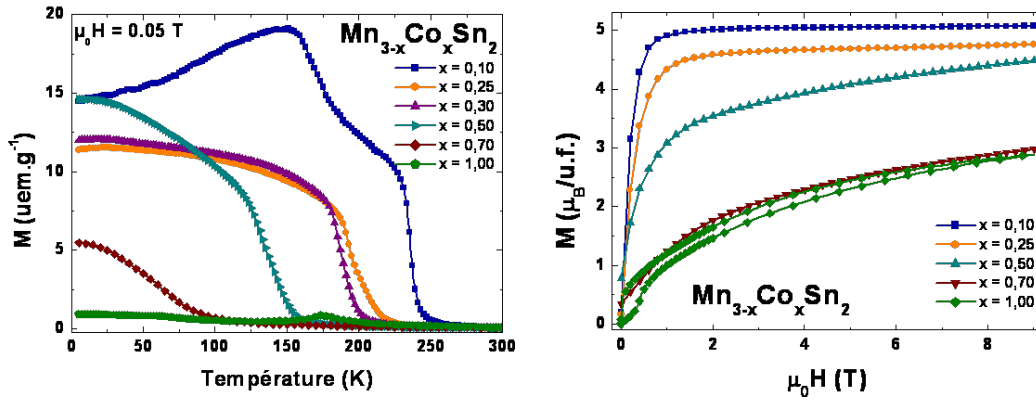


FIGURE 6.6 – Courbes thermomagnétiques ($\mu_0 H = 0,05$ T) et courbes d'aimantation en fonction du champ à 5 K des composés $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{Sn}_2$

La courbe de dépendance thermique de l'aimantation du composé $\text{Mn}_{2,90}\text{Co}_{0,10}\text{Sn}_2$ présente une allure similaire à celle de Mn_3Sn_2 . Bien qu'ayant lieu à des températures plus basses, on retrouve les deux transitions de type ferromagnétique à $T_{C1} = 236$ K et $T_{C2} = 170$ K ainsi que le passage par un maximum à $T_t = 150$ K (Tableau 6.5).

Composé	T_{C1} (K)	T_{C2} (K)	T_t (K)	M (μ_B /u.f.)
Mn_{2,90}Co_{0,10}Sn₂	236	170	150	5,1
	T_C (K)			
Mn_{2,75}Co_{0,25}Sn₂	193			4,8
Mn_{2,70}Co_{0,30}Sn₂	186			4,6
Mn_{2,50}Co_{0,50}Sn₂	133			4,5
	T_N (K)	T_C (K)		
Mn_{2,30}Co_{0,70}Sn₂	149	68		3,0
Mn_{2,00}Co_{1,00}Sn₂	172	50		2,98

TABLE 6.5 – Températures de transition et moment magnétique à 5 K des composés Mn_{3-x}Co_xSn₂

Quand x est compris entre 0,25 et 0,50, les deux transitions ferromagnétiques ne sont plus observées et se fondent en une seule transition de type paramagnétique-ferromagnétique, ce qui suggère que les deux sous-réseaux magnétiques s'ordonnent simultanément. Les températures de Curie de ces composés diminuent significativement avec l'augmentation du taux de cobalt, pour $x = 0,25$, T_C est égale à 193 K, et quand $x = 0,50$, T_C ne vaut plus que 133 K.

Pour ces stœchiométries, le moment magnétique à saturation enregistré à 5 K reste proche de celui du binaire et vaut environ 4,5 μ_B /u.f.. Le moment magnétique atomique moyen est d'environ 1,5 μ_B contre 1,8 μ_B dans Mn₃Sn₂.

Aux taux $x = 0,70$ (Figure 6.7) et 1,00 (Figure 6.8), les composés présentent un comportement magnétique jamais observé chez les pseudo-ternaires dérivant de Mn₃Sn₂.

Les courbes d'aimantation en fonction de la température suggèrent que ces alliages subissent une transition de type antiferromagnétique à respectivement 149 et 172 K pour Mn_{2,30}Co_{0,70}Sn₂ et Mn_{2,00}Co_{1,00}Sn₂.

Cette première transition semble suivie d'une mise en ordre de type ferromagnétique à 68 K pour $x = 0,70$ et 50 K pour $x = 1,00$.

Les courbes mesurées en susceptibilité AC du composé Mn_{2,00}Co_{1,00}Sn₂ sont tracées sur la figure 6.1.2.

L'absence de pic sur la partie imaginaire met en évidence le caractère purement antiferromagnétique de la transition à 172 K pour le composé Mn_{2,00}Co_{1,00}Sn₂. Au niveau de la transition ferromagnétique, on observe une dépendance en fréquence de la température de Curie qui peut être due à des phénomènes de frustration ou à un comportement de type verre de spins.

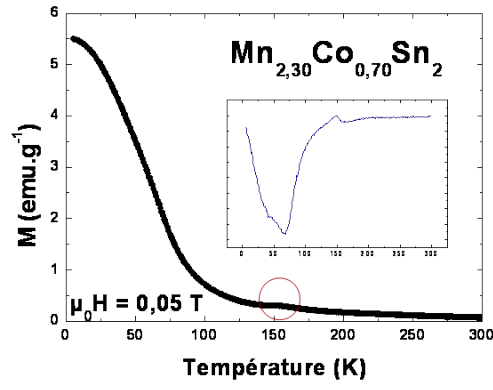


FIGURE 6.7 – Évolution de l'aimantation en fonction de la température de $\text{Mn}_{2,30}\text{Co}_{0,70}\text{Sn}_2$. En insert : Différentielle de la courbe $M(T)$

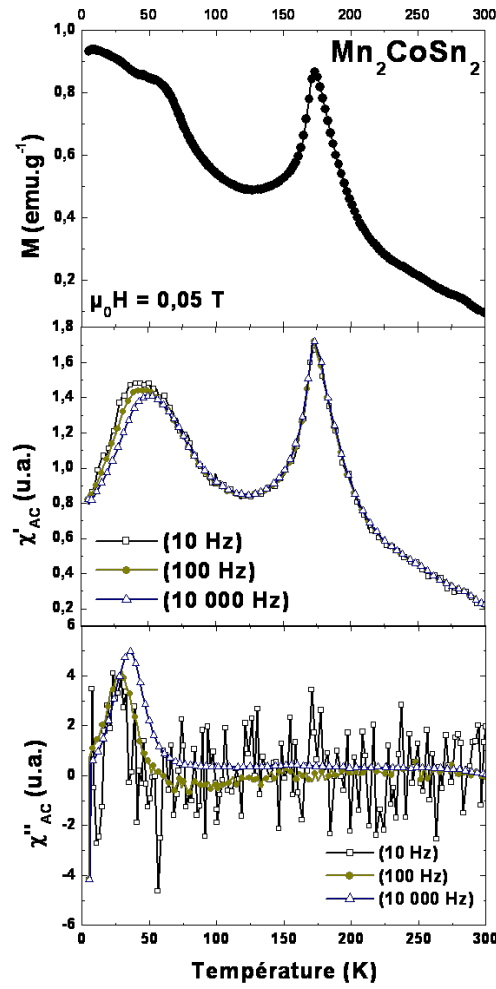


FIGURE 6.8 – Dépendance thermique de l'aimantation et de la susceptibilité alternative de $\text{Mn}_2\text{Co}_1\text{Sn}_2$

Le moment total à saturation des composés les plus riches en cobalt diminue significativement et ne vaut plus qu'environ $3 \mu_B/\text{u.f.}$, soit la moitié du moment total du composé d'origine.

Des mesures de diffraction des neutrons ont été effectuées mais leurs affinements, encore inachevés, ne seront pas présentés dans ce travail. Cependant, les diffractogrammes enregistrés à 300 et 2 K des composés les plus substitués sont présentés sur la figure 6.9. À 2 K, pour de faibles valeurs angulaires, on observe l'apparition de deux raies de forte intensité caractéristiques d'un arrangement incommensurable.

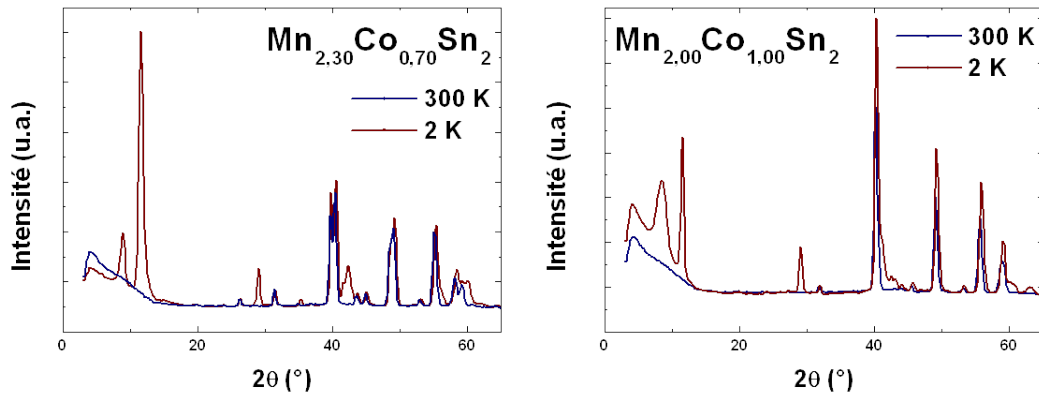


FIGURE 6.9 – Diffractogrammes neutroniques à 300 et 5 K des composés $\text{Mn}_{2,30}\text{Co}_{0,70}\text{Sn}_2$ et $\text{Mn}_{2,00}\text{Co}_{1,00}\text{Sn}_2$

Propriétés magnétocaloriques

Les courbes d'aimantation isothermes $M(H)$ mesurées pour chaque composition ont permis de déterminer les variations d'entropie magnétique $\Delta S_M(T)$ (Figure 6.10). Les valeurs numériques tirées de l'analyse de ces courbes sont regroupées dans le tableau 6.6.

Le composé $\text{Mn}_{2,90}\text{Co}_{0,10}\text{Sn}_2$ présente une réponse magnétocalorique similaire à celle de Mn_3Sn_2 avec deux pics centrés sur $T_{C1} = 236 \text{ K}$ et $T_{C2} = 170 \text{ K}$ d'amplitude voisine $-\Delta S_M \approx 22 \text{ mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$ ($\Delta H = 5 \text{ T}$).

Quand $0,25 \leq x \leq 0,50$, un seul pic est observé à la température de Curie de l'unique transition magnétique. La réponse magnétocalorique des compositions où $x = 0,10 ; 0,25 ; 0,30$ et $0,50$ est décrite par la figure 6.11.

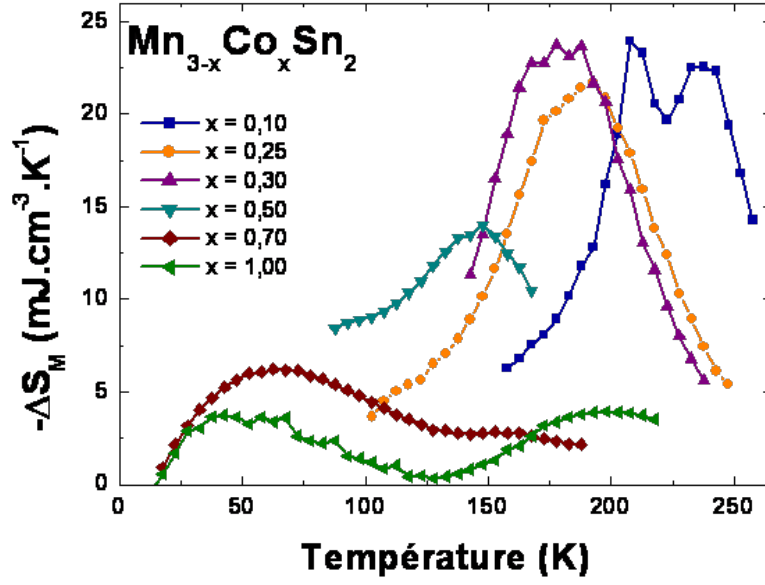


FIGURE 6.10 – Variations isothermes d'entropie magnétique des composés $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{Sn}_2$ pour différentes valeurs de ΔH

Composé	$\text{Mn}_{2,90}\text{Co}_{0,10}\text{Sn}_2$			$\text{Mn}_{2,75}\text{Co}_{0,25}\text{Sn}_2$			$\text{Mn}_{2,70}\text{Co}_{0,30}\text{Sn}_2$		
	1 T	3 T	5 T	1 T	3 T	5 T	1 T	3 T	5 T
$-\Delta S_{M1}$ ($\text{mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$)	6,3	15,5	22,6	5,1	14,2	21,7	5,7	15,6	23,8
δT_{1FWHM} (K)	26	40	52	46	66	72	46	64	73
RCP ₁ (mJ.cm^{-3})	160	620	1170	230	940	1560	260	1000	1740
$-\Delta S_{M2}$ ($\text{mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$)	4,8	15,2	23,9						
δT_{2FWHM} (K)	32	34	40						
RCP ₂ (mJ.cm^{-3})	150	520	960						
$\delta T_{q1,2}$ (K)	80	80	80	90	90	90	80	80	80
q _{1,2} (mJ.cm^{-3})	300	950	1460	260	910	1460	260	900	1490
Composé	$\text{Mn}_{2,50}\text{Co}_{0,50}\text{Sn}_2$			$\text{Mn}_{2,30}\text{Co}_{0,70}\text{Sn}_2$			$\text{Mn}_{2,00}\text{Co}_{1,00}\text{Sn}_2$		
	1 T	3 T	5 T	1 T	3 T	5 T	1 T	3 T	5 T
$-\Delta S_{M1}$ ($\text{mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$)	3,1	9,2	14	1	3,7	6,2	0,5	1,9	3,6
δT_{1FWHM} (K)	40	55	60	48	50	70	66	58	46
RCP ₁ (mJ.cm^{-3})	120	500	840	50	180	430	30	110	170
$\delta T_{q1,2}$ (K)	65	65	65	95	95	95	85	85	85
q _{1,2} (mJ.cm^{-3})	150	480	770	70	280	470	30	120	230

TABLE 6.6 – Principales caractéristiques magnétocaloriques des composés $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{Sn}_2$

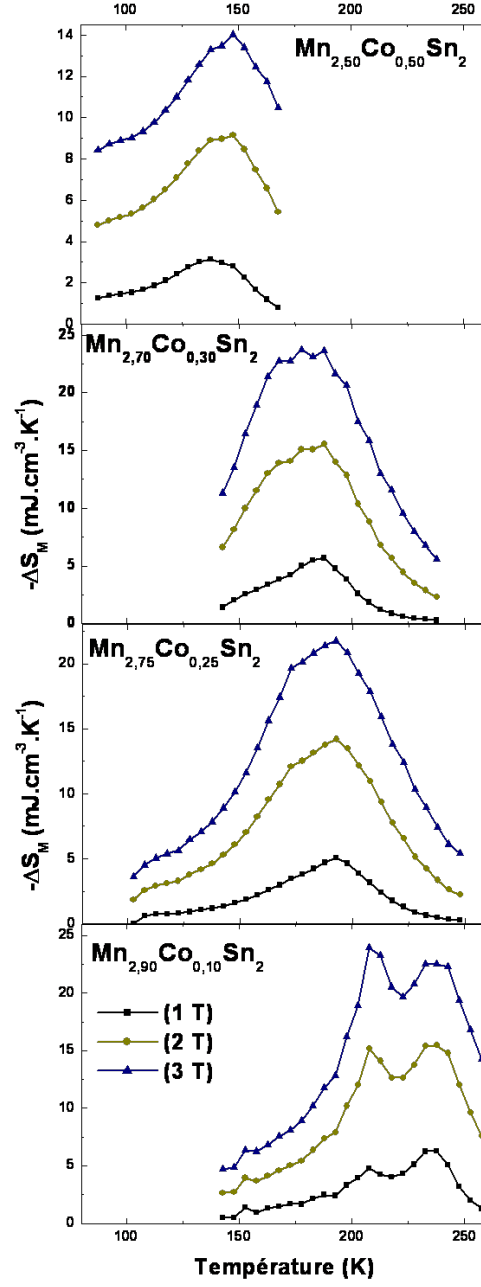


FIGURE 6.11 – Réponses magnétocaloriques des composés $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{Sn}_2$ pour différentes valeurs de ΔH

L'amplitude des pics magnétocaloriques de $\text{Mn}_{2,75}\text{Co}_{0,25}\text{Sn}_2$ et $\text{Mn}_{2,70}\text{Co}_{0,30}\text{Sn}_2$ reste voisine de celle des pics de $\text{Mn}_{2,90}\text{Co}_{0,10}\text{Sn}_2$. La largeur du pic de ces deux compositions est par contre proche de la somme des largeurs des deux pics de $\text{Mn}_{2,90}\text{Co}_{0,10}\text{Sn}_2$.

Par conséquent les valeurs de capacité de réfrigération sont sensiblement les mêmes, $q \approx 1\,500 \text{ mJ.cm}^{-3}$ pour ces trois compositions (soit 75 % de $q_{\text{Mn}_3\text{Sn}_2}$).

Pour la composition où $x = 0,50$, ΔS_M à 5 T diminue fortement et ne vaut plus que $14 \text{ mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$ soit près de 60 % de la valeur de ΔS_M des pics de $\text{Mn}_{2,90}\text{Co}_{0,10}\text{Sn}_2$.

Pour les valeurs de x supérieures, l'effet magnétocalorique est très faible. On observe deux réponses magnétocaloriques centrées sur les températures de transition T_N et T_C . Les capacités de réfrigération calculées sont inférieures à 500 mJ.cm^{-3} ($\Delta H = 5 \text{ T}$).

En définitive, quand $x \leq 0,50$, les composés de la famille $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{Sn}_2$ présentent un comportement similaire à celui des composés substitués au chrome décrit plus haut.

Pour $x = 0,10$, on retrouve les deux transitions ferromagnétiques conduisant à deux pics magnétocaloriques d'amplitudes voisines.

Quand x est compris entre 0,25 et 0,50, T_{C1} et T_{C2} se confondent, ce qui suggère une mise ordre simultanée des moments des deux sous-réseaux métalliques. Les composés ne présentent alors plus qu'un seul pic magnétocalorique plus large, d'une amplitude voisine de $22 \text{ mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$ ($\Delta H = 5 \text{ T}$). Pour $x = 0,50$, cette valeur n'atteint plus que $14 \text{ mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$ ($\Delta H = 5 \text{ T}$).

Aux teneurs en cobalt les plus élevées, les composés présentent un comportement antiferromagnétique, avec des T_N très inférieures à l'ambiante. En dessous de 70 K, ces alliages retrouvent un caractère ferromagnétique.

Une étude approfondie des données neutroniques permettrait de mieux comprendre ce comportement antiferromagnétique encore inédit parmi les composés dérivant de Mn_3Sn_2 .

6.1.3 $\text{Mn}_{3-x}\text{Ni}_x\text{Sn}_2$

Synthèse et diffraction des rayons X

La synthèse des échantillons de la famille $\text{Mn}_{3-x}\text{Ni}_x\text{Sn}_2$ ($x = 0,10; 0,25$ et $0,50$) a été effectuée suivant le protocole utilisé précédemment (3.1.2 page 74). L'analyse à la microsonde de Castaing montre que les compositions sont homogènes et que le nickel se substitue au manganèse dans la phase MnSn_2 .

Pour de plus hauts taux de substitution, la phase $\text{Mn}_{3-x}\text{Ni}_x\text{Sn}_2$ n'est plus majoritaire dans les échantillons synthétisés à partir de notre protocole.

À l'instar des composés au cobalt, il est peut être possible de synthétiser des composés plus riches en nickel en adoptant un protocole similaire à celui employé par Fjellvåg et Kjekshus qui sont parvenus à stabiliser la phase orthorhombique Ni_3Sn_2 après plusieurs recuits à basse température [6].

L'ensemble des alliages obtenus a été étudié par diffraction des rayons X, les spectres obtenus ainsi que les principales caractéristiques résultant de leurs affinements sont présentés sur la figure 6.12 et dans le tableau 6.7.

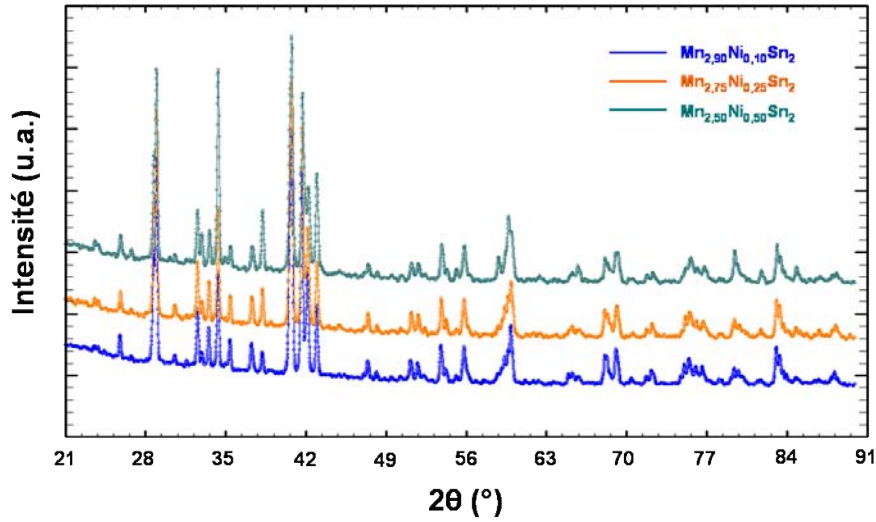


FIGURE 6.12 – Diffractogrammes ($\text{Cu K}\alpha$) des composés $\text{Mn}_{3-x}\text{Ni}_x\text{Sn}_2$

Composé	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
$\text{Mn}_{2,90}\text{Ni}_{0,10}\text{Sn}_2$	7,545(2)	5,501(1)	8,572(2)	355,8
$\text{Mn}_{2,75}\text{Ni}_{0,25}\text{Sn}_2$	7,535(2)	5,502(1)	8,563(2)	355,0
$\text{Mn}_{2,50}\text{Ni}_{0,50}\text{Sn}_2$	7,525(3)	5,501(2)	8,552(4)	354,0

TABLE 6.7 – Paramètres de maille des composés $\text{Mn}_{3-x}\text{Ni}_x\text{Sn}_2$

Les pics de diffractions observés s'indexent dans la maille orthorhombique, les raies caractéristiques des impuretés MnSn_2 et MnO sont également présentes.

Les affinements indiquent que le paramètre b ne varie pas alors que les paramètres a et c diminuent quand x augmente en accord avec la différence de taille des rayons atomiques du manganèse et du nickel ($r_{\text{Mn}} = 1,304$ Å ; $r_{\text{Ni}} = 1,246$ Å [1, 2]). L'augmentation du taux de nickel entraîne donc une légère déformation de la maille suivant le plan ac .

Propriétés magnétiques

Les courbes d'évolution de l'aimantation en fonction du champ et de la température des alliages $\text{Mn}_{3-x}\text{Ni}_x\text{Sn}_2$ sont présentées sur la figure 6.13. Le tableau 6.8 recense les caractéristiques principales tirées de ces mesures.

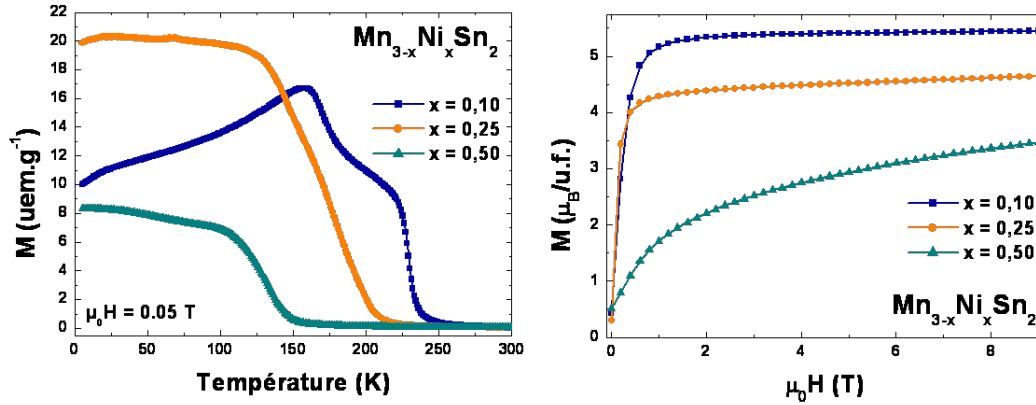


FIGURE 6.13 – Courbes thermomagnétiques ($\mu_0 H = 0,05 \text{ T}$) et courbes d'aimantation en fonction du champ à 5 K des composés $\text{Mn}_{3-x}\text{Ni}_x\text{Sn}_2$

Les propriétés magnétiques du composé le moins substitué sont semblables à celles de Mn_3Sn_2 , $\text{Mn}_{2,90}\text{Ni}_{0,10}\text{Sn}_2$ subit deux transitions ferromagnétiques à $T_{C1} = 229 \text{ K}$ et $T_{C2} = 170 \text{ K}$, la courbe d'aimantation passe également par un maximum à $T_t = 157 \text{ K}$. L'aimantation à saturation à 5 K atteint $5,4 \mu_B/\text{u.f.}$ pour cette composition.

Composé	$T_{C1} \text{ (K)}$	$T_{C2} \text{ (K)}$	$T_t \text{ (K)}$	$M \text{ (}\mu_B/\text{u.f.)}$
$\text{Mn}_{2,90}\text{Ni}_{0,10}\text{Sn}_2$	229	170	157	5,4
	$T_C \text{ (K)}$			
$\text{Mn}_{2,75}\text{Ni}_{0,25}\text{Sn}_2$	175			4,6
$\text{Mn}_{2,50}\text{Ni}_{0,50}\text{Sn}_2$	134			3,5

TABLE 6.8 – Températures de transition et moment magnétique à 5 K des composés $\text{Mn}_{3-x}\text{Ni}_x\text{Sn}_2$

Comme dans le cas des composés substitués par le chrome ou le cobalt, pour des valeurs de x égales à 0,25 et 0,50 : les deux transitions ferromagnétiques se confondent et les alliages ne présentent plus qu'une seule transition ferromagnétique à respectivement 175 et 134 K. L'aimantation à saturation diminue sensiblement et ne vaut plus que $3,5 \mu_B/\text{u.f.}$ quand $x = 0,50$.

La figure 6.14, donnée à titre indicatif, illustre le comportement magnétique du composé $\text{Mn}_{2,30}\text{Ni}_{0,70}\text{Sn}_2$. Bien que celui-ci n'ait pas été étudié au cours de ce travail, une rapide analyse qualitative montre qu'à 124 K, il subit une transition vers une structure antiferro-

magnétique incommensurable. Une étude plus complète permettrait de mieux caractériser le comportement magnétique de cet alliage.

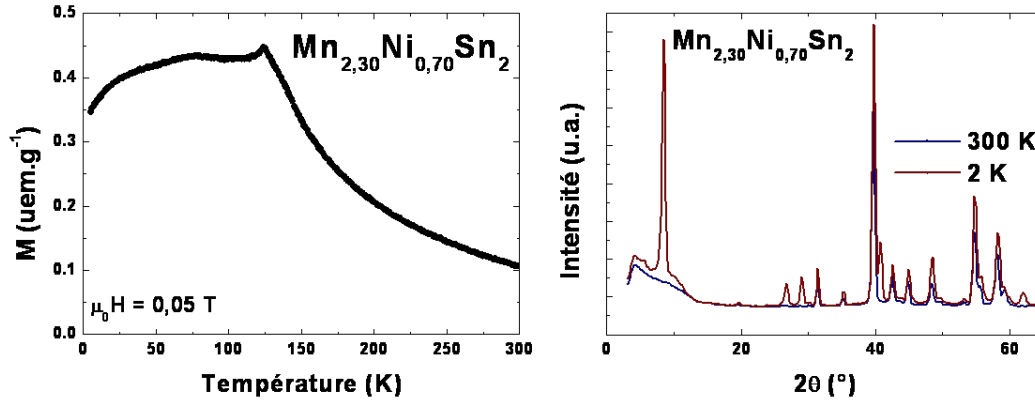


FIGURE 6.14 – Courbe thermomagnétique (FCW $\mu_0 H = 0,05$ T) et diffractogrammes neutroniques à 300 et 5 K du composé $\text{Mn}_{2,30}\text{Ni}_{0,70}\text{Sn}_2$

Propriétés magnétocaloriques

Les courbes de variation d'entropie magnétique tracées sur la figure 6.15, ont été obtenues à partir de mesures d'aimantation isotherme $M(H)$. Les principales caractéristiques magnétocaloriques sont regroupées dans le tableau 6.9

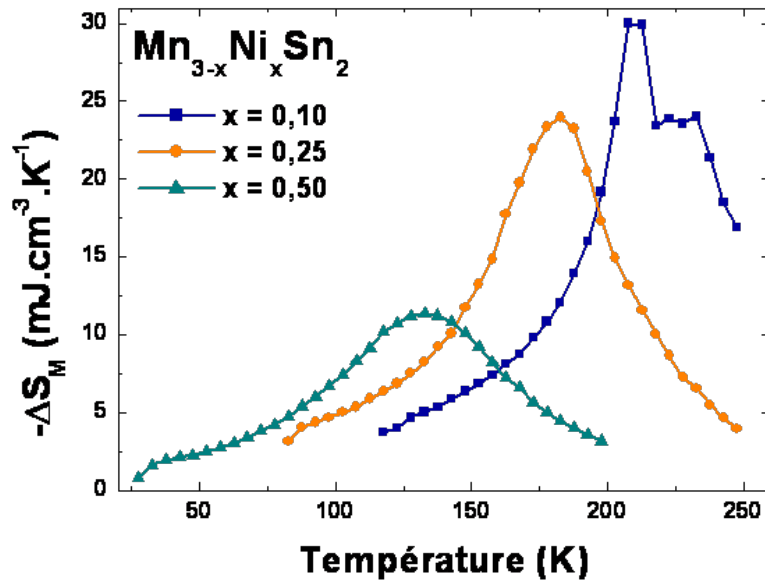


FIGURE 6.15 – Variations isothermes d'entropie magnétique des composés $\text{Mn}_{3-x}\text{Ni}_x\text{Sn}_2$ ($\Delta H = 5$ T)

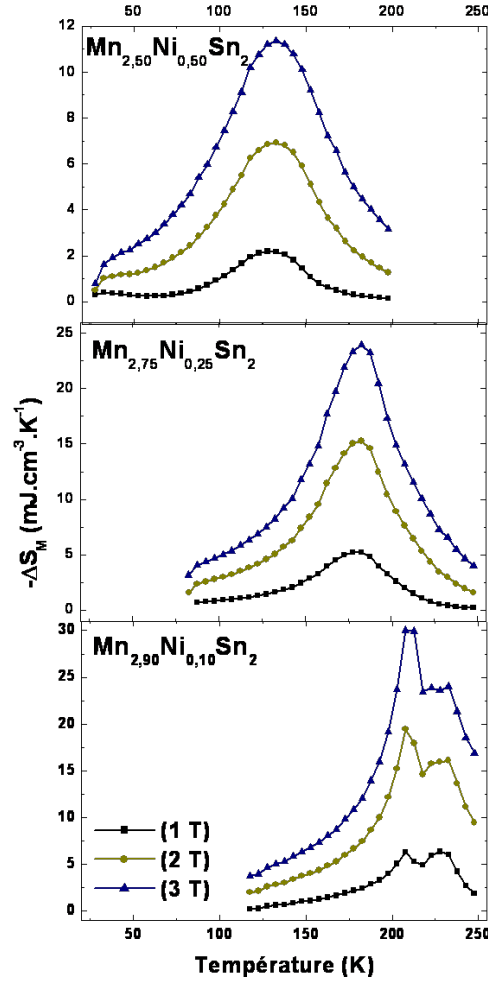


FIGURE 6.16 – Réponses magnétocaloriques des composés $\text{Mn}_{3-x}\text{Ni}_x\text{Sn}_2$ pour différentes valeurs de ΔH

Composé	$\text{Mn}_{2,90}\text{Ni}_{0,10}\text{Sn}_2$			$\text{Mn}_{2,75}\text{Ni}_{0,25}\text{Sn}_2$			$\text{Mn}_{2,50}\text{Ni}_{0,50}\text{Sn}_2$		
	1 T	3 T	5 T	1 T	3 T	5 T	1 T	3 T	5 T
$-\Delta S_{M1}$ ($\text{mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$)	6,4	16,1	24	5,2	15,3	24	2,2	6,9	11,4
δT_{1FWHM} (K)	28	40	38	53	59	63	50	60	83
RCP_1 (mJ.cm^{-3})	180	640	910	280	900	1510	110	410	940
$-\Delta S_{M2}$ ($\text{mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$)	6,3	19,5	30						
δT_{2FWHM} (K)	34	32	36						
RCP_2 (mJ.cm^{-3})	210	620	1080						
$\delta T_{q1,2}$ (K)	65	65	65	90	90	90	95	95	95
$q_{1,2}$ (mJ.cm^{-3})	300	900	1410	300	950	1430	120	450	800

TABLE 6.9 – Principales caractéristiques magnétocaloriques des composés $\text{Mn}_{3-x}\text{Ni}_x\text{Sn}_2$

Au taux de substitution $x = 0, 10$, $-\Delta S_M(T)$ passe par deux maximums centrés sur les températures de Curie. Pour un champ appliqué de 5 T, $-\Delta S_{M1}$ vaut $24 \text{ mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$ et $-\Delta S_{M2}$ atteint $30 \text{ mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$.

Les alliages $\text{Mn}_{2,75}\text{Ni}_{0,25}\text{Sn}_2$ et $\text{Mn}_{2,50}\text{Ni}_{0,50}\text{Sn}_2$ ne présentent plus qu'un seul pic magnétocalorique dont l'amplitude décroît quand x augmente, par exemple $-\Delta S_M$ ne vaut plus que $11,4 \text{ mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$ ($\Delta H = 5 \text{ T}$) pour le composé le plus substitué.

La largeur du pic magnétocalorique du composé $\text{Mn}_{2,75}\text{Ni}_{0,25}\text{Sn}_2$ est quasiment égale à celle de la somme des largeurs des deux pics de $\text{Mn}_{2,90}\text{Ni}_{0,10}\text{Sn}_2$ pour des amplitudes voisines. Par conséquent, leurs capacités de réfrigération q restent voisines et valent environ 1400 mJ.cm^{-3} .

En revanche, quand $x = 0,50$ la largeur importante du pic ne compense pas la perte d'intensité du pic magnétocalorique et la capacité de réfrigération ne vaut plus qu'environ 800 mJ.cm^{-3} .

Pour conclure, quand la teneur en nickel est faible ($x = 0, 10$), bien que les températures de transition soient plus faibles, le comportement magnétique et magnétocalorique est une réminiscence de celui du binaire.

Pour les teneurs en nickel plus élevées, les deux transitions magnétiques se confondent traduisant un arrangement des moments magnétiques simultané comme dans les alliages au chrome et au cobalt. Les composés perdent alors la réponse à deux pics magnétocaloriques caractéristique de Mn_3Sn_2 , les températures de transitions continuent de s'éloigner de l'ambiante et l'amplitude du pic magnétocalorique décroît fortement, ces alliages ne sont plus adaptés à des applications dans le domaine de la réfrigération magnétique.

6.2 Les solutions solides $\text{Mn}_3\text{Sn}_{2-y}\text{X}_y$

Dans le chapitre 4 et dans la partie précédente, les conséquences sur le comportement magnétique et magnétocalorique de la substitution d'atomes de manganèse par d'autres métaux de transition $3d$ a été discutée.

Les métaux considérés étaient susceptibles de porter un moment magnétique dans ces alliages intermétalliques.

Cette fois, il s'agit de décrire l'évolution des propriétés cristallographiques, magnétiques et magnétocaloriques dans des composés où l'atome non magnétique : l'étain, est remplacé par un autre métalloïde.

Dans la plupart des phases intermétalliques, les atomes métalloïdes forment un sous réseau qui abrite les atomes métalliques plus petits, la stœchiométrie ou la substitution de ces atomes entraîne la variation des paramètres cristallins voir de la structure elle-même, modifiant les distances interatomiques et les énergies d'échange, avec souvent des conséquences sur les propriétés magnétiques des matériaux.

On trouve dans la littérature de nombreux exemples de nouvelles phases au comportement magnétocalorique remarquable très différent de celui présenté par le matériau de départ : Ni_2MnX ($X = \text{Ga}, \text{In}, \text{Sn}, \text{Sb}$) [3, 7], $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ [3, 8], $\text{Mn}_5\text{Ge}_{3-x}\text{Sb}_x$ [4], $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ [3, 9] ou encore $\text{Gd}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_4$ [3, 10].

Les propriétés des pseudo-ternaires de la famille $\text{Mn}_3\text{Sn}_{2-y}\text{Ga}_y$ ont été décrites (2.5 page 70). La substitution par le gallium conduit progressivement à la stabilisation de la phase hexagonale, dite "haute température". Pour des concentrations supérieures à 0,1, les deux phases coexistent jusqu'à $y = 0,4$ où seule la phase haute température persiste.

Les sections suivantes rapportent l'évolution des propriétés structurales et la caractérisation des propriétés magnétiques et magnétocaloriques de deux nouvelles familles : $\text{Mn}_3\text{Sn}_{2-y}\text{Ge}_y$ et $\text{Mn}_3\text{Sn}_{2-y}\text{Sb}_y$.

6.2.1 $\text{Mn}_3\text{Sn}_{2-y}\text{Ge}_y$

Synthèse et diffraction des rayons X

Des composés substitués au germanium de la famille $\text{Mn}_3\text{Sn}_{2-y}\text{Ge}_y$ ($y = 0, 25$ et $0, 50$) ont été synthétisés suivant le protocole décrit page 74.

Pour des concentrations supérieures, la phase " Mn_3Sn_2 " n'est plus majoritaire, l'analyse à la microsonde montre la présence d'importantes concentrations de MnSn_2 , MnO et Mn_5Ge_3 .

La figure 6.17 regroupe les diffractogrammes obtenus pour les alliages $\text{Mn}_3\text{Sn}_{1,75}\text{Ge}_{0,25}$ et $\text{Mn}_3\text{Sn}_{1,50}\text{Ge}_{0,50}$.

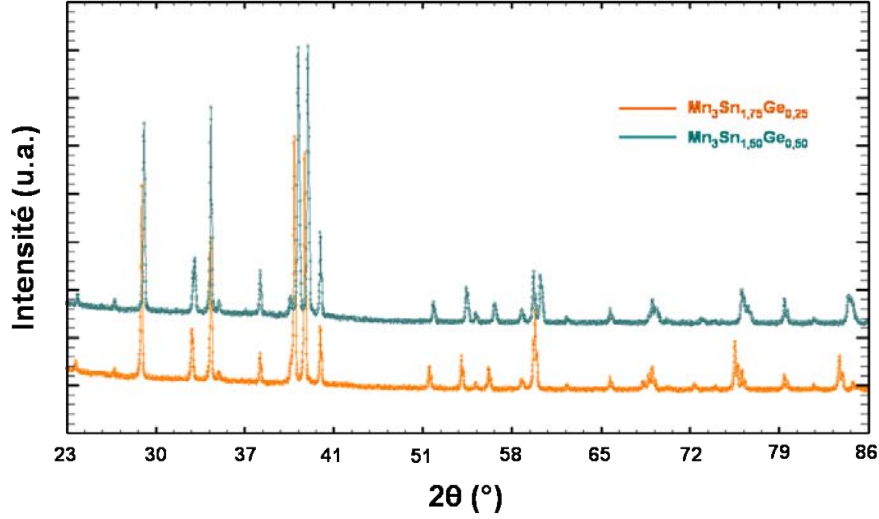


FIGURE 6.17 – Diffractogrammes ($\text{Cu K}\alpha$) des composés $\text{Mn}_3\text{Sn}_{2-y}\text{Ge}_y$

Les pics observés sont caractéristiques de la structure hexagonale Mn_{2-x}Sn (2.2.1 page 59).

Le tableau 6.10 regroupe les paramètres de maille et le volume de celle-ci pour chacune des compositions.

Composé	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)
$\text{Mn}_3\text{Sn}_{1.75}\text{Ge}_{0.25}$	4,331(1)	5,456(1)	88,6
$\text{Mn}_3\text{Sn}_{1.50}\text{Ge}_{0.50}$	4,306(1)	5,414(2)	86,9

TABLE 6.10 – Paramètres de maille des composés $\text{Mn}_3\text{Sn}_{2-y}\text{Ge}_y$

Quand le taux de germanium augmente, les paramètres de mailles a et c diminuent en accord avec la différence de taille marquée entre les atomes métalloïdes ($r_{\text{Ge}} = 1,369$ Å ; $r_{\text{Sn}} = 1,623$ Å [1, 2]).

L'affinement de ces spectres montre également que les échantillons contiennent près de 70 % de la phase hexagonale et près de 30 % des impuretés MnSn_2 et MnO . Enfin, le germanium ne semble pas se substituer à l'étain dans la phase MnSn_2 .

Propriétés magnétiques

Les courbes d'aimantation en fonction de la température $M(T)$ ainsi que les courbes d'aimantation en fonction du champ $M(H)$ enregistrées à 5 K sont présentées sur la figure 6.18.

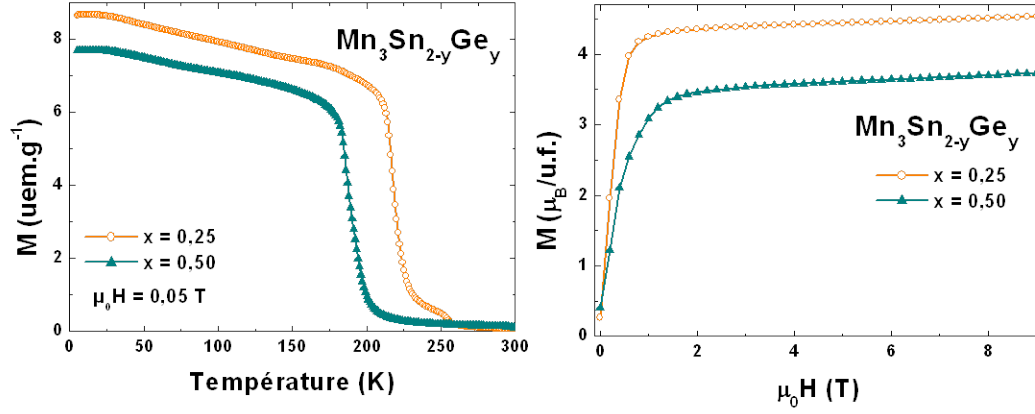


FIGURE 6.18 – Courbes thermomagnétiques ($\mu_0 H = 0,05$ T) et courbes d'aimantation en fonction du champ à 5 K des composés $\text{Mn}_3\text{Sn}_{2-y}\text{Ge}_y$

le comportement magnétique des composés de la série est similaire à celui de la phase haute température Mn_{2-x}Sn (2.3.1 page 63). Ces composés ne présentent qu'une seule transition ferromagnétique à 217 K pour $\text{Mn}_3\text{Sn}_{1,75}\text{Ge}_{0,25}$ et 186 K pour $\text{Mn}_3\text{Sn}_{1,50}\text{Ge}_{0,50}$.

Un léger épaulement est observé sur la courbe d'aimantation en fonction de la température pour $\text{Mn}_3\text{Sn}_{1,75}\text{Ge}_{0,25}$. Celui-ci est attribué à la mise en ordre ferromagnétique de l'impureté Mn_5Ge_3 ($T_C = 296$ K [11]).

Composé	T_C (K)	M ($\mu_B/\text{u.f.}$)
$\text{Mn}_3\text{Sn}_{1,75}\text{Ge}_{0,25}$	217	4,5
$\text{Mn}_3\text{Sn}_{1,50}\text{Ge}_{0,50}$	186	3,7

TABLE 6.11 – Températures de transition et moment magnétique à 5 K des composés $\text{Mn}_3\text{Sn}_{2-y}\text{Ge}_y$

L'aimantation à saturation enregistrée à 5 K vaut respectivement 4,5 et 3,7 μ_B quand $x = 0,25$ et 0,50.

Propriétés magnétocaloriques

Les courbes de variations d'entropie $-\Delta S_M$ montrées en figure 6.19 ont été obtenues à partir des courbes isothermes d'aimantation en fonction du champ.

Comme pour la phase haute température Mn_{2-x}Sn [12], les composés substitués au germanium ne présentent qu'un seul massif magnétocalorique dont la largeur importante est attribuée à des effets d'alliages.

Le tableau 6.12 fournit les caractéristiques magnétocaloriques principales obtenues après traitement des données.

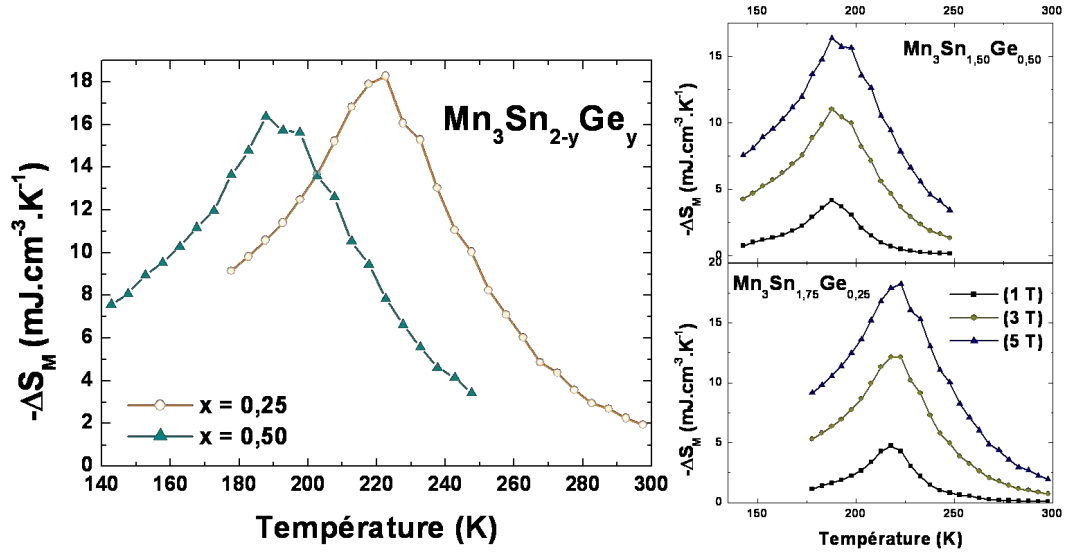


FIGURE 6.19 – Variations isothermes d'entropie magnétique des composés $\text{Mn}_3\text{Sn}_{2-y}\text{Ge}_y$

Composé	$\text{Mn}_3\text{Sn}_{1,75}\text{Ge}_{0,25}$			$\text{Mn}_3\text{Sn}_{1,50}\text{Ge}_{0,50}$		
	1 T	3 T	5 T	1 T	3 T	5 T
$-\Delta S_M$ (mJ.cm ⁻³ .K ⁻¹)	4,8	12,1	18,3	4,3	11,1	16,5
δT_{FWHM} (K)	18	38	56	20	40	62
RCP (mJ.cm ⁻³)	90	460	1030	86	440	1020
$\delta T_{q1,2}$ (K)	90	90	90	75	75	75
q_{1,2} (mJ.cm ⁻³)	180	640	1070	160	550	900

TABLE 6.12 – Principales caractéristiques magnétocaloriques des composés $\text{Mn}_3\text{Sn}_{2-y}\text{Ge}_y$

Pour $\Delta H = 5$ T, $-\Delta S_{Mmax}$ est égale à $18,3 \text{ mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$ pour $y = 0,25$ et $-\Delta S_{Mmax}$ vaut $16,4 \text{ mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$ pour $y = 0,50$, soit près de 60 % de la variation d'entropie magnétique du composé d'origine. À cause de la largeur importante des pics, les valeurs des capacités de réfrigération restent proches de $1\,000 \text{ mJ.cm}^{-3}$ malgré l'amplitude moyenne des réponses magnétocaloriques.

Comme dans le cas des composés au gallium, la substitution par le germanium entraîne une détérioration des propriétés magnétocaloriques.

Les composés de la série $\text{Mn}_3\text{Sn}_{2-y}\text{Ge}_y$ cristallisent dans la structure hexagonale de Mn_{2-x}Sn de type Ni_2In lacunaire et présentent des propriétés magnétiques et magnétocaloriques similaires.

6.2.2 $\text{Mn}_3\text{Sn}_{2-y}\text{Sb}_y$

Synthèse et diffraction des rayons X

Les alliages de la famille $\text{Mn}_3\text{Sn}_{2-y}\text{Sb}_y$ ont été obtenus après traitement thermique suivant le protocole décrit page 74. L'analyse à la microsonde montre qu'au dessus de la concentration $y = 0,50$, la phase stoechiométrique Mn_3Sn_2 n'est plus majoritaire dans les échantillons synthétisés.

La figure 6.20 regroupe les diffractogrammes des pseudo-ternaires $\text{Mn}_3\text{Sn}_{1,75}\text{Sb}_{0,25}$ et $\text{Mn}_3\text{Sn}_{1,50}\text{Sb}_{0,50}$.

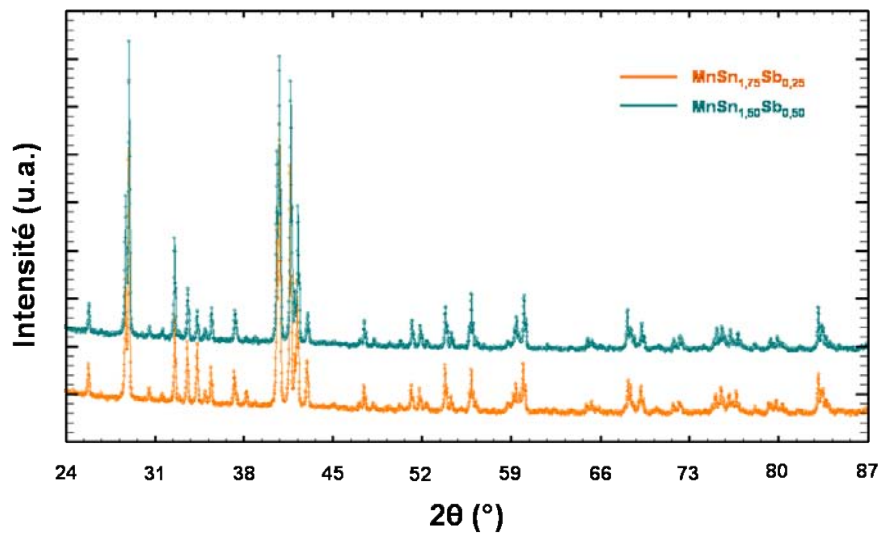


FIGURE 6.20 – Diffractogrammes ($\text{Cu K}\alpha$) des composés $\text{Mn}_3\text{Sn}_{2-y}\text{Sb}_y$

Les deux compositions cristallisent dans la phase orthorhombique, les phases MnSn_2 et MnO sont également présentes à hauteur de 10 %. L'ensemble des caractéristiques cristallographiques tirées des affinements sont données dans le tableau 6.13.

Composé	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
$\text{Mn}_3\text{Sn}_{1,75}\text{Sb}_{0,25}$	7,549(1)	5,498(1)	8,567(2)	355,6(1)
$\text{Mn}_3\text{Sn}_{1,50}\text{Sb}_{0,50}$	7,539(1)	5,501(1)	8,555(2)	354,8(1)

TABLE 6.13 – Paramètres de maille des composés $\text{Mn}_3\text{Sn}_{2-y}\text{Sb}_y$

Les paramètres a , b et c ainsi que le volume de la maille diminuent quand le taux d'antimoine augmente en accord avec la différence de taille des rayons atomiques.

Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques macroscopiques des composés $\text{Mn}_3\text{Sn}_{2-y}\text{Sb}_y$ ont été étudiées à partir des courbes d'aimantation en fonction de la température $M(T)$ et des courbes d'aimantation en fonction du champ $M(H)$ (Figure 6.21).

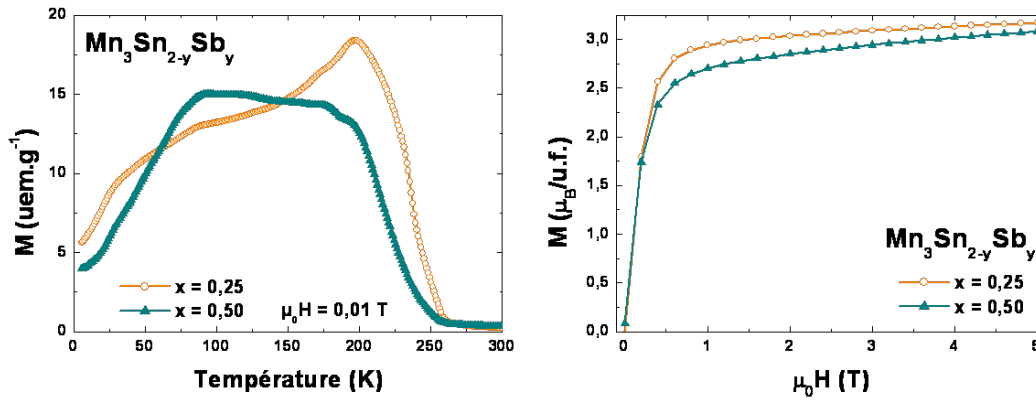


FIGURE 6.21 – Courbes thermomagnétiques (ZFC $\mu_0 H = 0,01 \text{ T}$) et courbes d'aimantation en fonction du champ à 150 K des composés $\text{Mn}_3\text{Sn}_{2-y}\text{Sb}_y$

Pour $y = 0,25$, le composé présente un comportement magnétique proche de celui du binaire avec deux transitions de type ferromagnétique à $T_{C1} = 236 \text{ K}$ et $T_{C2} = 203 \text{ K}$. Comme pour Mn_3Sn_2 , la courbe $M(T)$ passe par un maximum à $T_t = 197 \text{ K}$.

Quand $y = 0,50$, on distingue difficilement toujours deux transitions ferromagnétiques à $T_{C1} = 211$ et $T_{C2} = 184 \text{ K}$ mais l'aspect de la courbe n'est plus le même. Il est cependant plus difficile d'observer la présence ou non d'un maximum d'aimantation à T_t comme c'est le cas pour le binaire.

Le tableau 6.14 regroupe les températures de transition de ces composés ainsi que les valeurs d'aimantation maximales à 150 K.

Composé	$T_{C1} \text{ (K)}$	$T_{C2} \text{ (K)}$	$T_t \text{ (K)}$	$M \text{ (}\mu_B/\text{u.f.)}$
$\text{Mn}_3\text{Sn}_{1,75}\text{Sb}_{0,25}$	236	203	197	3,2
	$T_{C1} \text{ (K)}$	$T_{C2} \text{ (K)}$		
$\text{Mn}_3\text{Sn}_{1,50}\text{Sb}_{0,50}$	211	184		3,1

TABLE 6.14 – Températures de transition et moment magnétique à 150 K des composés $\text{Mn}_3\text{Sn}_{2-y}\text{Sb}_y$

Les courbes d'aimantation en fonction du champ enregistrées à 150 K montrent que l'aimantation à saturation de ces alliages vaut près de $3 \mu_B/\text{u.f.}$ soit un peu plus de 50 % de celle de Mn_3Sn_2 .

Propriétés magnétocaloriques

La mesure des courbes d'aimantation en fonction du champ à des températures encadrant les températures de transition a permis d'obtenir les courbes isothermes de variation d'entropie $-\Delta S_M$ tracées sur la figure 6.22.

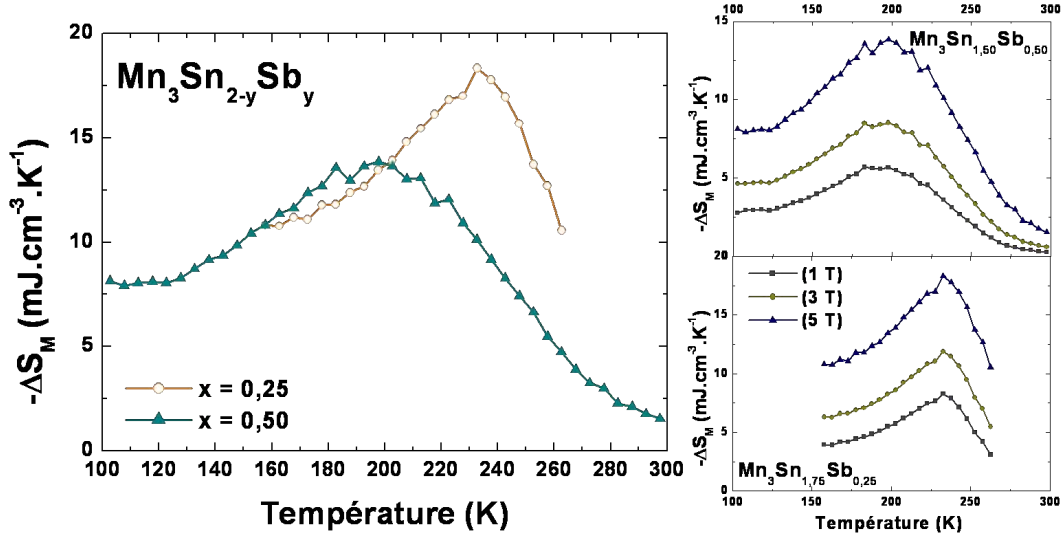


FIGURE 6.22 – Variations isothermes d'entropie magnétique des composés $\text{Mn}_3\text{Sn}_{2-y}\text{Sb}_y$

Les effets d'alliages et la proximité des deux transitions ferromagnétiques entraînent le chevauchement des pics magnétocaloriques qui forment alors un large massif pour les composés de la série $\text{Mn}_3\text{Sn}_{2-y}\text{Sb}_y$.

L'amplitude de ces massifs atteint $18,4 \text{ mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$ pour le composé $\text{Mn}_3\text{Sn}_{1,75}\text{Sb}_{0,25}$ ($\Delta H = 5 \text{ T}$) et ne vaut plus que $13,9 \text{ mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$ pour le composé le plus substitué (Tableau 6.15).

Composé	$\text{Mn}_3\text{Sn}_{1,75}\text{Sb}_{0,25}$			$\text{Mn}_3\text{Sn}_{1,50}\text{Sb}_{0,50}$		
	2 T	3 T	5 T	2 T	3 T	5 T
$-\Delta S_M \text{ (mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1})$	8,3	11,9	18,4	5,7	8,5	13,9
$\delta T_{FWHM} \text{ (K)}$	50	56	66	84	92	106
RCP (mJ.cm ⁻³)	410	670	1210	480	780	1470
$\delta T_{q1,2} \text{ (K)}$	80	80	80	130	130	130
q_{1,2} (mJ.cm ⁻³)	490	740	1190	540	840	1440

TABLE 6.15 – Principales caractéristiques magnétocaloriques des composés $\text{Mn}_3\text{Sn}_{2-y}\text{Sb}_y$

Dans le cas où $x = 0,50$, la largeur importante de la réponse magnétocalorique permet de considérer un vaste domaine de température ($\approx 70 \text{ K}$) où les valeurs de $-\Delta S_M$ dépassent les $10 \text{ mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$. Ce caractère conduit également à de bonnes valeurs de *RCP* et de *q*

($\approx 1\,450\text{ mJ.cm}^{-3}$) malgré une variation isotherme d'entropie magnétique 50 % moindre de celle de Mn_3Sn_2 .

6.3 Conclusion

Comme dans le cas des composés de type $\text{Mn}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Sn}_2$ dont les propriétés magnétiques et magnétocaloriques ont été décrites dans le chapitre 4 (page 142), de nombreuses similarités sont observées chez les composés substitués par des atomes métalliques $3d$ et le binaire Mn_3Sn_2 .

Tout d'abord quand le taux d'atomes substitués est faible, en général $x = 0,10$, le comportement magnétique est proche de celui de Mn_3Sn_2 avec deux transitions ferromagnétiques et une température T_t où $M(T)$ passe par un maximum. Cependant, plus le numéro atomique de l'atome substituant est grand plus les températures caractéristiques diminuent.

Les deux transitions sont chaque fois l'origine d'un pic magnétocalorique dont l'amplitude reste voisine de $25\text{ mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$.

Pour des taux moyens, x allant de 0,25 à 0,50, une seule transition ferromagnétique est observée pour chaque famille d'alliages, dans chaque cas, la T_C diminue significativement.

Quand $x = 0,25$, le pic magnétocalorique est quasiment aussi large que le doublet de Mn_3Sn_2 , la capacité de réfrigération q reste donc équivalente à celle du composé originale. Au taux $x = 0,50$, l'amplitude des réponses magnétocaloriques diminue fortement et celles-ci ne sont plus compensées par l'élargissement des pics ce qui entraîne une baisse significative des valeurs de capacité de réfrigération.

Enfin, dans les cas où des matériaux à plus hautes teneurs d'atomes substituants ont été synthétisés : les composés $\text{Mn}_{2,70}\text{Co}_{0,30}\text{Sn}_2$, $\text{Mn}_{2,00}\text{Co}_{1,00}\text{Sn}_2$ et $\text{Mn}_{2,70}\text{Ni}_{0,30}\text{Sn}_2$ ont un comportement magnétique atypique.

En effet, ceux-ci subissent une transition antiferromagnétique suivie, dans le cas des composés substitués au cobalt, d'une transition ferromagnétique.

Bien que ces composés ne présentent aucune des propriétés magnétocaloriques remarquables du composé d'origine, ils présentent un intérêt fondamental indéniable et une étude approfondie du magnétisme de ces phases paraît nécessaire.

Pour conclure, les composés des familles $\text{Mn}_{3-x}\text{Cr}_x\text{Sn}_2$, $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{Sn}_2$ et $\text{Mn}_{3-x}\text{Ni}_x\text{Sn}_2$ permettent pour des taux de substitutions de 0,10 de conserver la capacité de réfrigération de Mn_3Sn_2 à des températures de travail inférieures.

Un composé hybride formé de plusieurs couches de compositions différentes permettraient de travailler sur un plus grand intervalle de température.

Dans le cas où la substitution porte sur l'étain, deux cas de figure sont observés : les composés gardent la structure orthorhombique ou cristallisent sous la forme hexagonale.

Sous la forme hexagonale, les alliages, en plus de voir leurs températures de transition diminuer rapidement, perdent la seconde transition magnétique et donc le second pic magnétocalorique. Cet effet, conjugué à la faible amplitude du pic restant conduit à de faibles valeurs de capacité de réfrigération.

Les composés à structure orthorhombique conservent un comportement magnétocalorique proche de celui du binaire malgré une baisse de leurs températures de Curie.

À cause d'effet d'alliages, les deux pics magnétocaloriques se fondent en un large massif ce qui permet de maintenir des valeurs de capacité de réfrigération malgré des valeurs de $-\Delta S_{Mmax}$ plus faibles.

Toutefois, aucun des composés présenté dans ce chapitre ne permet de travailler à l'ambiante. De plus pour les taux de substitution les plus élevés, à cause de la détérioration des propriétés magnétocaloriques, aucune application dans la réfrigération magnétique n'est envisageable.

En effet pour chaque famille étudiée à l'exception des composés au fer, la moindre variation à la stoechiométrie qu'il s'agisse de la nature ou du taux d'atomes magnétiques ou des métalloïdes, les propriétés magnétocaloriques originelles n'ont pu être améliorées ni même préservées.

Ceci met en avant l'importance à la fois de la nature de l'atome magnétique dont les moments influent beaucoup sur l'amplitude des réponses magnétocaloriques, mais aussi du rôle du sous réseau d'étain sur les propriétés remarquables de Mn_3Sn_2 . Même pour des variations de rayon atomique faibles, les légères variations des distances interatomiques et de pression chimique entraînent la dégradation des propriétés du composé d'origine.

Bibliographie

- [1] G. Venturini, Ph.D. thesis, Université de Nancy, (1989).
- [2] E. Teatum, K. Gschneidner, and J. Waber, *The Crystal Chemistry and Physics of Metal and Alloys* (W. B. Pearson (Ed.), New York, 1972).
- [3] A. Tishin and Y. Spichkin, *the Magnetocaloric Effect and Its Applications* (Institute of Physics, Bristol, 2003).
- [4] E. Brück *et al.*, International Journal of Refrigeration **31**, 763 (2008).
- [5] B. G. Shen *et al.*, Advanced Materials **21**, 4545 (2009).
- [6] H. Fjellvåg and A. Kjekshus, Acta Chemica Scandinava A **40**, 23 (1986).
- [7] V. Buchelnikov and V. Sokolovskiy, The Physics of Metals and Metallography **112**, 633 (2011).
- [8] H. Wada and Y. Tanabe, Appl. Phys. Lett. **79**, 3302 (2001).
- [9] A. Fujita, S. Fujieda, Y. Hasegawa, and K. Fukamichi, Phys. Rev. B : Condens. Matter **67**, 104416 (2003).
- [10] K. A. Gschneidner Jr. and V. K. Pecharsky, Annual Review of Materials Science **30**, 387 (2000).
- [11] N. Yamada, Journal of the Physical Society of Japan **59**, 273 (1990).
- [12] F. Q. Zhao *et al.*, IEEE Transactions on Magnetics **41**, 3754 (2005).

Conclusion générale

Ce travail s'inscrit dans la thématique "Matériaux Intermétalliques Magnéto­réfrigérants" du laboratoire, il participe ainsi à l'effort de recherche international visant à identifier de nouveaux matériaux magnéto­réfrigérants pour des applications de réfrigération domestique à température ambiante.

La réfrigération magnétique est une nouvelle technologie moins énergivore et plus respectueuse de l'environnement qui vise à remplacer les systèmes de réfrigération par compression-détente actuels.

Mn_3Sn_2 est un composé prometteur dont les propriétés magnétocaloriques remarquables font de lui un réfrigérant susceptible de remplir ce rôle.

Le chapitre 2 a décrit l'état des connaissances sur les propriétés cristallographiques, magnétiques et magnétocaloriques de Mn_3Sn_2 à l'entame de ce travail.

Mn_3Sn_2 cristallise dans une structure orthorhombique stable jusqu'à 813 K.

Ce composé présente trois transitions : le matériau subit d'abord deux transitions successives du second ordre de type ferromagnétique à $T_{C1} = 262$ K puis $T_{C2} = 227$ K, tandis qu'à $T_t = 197$ K, l'aimantation décroît en champ faible, ce qui avait été provisoirement associé à l'apparition d'une composante antiferromagnétique.

Les mesures isothermes de l'aimantation en fonction du champ avaient permis de déterminer les propriétés magnétocaloriques de Mn_3Sn_2 . Celui-ci présente une réponse magnétocalorique formée de deux pics de variation d'entropie magnétique d'amplitudes voisines ($\approx 27 \text{ mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$) centrés sur les températures de transition T_{C1} et T_{C2} .

Mn_3Sn_2 a donc l'avantage de présenter deux transitions du second ordre, chacune donnant naissance à un pic magnétocalorique d'une amplitude atteignant jusqu'à 50 % de celles des meilleurs matériaux connus. Ces deux pics se recouvrant partiellement, le matériau présente un large domaine de température de près de 100 K, idéal pour certains cycles de réfrigération.

D'un point de vue applicatif, ses éléments constitutifs sont abondants, peu chers et non polluants ce qui en fait un candidat crédible pour des systèmes de réfrigérations domestiques.

Dans un premier temps, ce travail avait pour but de compléter les connaissances sur les propriétés de ce binaire, en effectuant des mesures de chaleur spécifique et en déterminant sa structure magnétique. Il s'agissait également de synthétiser et d'étudier de nouveaux dérivés pseudo-ternaires dans le but d'améliorer les propriétés magnétocaloriques et plus particulièrement de rapprocher sa température de travail de l'ambiante.

En définitive, les objectifs fixés ont été atteints : les différentes mesures réalisées ont permis de mieux caractériser et comprendre les propriétés de Mn_3Sn_2 , précisant ainsi les connaissances sur le composé ; d'autre part de nombreux nouveaux alliages ont été synthétisés et caractérisés.

Dans ce chapitre de conclusion, nous allons récapituler les principaux résultats présentés tout au long de ce mémoire et évoquer les perspectives qui en découlent.

Mesures de chaleur spécifique

Le chapitre 4 présente notre contribution à l'étude des propriétés magnétocaloriques de Mn_3Sn_2 .

Dans un premier temps, nous nous sommes attachés à compléter la description des propriétés magnétocaloriques en présentant les résultats obtenus à partir de mesure de chaleur spécifique sous champ.

Les courbes de variations d'entropie magnétique ($-\Delta S_M$) ainsi obtenues sont comparables à celles issues des mesures magnétiques.

Les mesures de chaleur spécifique donnent également accès aux courbes de variation adiabatique de température (ΔT_{ad}), la seconde grandeur caractéristique de l'effet magnétocalorique.

Pour un champ appliqué de 5 Teslas, les valeurs de ΔT_{ad} atteignent respectivement 2, 1 et 1,6 K à T_{C1} et T_{C2} , l'intervalle de température pour lequel ΔT_{ad} est supérieur à 1 K s'étend alors entre 215 et 285 K.

Les mesures de chaleur spécifique permettent également d'accéder à des informations supplémentaires comme la densité d'états au niveau de Fermi $((1 + \lambda)N(E_F) = 13,56 \text{ états.eV}^{-1})$ ou la température de Debye ($\Theta_D = 303 \text{ K}$) du matériau.

Magnétisme et cristallographie

La description de la structure magnétique est au cœur du chapitre 4 et a nécessité l'emploi de nombreuses techniques expérimentales.

Tout d'abord, afin de mieux comprendre le comportement magnétique de Mn_3Sn_2 , des mesures de diffraction des neutrons ont été effectuées sur la ligne D1B à l'ILL de Grenoble. En nous appuyant sur la théorie des groupes, nous avons pu déterminer les différentes structures magnétiques adoptées par Mn_3Sn_2 pour les différents domaines de température.

Dans la structure orthorhombique, les atomes de manganèse sont répartis sur deux sous-réseaux : les sites $8d$ et $4c$.

- À partir de T_{C1} , les moments magnétiques du site $4c$ s'alignent ferromagnétiquement selon $\vec{b}$, entraînant par un phénomène de polarisation l'alignement suivant $\vec{b}$ des moments du site $8d$.
- En dessous de T_{C2} , les moments du site $8d$ s'ordonnent spontanément toujours selon $\vec{b}$ dans une configuration ferromagnétique cantée. L'angle ainsi formé avec l'axe $\vec{b}$ ($\approx 51^\circ$) reste constant quand la température diminue. Les moments du site $4c$, quant à eux, restent alignés parallèlement à l'axe $\vec{b}$.
- Pour des températures inférieures à T_t , les composantes ferromagnétiques des deux sites se réorientent selon $\vec{c}$ tandis que les atomes du site $8d$ gardent leurs composantes antiferromagnétiques suivant $\vec{a}$. L'angle de cantong est conservé.

À 2 K, les moments des sites $8d$ et $4c$ valent respectivement environ 3 et $2,3 \mu_B$ en accord avec les mesures d'aimantation à saturation.

Ces résultats ont été corroborés par les mesures de spectrométrie Mössbauer ^{119}Sn . Celles-ci montrent également que la réorientation des composantes ferromagnétiques se-

lon $\bar{c}$ se produit de manière abrupte mais s'étale sur un domaine de température d'environ 20 K, probablement en raison d'inhomogénéités microstructurales.

La configuration adoptée par Mn_3Sn_2 pour les températures inférieures à T_t fait intervenir le couplage de deux groupes d'espace magnétiques ($Pn'm'a$ et $Pn'ma'$). Bien que peu fréquente, l'existence de ce couplage peut être expliquée par différentes hypothèses, l'étude des diffractogrammes synchrotron nous a apporté une explication satisfaisante.

En effet, l'affinement du profil des raies des spectres obtenus à différentes températures confirme l'existence d'une distorsion uniquement appréciable grâce à la haute résolution des appareillages synchrotron. Ce léger écart à la symétrie est la cause la plus probable du couplage des groupes d'espace.

Enfin, l'analyse des données enregistrées sur un monocristal de la phase basse température de Mn_3Sn_2 permet une description plus précise de la structure cristalline du binaire.

Les dérivés de Mn_3Sn_2

Afin d'améliorer les propriétés magnétocaloriques, nous avons synthétisé et étudié de nombreux dérivés substitués jusqu'alors inconnus. Ces substitutions ont porté sur les atomes de manganèse ou sur les atomes d'étain.

Le chapitre 6 rassemble l'étude des propriétés cristallographiques, magnétiques et magnétocaloriques des familles $\text{Mn}_{3-x}\text{T}_x\text{Sn}_2$ ($\text{T} = \text{Cr}, \text{Co}, \text{Ni}$) et $\text{Mn}_3\text{Sn}_{2-y}\text{X}_y$ ($\text{X} = \text{Ge}, \text{Sb}$).

Ces composés ont été regroupés au sein d'un même chapitre car si leurs comportements diffèrent, aucune amélioration des propriétés magnétocaloriques n'a été observée.

Certains de ces alliages partagent des propriétés similaires à celles du binaire mais présentent des températures de transition plus basses et/ou un effet magnétocalorique moins fort.

Pour les plus forts taux de substitution, les deux transitions ferromagnétiques se confondent et un seul pic magnétocalorique est observé.

Dans le cas de composés au germanium, la structure hexagonale type Mn_2Sn est stabilisée, les composés ne présentent plus qu'une transition ferromagnétique.

Cependant, bien qu'inintéressants du point de vue de leurs propriétés magnétocaloriques, les composés les plus riches en nickel et en cobalt présentent des comportements

magnétiques inédits. Ils subissent en effet une transition antiferromagnétique suivie d'une transition ferromagnétique à basse température. Les diffractogrammes neutroniques (encore non résolus) indiquent que des arrangements magnétiques incommensurables sont stabilisés.

Seuls les alliages de la famille $\text{Mn}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Sn}_2$ ($0,1 \leq x \leq 0,9$), décrits dans le chapitre 5, présentent des propriétés magnétocaloriques supérieures à celles du composé d'origine.

Globalement ils conservent les deux réponses magnétocaloriques, cependant, les valeurs de T_{C1} augmentent avec x , se rapprochant ainsi de l'ambiante, alors que celles de T_{C2} diminuent, ce qui augmente le domaine de température de travail du matériau.

De plus, les capacités de réfrigération q restent voisines de celle de Mn_3Sn_2 . Ces propriétés, ajoutées au faible coût du fer, rendent ces nouveaux alliages adaptables et envisageables dans différents systèmes de réfrigération fonctionnant au voisinage de la température ambiante.

Pour ces raisons, une description plus complète des propriétés magnétiques microscopiques et plus particulièrement de la structure magnétique des composés de cette famille a été réalisée.

L'analyse des diffractogrammes neutrons montrent que le fer se localise préférentiellement sur le site $4c$ et porte un moment plus faible que celui du manganèse.

Les affinements dans l'état magnétique mettent en évidence plusieurs comportements selon la hauteur du taux de substitution, allant d'un comportement semblable à celui de Mn_3Sn_2 pour de faibles valeurs de x , à la réorientation des directions d'aimantation. L'angle de canting diminue quasi linéairement quand le taux de fer augmente.

Perspectives

De nombreuses perspectives peuvent être envisagées à l'issue de ce travail de thèse.

Des mesures de diffraction par rayonnement synchrotron à très haute résolution pourraient permettre de mieux comprendre la nature de la distorsion subie par Mn_3Sn_2 quand la température diminue.

Les composés les plus substitués des séries $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{Sn}_2$ et $\text{Mn}_{3-x}\text{Ni}_x\text{Sn}_2$ présentent un comportement magnétique inédit chez les dérivés synthétisés lors de ce travail.

En effet, les moments portés par les atomes métalliques de ces composés adoptent une configuration antiferromagnétique incommensurable. De plus, dans le cas des alliages substitués au cobalt, la transition antiferromagnétique est suivie d'une transition de type ferromagnétique. Le pic en susceptibilité alternative présente une dépendance en fréquence qui peut être due à des phénomènes de frustration ou à un comportement de type verre de spins. Une étude plus approfondie des données neutroniques permettrait de mieux comprendre leur comportement magnétique.

Du point de vue d'une utilisation à grande échelle de Mn_3Sn_2 ou de l'un de ses dérivés, il reste à améliorer le procédé de synthèse, à base de recuits et de broyages, trop coûteux en temps et en argent. Une première étape par mécanosynthèse est envisagée.

Cependant des problèmes de mise en forme persistent, les échantillons sont obtenus sous forme de poudre compactée encore trop poreuse. D'autres méthodes de synthèse comme la PIM (Powder Injection Molding), ou encore la synthèse par SPS (Spark Plasma Sintering), récemment mise en place à l'Institut Jean Lamour, doivent permettre de mettre en forme des échantillons denses afin de faciliter les échanges thermiques avec le fluide caloporteur.

L'emploi de Mn_3Sn_2 dans un pilote permettrait de connaître les performances réelles de Mn_3Sn_2 ou de ses dérivés et la "viabilité" du matériau en tant que frigorigène.

Enfin, d'autres substitutions peuvent également être considérées, ce mémoire se limite aux alliages pseudo-ternaires mais plusieurs pseudo-quaternaires ont été étudiés par V. Ban, en particulier des composés de type $\text{Mn}_{3-x}\text{T}_x\text{Sn}_{2-y}\text{X}_y$, afin d'ajuster les propriétés au besoin des cycles thermodynamiques, ou encore $\text{Mn}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sn}_2$ toujours dans l'idée de renforcer la résistance à la corrosion de l'alliage.

L'insertion d'éléments de petite taille (H, B, C...) est à envisager, même si les premières tentatives n'ont pas été concluantes.

Liste des tableaux

2.1	Caractéristiques cristallographiques de Mn_{2-x}Sn ($x = 0, 2$) [2]	60
2.2	Caractéristiques cristallographiques de Mn_3Sn_2 [2]	62
4.1	Résultats de l'affinement du diffractogramme X de Mn_3Sn_2	103
4.2	Résultats de l'affinement du diffractogramme neutron à 300 K de Mn_3Sn_2	111
4.3	Modes magnétiques des sites $4c$ et $8d$ des trois groupes d'espace magnétiques (représentation irréductible Γ_i) de $Pnma$ associé au vecteur de propagation $\mathbf{k} = (000)$ et possédant un mode ferromagnétique	113
4.4	Affinement des moments magnétiques portés par les atomes de manganèse en site $8d$ et $4c$ à partir des mesures neutrons	115
4.5	Paramètres de l'interaction hyperfine de ^{119}Sn dans Mn_3Sn_2 pour $T_{C1} > T > T_{C2}$ avec des valeurs de θ et ϕ fixées ($\theta = 90^\circ$ et $\phi = 0^\circ$ pour le site 1; $\theta = 90^\circ$ et $\phi = 90^\circ$ pour le site 2). P correspondant à l'aire relative.	127
4.6	Paramètres de l'interaction hyperfine de ^{119}Sn dans Mn_3Sn_2 pour $T < T_i$ avec des valeurs de ϕ fixées ($\phi = 90^\circ$ pour le site 1; $\phi = 0^\circ$ pour le site 2). Les sites 1' et 2' correspondent aux noyaux d'étain où les champs hyperfins seraient toujours orientés suivant l'axe b . P correspondant à l'aire relative.	128
4.7	Conditions d'enregistrement des données et affinement des paramètres de maille du composé Mn_3Sn_2 à différentes températures	136
4.8	Résultats de l'affinement de diffractogrammes X de Mn_3Sn_2 obtenus à différentes températures	137
4.9	Résultats de l'affinement du diffractogramme X de Mn_3Sn_2	138
4.10	Résultats de l'affinement du diffractogramme X de Mn_3Sn_2	138
5.1	Paramètres de maille et densité des composés $\text{Mn}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Sn}_2$ ($0, 1 \leq x \leq 0, 9$)	142
5.2	Températures de transition et aimantations maximales à 5 K des composés $\text{Mn}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Sn}_2$	145
5.3	Résultats de l'affinement du diffractogramme neutronique de $\text{Mn}_{2,9}\text{Fe}_{0,1}\text{Sn}_2$ à 300 K	148
5.4	Résultats de l'affinement du diffractogramme neutronique de $\text{Mn}_{2,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Sn}_2$ à 300 K	148

5.5	Résultats de l'affinement du diffractogramme neutronique de $\text{Mn}_{2,2}\text{Fe}_{0,8}\text{Sn}_2$ à 295 K . . .	148
5.6	Répartition des atomes de fer et de manganèse sur les sites métalliques 4c et 8d de la structure $Pnma$ pour les composés de la famille $\text{Mn}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Sn}_2$	149
5.7	Affinements des moments magnétiques portés par les atomes de manganèse des sites 8d et 4c à partir des mesures neutrons effectuées sur le composé $\text{Mn}_{2,9}\text{Fe}_{0,1}\text{Sn}_2$	153
5.8	Affinements des moments magnétiques portés par les atomes de manganèse des sites 8d et 4c à partir des mesures neutrons effectuées sur le composé $\text{Mn}_{2,8}\text{Fe}_{0,2}\text{Sn}_2$	153
5.9	Affinements des moments magnétiques portés par les atomes de manganèse des sites 8d et 4c à partir des mesures neutrons effectuées sur le composé $\text{Mn}_{2,7}\text{Fe}_{0,3}\text{Sn}_2$	153
5.10	Affinements des moments magnétiques portés par les atomes de manganèse des sites 8d et 4c à partir des mesures neutrons effectuées sur le composé $\text{Mn}_{2,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Sn}_2$	154
5.11	Affinements des moments magnétiques portés par les atomes de manganèse des sites 8d et 4c à partir des mesures neutrons effectuées sur le composé $\text{Mn}_{2,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Sn}_2$	156
5.12	Affinements des moments magnétiques portés par les atomes de manganèse des sites 8d et 4c à partir des mesures neutrons effectuées sur le composé $\text{Mn}_{2,4}\text{Fe}_{0,6}\text{Sn}_2$	157
5.13	Affinements des moments magnétiques portés par les atomes de manganèse des sites 8d et 4c à partir des mesures neutrons sur le composé $\text{Mn}_{2,3}\text{Fe}_{0,7}\text{Sn}_2$	162
5.14	Affinements des moments magnétiques portés par les atomes de manganèse des sites 8d et 4c à partir des mesures neutrons sur le composé $\text{Mn}_{2,2}\text{Fe}_{0,8}\text{Sn}_2$	162
5.15	Principales caractéristiques magnétocaloriques de $\text{Mn}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Sn}_2$ ($0,1 \leq x \leq 0,9$) pour un champ appliqué de 5 T	169
6.1	Paramètres de maille des composés $\text{Mn}_{3-x}\text{Cr}_x\text{Sn}_2$	174
6.2	Températures de transition et moment magnétique à 5 K des composés $\text{Mn}_{3-x}\text{Cr}_x\text{Sn}_2$. .	175
6.3	Principales caractéristiques magnétocaloriques des composés $\text{Mn}_{3-x}\text{Cr}_x\text{Sn}_2$	177
6.4	Paramètres de maille des composés $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{Sn}_2$	179
6.5	Températures de transition et moment magnétique à 5 K des composés $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{Sn}_2$.	180
6.6	Principales caractéristiques magnétocaloriques des composés $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{Sn}_2$	183
6.7	Paramètres de maille des composés $\text{Mn}_{3-x}\text{Ni}_x\text{Sn}_2$	186
6.8	Températures de transition et moment magnétique à 5 K des composés $\text{Mn}_{3-x}\text{Ni}_x\text{Sn}_2$. .	187
6.9	Principales caractéristiques magnétocaloriques des composés $\text{Mn}_{3-x}\text{Ni}_x\text{Sn}_2$	189
6.10	Paramètres de maille des composés $\text{Mn}_3\text{Sn}_{2-y}\text{Ge}_y$	192
6.11	Températures de transition et moment magnétique à 5 K des composés $\text{Mn}_3\text{Sn}_{2-y}\text{Ge}_y$.	193
6.12	Principales caractéristiques magnétocaloriques des composés $\text{Mn}_3\text{Sn}_{2-y}\text{Ge}_y$	194
6.13	Paramètres de maille des composés $\text{Mn}_3\text{Sn}_{2-y}\text{Sb}_y$	195

6.14	Températures de transition et moment magnétique à 150 K des composés $\text{Mn}_3\text{Sn}_{2-y}\text{Sb}_y$.	196
6.15	Principales caractéristiques magnétocaloriques des composés $\text{Mn}_3\text{Sn}_{2-y}\text{Sb}_y$	197

Table des figures

1.1	Détermination graphique des grandeurs caractéristiques de l'effet magnétocalorique, ΔS_M et ΔT_{ad} , à partir des courbes d'entropie magnétique à champ nul et sous champ H_1 . En insert : Évolution de l'EMC en fonction de la température	19
1.2	Capacité de réfrigération relative (Relative Cooling Power)	23
1.3	Capacité de réfrigération q (cooling capacity)	24
1.4	Capacité de réfrigération maximale MRC (maximum refrigerant capacity) définie par Wood and Potter [15]	24
1.5	Analogie entre le cycle compression-détente traditionnel et le cycle de réfrigération magnétique	25
1.6	Représentation schématique des différents cycles envisageables dans le cadre de la réfrigération magnétique	27
1.7	Représentation schématique d'un système de réfrigération basé sur un cycle d'Ericsson	28
1.8	Géométries envisageables pour un régénérateur fonctionnant sous un cycle AMRR. (a) structure en canaux dans un bloc solide; (b) empilement de plaques perforées arrangées perpendiculairement à la direction d'écoulement du fluide réfrigérant; (c) empilement de plaques arrangées parallèlement à la direction d'écoulement du fluide réfrigérant; (d) empilement compact de particules sphériques	31
1.9	Description schématique d'un réfrigérateur AMRR	32
1.10	Profils de température associés au cycle AMRR	32
1.11	Cylindres de Hallbach simple et double	34
1.12	(a) Concept d'image magnétique. (b) Géométrie en C (c) Image magnétique équivalente	36
1.13	Succession de cycle d'Ericsson au sein du système de Brown	38
1.14	Principe du réfrigérateur magnétique de Steyert	39
1.15	Réfrigérateur magnétique d'Okamura [28]	40
1.16	Photo et principe de fonctionnement du circuit de fluide réfrigérant du Réfrigérateur magnétique rotatif basé sur un cycle AMRR de Zimm et al (USA 2002) [30]	41

1.17	Représentations schématiques des réponses magnétiques et magnétocaloriques de matériaux à transitions du premier et du second ordre ayant une même température de Curie	45
1.18	Moment effectif μ_{eff} et variation d'entropie magnétique maximale théorique dans le cas des lanthanides 4f	47
1.19	Diagramme de phases magnétiques de $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$ [13]	48
1.20	(a) Variation de la température de Curie et (b) variation d'entropie magnétique ($\Delta H = 5$ T) en fonction de l'insertion d'antimoine dans $Mn(As_{1-x}Sb_x)$ [13]	50
1.21	Variation de la température adiabatique T_{ad} et de l'entropie magnétique $-\Delta S_M$ en fonction de la concentration en hydrogène [13]	53
1.22	Récapitulatif des propriétés magnétocaloriques des principaux matériaux connus [13]	54
2.1	Diagramme de phase partiel du système binaire manganèse-étain [2]	58
2.2	(a) Structure type NiAs $P6_3/mmc$ (b) structure type Ni_2In $P6_3/mmc$	59
2.3	Diffractogramme simulé de $Mn_{1,77}Sn$ ($P6_3/mmc$) à partir des données de Stange et al. [2]	60
2.4	Représentation 3D de la structure $Pnma$ de Mn_3Sn_2	61
2.5	Projections des structures cristallines NiAs, Mn_3Sn_2 (isotype de Ni_3Sn_2) et Ni_2In	61
2.6	Relations structurales entre les formes haute et basse température (A : origine sur les atomes d'étain ; B : Maille $Pnma$)	62
2.7	Diffractogramme simulé de Mn_3Sn_2 $Pnma$ à partir des données de Stange et al. [2]	63
2.8	Évolution thermique de (a) l'aimantation de Mn_3Sn_2 sous différents champs appliqués et (b) de la partie réelle de la susceptibilité alternative pour des fréquences comprises entre 10 Hz et 10 kHz	64
2.9	Évolution de l'aimantation en fonction de la température de Mn_3Sn_2 sous un champ appliqué de 0,05 T	64
2.10	Cycles d'hystérèse de Mn_3Sn_2 à 5, 150, 210 et 240 K	65
2.11	Isothermes magnétiques de Mn_3Sn_2 entre 110 et 320 K	66
2.12	Évolution thermique de la variation d'entropie magnétique de Mn_3Sn_2 pour différents champs appliqués	67
2.13	Courbes de variation d'entropie magnétique du composé Mn_3Sn_2 et du gadolinium obtenues à partir de mesures magnétiques	68
2.14	Évolution en fonction du champ appliqué et comparatif des valeurs de (a) RCP , (b) q et (c) MRC pour Mn_3Sn_2 et certains des meilleurs matériaux réfrigérants à température ambiante	69
2.15	Courbes de variation d'entropie des composés substitués au Gallium	71

3.1	Diffractomètre à chambre Guinier de type IV NONIUS	76
3.2	Diffractomètre à chambre Guinier de type IV NONIUS	77
3.3	Diffractomètre 3 cercles Apex II à détecteur CCD	77
3.4	Schéma du diffractomètre sur poudre de la ligne MSX04SA au SLS	78
3.5	Microsonde électronique Cameca SX100	79
3.6	PPMS-9T (Service Commun de Magnétisme, UHP Nancy)	80
3.7	Image et schéma de la chambre thermique	84
3.8	Spectromètre à deux axes D1B	89
3.9	Schéma descriptif de D1B	89
3.10	Interactions électriques monopolaire et quadripolaire	94
3.11	Interactions monopolaire et magnétique	96
3.12	Orientation du champ hyperfin par rapport aux axes du tenseur CGE diagonalisé	97
3.13	Interactions quadripolaire et magnétique combinées	98
3.14	Spectromètre Mössbauer	99
3.15	Schéma descriptif de l'appareillage Mössbauer	99
4.1	Diffractogramme X (Cu K_α) de Mn_3Sn_2	103
4.2	(a) Évolution thermique de la chaleur spécifique de Mn_3Sn_2 entre 2 et 300 K sous différents champs magnétiques. (b) Zoom sur un domaine de température restreint incluant T_{C1} et T_{C2} . (c) Zoom sur la zone de température environnante à T_t pour $H = 0$ et 2 T	104
4.3	Évolution de C/T en fonction de T^2 à basse température	106
4.4	Évolution thermique de la variation d'entropie magnétique pour différentes valeurs de $\mu_0\Delta H$ obtenue à partir des mesures de chaleur spécifique	107
4.5	Comparaison entre les courbes de variation d'entropie magnétique obtenues à partir des mesures magnétiques et de chaleur spécifique pour une variation de champ appliqué de 5 T 108	
4.6	Évolution thermique de la variation adiabatique de température ΔT_{ad} pour des variations du champ appliqué allant de 2 à 7 T	108
4.7	Évolution du terme T/C de Mn_3Sn_2 avec la température pour différents champs magné- tiques appliqués	109
4.8	Affinement par méthode Rietveld du diffractogramme neutron de Mn_3Sn_2 à 300 K . . .	111
4.9	Thermodiffractogramme neutron de Mn_3Sn_2 pour la région angulaire allant de 16° à 75° ($\lambda = 2,52 \text{ \AA}$)	112
4.10	Affinements par la méthode Rietveld (et structures magnétiques correspondantes) des diffractogrammes de Mn_3Sn_2 à 300, 235, 210 et 2 K	114
4.11	Dépendance en température de l'intensité de quelques pics ou groupes de pics	115

4.12	Évolution de l'amplitude des composantes des moments magnétiques en fonction de la température. En insert : comparaison de la dépendance en température de l'aimantation totale à champ nul obtenue à partir des mesures de diffraction des neutrons et l'aimantation macroscopique obtenue sous un champ de 3 T.	118
4.13	Région angulaire de diffractogrammes neutrons de Mn_3Sn_2 à 210 et 2 K sous des champs appliqués allant jusqu'à 1,5 T	119
4.14	(a) Environnement atomique des deux sites d'étain dans Mn_3Sn_2 . (b) Orientation des axes principaux du tenseur gradient de champ électrique dans le plan $(x, 1/4, z)$ sur les sites Sn_1 et Sn_2 obtenue à partir de calculs de structure de bande	120
4.15	Spectres Mössbauer ^{119}Sn de Mn_3Sn_2 entre 300 et 5 K et affinements obtenus par moindre carrés	121
4.16	Évolution de la séparation quadripolaire apparente (2ϵ) et du champ hyperfin (B_{hf}) pour chaque site d'étain de Mn_3Sn_2 à partir d'affinements utilisant l'approximation du premier ordre	123
4.17	Représentation schématique des structures magnétiques de Mn_3Sn_2 . Seuls les atomes de manganèse sont représentés (en gris ceux des sites $8d$, en noir ceux des sites $4c$). Pour des raisons de clarté, l'orientation des axes du cristal est changée pour $T < T_t$	129
4.18	Diffractogramme synchrotron de Mn_3Sn_2 à 300 K	133
4.19	Raies caractéristiques du diffractogramme synchrotron de Mn_3Sn_2 à 300 et 185 K	133
4.20	Variation des microcontraintes au sein du composé Mn_3Sn_2 en fonction de la température	134
4.21	Environnements atomiques des différents atomes d'étain	136
5.1	Diffractogrammes X de composés de la série $\text{Mn}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Sn}_2$	143
5.2	Évolution des paramètres de maille en fonction du taux de substitution x des composés $\text{Mn}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Sn}_2$	144
5.3	Courbes thermomagnétiques ZFC et courbes d'aimantation en fonction du champ à 5 K de quelques composés de la famille $\text{Mn}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Sn}_2$	144
5.4	Évolution de l'aimantation en fonction de la température pour quelques composés de la série $\text{Mn}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Sn}_2$ ($x = 0, 1, 0, 3, 0, 6$ et $0, 8$) mesurée sous un champ de 0,05 T dans des conditions ZFC, FCC et FCW	146
5.5	Représentation schématique des structures magnétiques de Mn_3Sn_2 . Seuls les atomes de manganèse sont représentés (en gris ceux des sites $8d$, en noir ceux des sites $4c$). Pour des raisons de clarté, l'orientation des axes du cristal est changé pour $T < T_t$	147
5.6	Thermodiffractogramme neutronique de $\text{Mn}_{2,9}\text{Fe}_{0,1}\text{Sn}_2$	150

5.7	Évolution des intensités de pics caractéristiques en fonction de la température des composés $\text{Mn}_{2,9}\text{Fe}_{0,1}\text{Sn}_2$ et $\text{Mn}_{2,7}\text{Fe}_{0,3}\text{Sn}_2$	151
5.8	Diffractionnogrammes neutroniques des composés $\text{Mn}_{2,9}\text{Fe}_{0,1}\text{Sn}_2$ et $\text{Mn}_{2,7}\text{Fe}_{0,3}\text{Sn}_2$	152
5.9	Thermodiffractionnogramme neutron de $\text{Mn}_{2,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Sn}_2$	154
5.10	Évolution des intensités de pics caractéristiques en fonction de la température du composé $\text{Mn}_{2,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Sn}_2$	155
5.11	Diffractionnogrammes neutroniques des composés $\text{Mn}_{2,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Sn}_2$ et $\text{Mn}_{2,4}\text{Fe}_{0,6}\text{Sn}_2$	158
5.12	Thermodiffractionnogramme neutron de $\text{Mn}_{2,2}\text{Fe}_{0,8}\text{Sn}_2$	159
5.13	Évolution des intensités de pics caractéristiques en fonction de la température du composé $\text{Mn}_{2,8}\text{Fe}_{0,2}\text{Sn}_2$	160
5.14	Diffractionnogrammes neutroniques des composés $\text{Mn}_{2,3}\text{Fe}_{0,7}\text{Sn}_2$ et $\text{Mn}_{2,2}\text{Fe}_{0,8}\text{Sn}_2$	161
5.15	Représentation des structures magnétiques du composé $\text{Mn}_{2,7}\text{Fe}_{0,3}\text{Sn}_2$	163
5.16	Représentation des structures magnétiques du composé $\text{Mn}_{2,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Sn}_2$	163
5.17	Représentation des structures magnétiques du composé $\text{Mn}_{2,2}\text{Fe}_{0,8}\text{Sn}_2$	164
5.18	Diagramme de phase magnétique des composés $\text{Mn}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Sn}_2$	165
5.19	Évolution des moments et de l'angle de canting α à 2 K des composés $\text{Mn}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Sn}_2$	166
5.20	Évolution de la variation d'entropie magnétique en fonction de la température des alliages $\text{Mn}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Sn}_2$ sous différentes variations du champ appliqué	167
5.21	Évolution de la variation d'entropie magnétique en fonction de la température pour les alliages $\text{Mn}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Sn}_2$ ($x = 0, 1, 0, 4, 0, 7$ et $0, 9$) pour une variation du champ appliqué de 5 T	168
6.1	Diffractionnogrammes ($\text{Cu K}\alpha$) des composés $\text{Mn}_{3-x}\text{Cr}_x\text{Sn}_2$	173
6.2	Courbes thermomagnétiques ($\mu_0 H = 0,05$ T) et courbes d'aimantation en fonction du champ à 5 K des composés $\text{Mn}_{3-x}\text{Cr}_x\text{Sn}_2$	174
6.3	Variations d'entropie magnétique des composés $\text{Mn}_{3-x}\text{Cr}_x\text{Sn}_2$ ($\Delta H = 5$ T)	175
6.4	Réponses magnétocaloriques des composés $\text{Mn}_{3-x}\text{Cr}_x\text{Sn}_2$ pour différentes valeurs de ΔH	176
6.5	Diffractionnogrammes ($\text{Cu K}\alpha$) des composés $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{Sn}_2$	178
6.6	Courbes thermomagnétiques ($\mu_0 H = 0,05$ T) et courbes d'aimantation en fonction du champ à 5 K des composés $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{Sn}_2$	179
6.7	Évolution de l'aimantation en fonction de la température de $\text{Mn}_{2,30}\text{Co}_{0,70}\text{Sn}_2$. En insert : Différentielle de la courbe $M(T)$	181
6.8	Dépendance thermique de l'aimantation et de la susceptibilité alternative de $\text{Mn}_2\text{Co}_1\text{Sn}_2$	181
6.9	Diffractionnogrammes neutroniques à 300 et 5 K des composés $\text{Mn}_{2,30}\text{Co}_{0,70}\text{Sn}_2$ et $\text{Mn}_{2,00}\text{Co}_{1,00}\text{Sn}_2$	182

6.10	Variations isothermes d'entropie magnétique des composés $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{Sn}_2$ pour différentes valeurs de ΔH	183
6.11	Réponses magnétocaloriques des composés $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{Sn}_2$ pour différentes valeurs de ΔH	184
6.12	Diffractionogrammes ($\text{Cu K}\alpha$) des composés $\text{Mn}_{3-x}\text{Ni}_x\text{Sn}_2$	186
6.13	Courbes thermomagnétiques ($\mu_0 H = 0,05$ T) et courbes d'aimantation en fonction du champ à 5 K des composés $\text{Mn}_{3-x}\text{Ni}_x\text{Sn}_2$	187
6.14	Courbe thermomagnétique (FCW $\mu_0 H = 0,05$ T) et diffractionogrammes neutroniques à 300 et 5 K du composé $\text{Mn}_{2,30}\text{Ni}_{0,70}\text{Sn}_2$	188
6.15	Variations isothermes d'entropie magnétique des composés $\text{Mn}_{3-x}\text{Ni}_x\text{Sn}_2$ ($\Delta H = 5$ T)	188
6.16	Réponses magnétocaloriques des composés $\text{Mn}_{3-x}\text{Ni}_x\text{Sn}_2$ pour différentes valeurs de ΔH	189
6.17	Diffractionogrammes ($\text{Cu K}\alpha$) des composés $\text{Mn}_3\text{Sn}_{2-y}\text{Ge}_y$	192
6.18	Courbes thermomagnétiques ($\mu_0 H = 0,05$ T) et courbes d'aimantation en fonction du champ à 5 K des composés $\text{Mn}_3\text{Sn}_{2-y}\text{Ge}_y$	193
6.19	Variations isothermes d'entropie magnétique des composés $\text{Mn}_3\text{Sn}_{2-y}\text{Ge}_y$	194
6.20	Diffractionogrammes ($\text{Cu K}\alpha$) des composés $\text{Mn}_3\text{Sn}_{2-y}\text{Sb}_y$	195
6.21	Courbes thermomagnétiques (ZFC $\mu_0 H = 0,01$ T) et courbes d'aimantation en fonction du champ à 150 K des composés $\text{Mn}_3\text{Sn}_{2-y}\text{Sb}_y$	196
6.22	Variations isothermes d'entropie magnétique des composés $\text{Mn}_3\text{Sn}_{2-y}\text{Sb}_y$	197

