



HAL
open science

Propriétés structurales, magnétiques et magnétocaloriques de pnictures isotypes de $\text{Mn}(\text{Fe},\text{Co})\text{P}$

Sonia Khadechi-Haj Khlifia

► **To cite this version:**

Sonia Khadechi-Haj Khlifia. Propriétés structurales, magnétiques et magnétocaloriques de pnictures isotypes de $\text{Mn}(\text{Fe},\text{Co})\text{P}$. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Grenoble Alpes, 2016. Français. NNT : 2016GREAY031 . tel-01496267

HAL Id: tel-01496267

<https://theses.hal.science/tel-01496267v1>

Submitted on 27 Mar 2017

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Physique**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

«Sonia KHADECHI-HAJ KHLIFA»

Thèse dirigée par « **Patricia DE RANGO** » et
codirigée par « **Daniel FRUCHART** »

préparée au sein de l'**Institut Néel**
dans l'**École Doctorale de PHYSIQUE**

Propriétés structurales, magnétiques et magnéto-caloriques de pnictures isotypes de Mn(Fe,Co)P

Thèse soutenue publiquement le « **19 avril 2016** »,
devant le jury composé de :

Monsieur Miguel ARTIGAS

Professeur, Université de Saragosse, Espagne, Rapporteur

Monsieur Mohamed BALLI

Chercheur, Université de Sherbrooke, Canada, Examineur

Madame Patricia DE RANGO

Directeur de Recherche, Institut Néel CNRS, Grenoble, Directrice de thèse

Monsieur Daniel FRUCHART

Directeur de Recherche, Institut Néel CNRS, Grenoble, Directeur de thèse

Madame Afef LBOUC

Directeur de Recherche, G2ELab CNRS, Grenoble, Président

Madame Charlotte MAYER

Ingénieur, Erasteel, Examinatrice

Monsieur Ryszard ZACH

Professeur à l'Université de Cracovie, Rapporteur

Remerciements

Ces travaux ont été réalisés à l'Institut Néel (CNRS) en partenariat avec Erasteel dans le cadre de l'ANR MagCool. A cet égard, je tiens à remercier M. Alain IBANEZ, directeur du département PLUM (ancien MCMF), pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire, ainsi que M. Serge HUANT, qui a pris la relève à la direction. Il me sera très difficile de remercier tout le monde car c'est grâce à l'aide de nombreuses personnes que j'ai pu mener cette thèse à son terme.

Je souhaite remercier en premier lieu mon directeur de thèse, M. Daniel FRUCHART, Directeur de Recherche au CNRS-Institut Néel, qui m'a guidé dans mes premiers pas dans le monde de la recherche, depuis que je suis stagiaire, dont les grandes qualités professionnelles, mais aussi humaines, m'ont aidée à aller au bout de ce travail dans la confiance et la reconnaissance.

Je remercie également ma directrice de thèse Mme. Patricia De RANGO, Directeur de Recherche au CNRS-Institut Néel, pour son aide précieuse. Je suis ravie d'avoir travaillé en sa compagnie car outre son appui scientifique, elle a toujours été là pour me soutenir et me conseiller au cours de ces trois années de thèse.

M. Rysard ZACH, Professeur à l'Université de Cracovie et Mr Miguel ARTIGAS, Professeur à l'Université de Saragosse, m'ont fait l'honneur d'être rapporteurs de ma thèse, Ils ont également contribué par leurs nombreuses remarques et suggestions à améliorer la qualité de ce mémoire et je leur en suis très reconnaissante.

Je remercie sincèrement Mme. Afef LEBOUK, Directeur de Recherche, G2ELab CNRS pour avoir accepté de présider le jury lors de ma soutenance de thèse et pour sa participation scientifique ainsi que le temps qu'elle a consacré à la coordination du projet MAGCOOL.

M. Mohamed BALLI, Chercheur à l'Université de Sherbrooke et Mme. Charlotte MAYER Ingénieur R&D matériaux chez Erasteel, m'ont fait l'honneur de participer au jury de soutenance en tant qu'examineurs. Je les remercie profondément pour leurs multiples conseils ainsi que pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux.

Je tiens à remercier toutes les personnes avec qui j'ai eu l'occasion de travailler, Olivier LEYNAUD (diffraction des RX), Sébastien PAIRIS (microstructure), Yves DESCHANELS et Didier DUFEU (mesures magnétiques), Emmanuel VERLOOP (Synthèse de matériaux et l'entretien de fours), Pierre LACHKAR et Christine OPAGISTE (mesures calorimétriques), Frédéric GAY (mesure magnéto-caloriques directes), Philippe Plaindoux (ATD-ATG) et Vivian Nassif (diffraction des neutrons à l'ILL) pour leurs disponibilités et leurs précieux conseils techniques.

Je tiens aussi à mentionner le plaisir que j'ai eu à travailler au sein de l'équipe MCMF, et j'en remercie ici tous les membres, en particulier notre formidable secrétaire Muriel BOYER pour ses grandes qualités humaines. J'aimerais également remercier toutes les personnes que j'ai pu croiser au fil de ma thèse, collègues doctorants, post-doctorants, stagiaires ou chercheurs permanents.

Pour leurs encouragements et leurs assistances aussi bien matérielles que morale qui m'ont permis de faire cette thèse dans de bonnes conditions, je remercie mon époux Karim pour son soutien quotidien

indéfectible, mes parents, mon frère, mes sœurs, mes beaux-frères, mes tantes et la préférable de sa tata LAMOUSA.

J'en oublie certainement encore et je m'en excuse. Encore un grand merci à tous pour m'avoir conduit à ce jour mémorable.

A ma mère et à mon père...

A mon cher mari...

A ma nièce ...

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	7
CHAPITRE I : NOTIONS DE BASE SUR LA REFRIGERATION MAGNETIQUE & GRANDES FAMILLES DE MATERIAUX MAGNETOCALORIQUES A TEMPERATURE AMBIANTE	9
I-1. REFRIGERATION MAGNETIQUE AUTOUR DE LA TEMPERATURE AMBIANTE	11
I-1.1. Effet magnétocalorique	11
I-1.2. Méthodes expérimentales de mesures de l'effet magnétocalorique.....	18
I-1.3. Application de l'effet magnétocalorique pour la production de froid	19
I-2. GRANDES FAMILLES DE MATERIAUX MAGNETOCALORIQUES A L'AMBIANTE	23
I-2.1. Composés à base de gadolinium $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$	23
I-2.2. Composés de type $La(Fe_{1-x}Si_x)_{13}$	24
I-2.3. Composés à base de manganèse	27
REFERENCES	31
CHAPITRE II : TECHNIQUES DE SYNTHES ET DE CARACTERISATIONS	37
II-1. METHODES D'ELABORATION DE PNICTURES A BASE DE PHOSPHORE	39
II-1.1. Diffusion à l'état solide	39
II-1.2 Fusion Haute Fréquence HF	40
II-2. CARACTERISATION STRUCTURALE.....	41
II-2.1. Diffraction des rayons X sur poudres	42
II-2.2. Appareillages de diffraction X.....	43
II-2.3. Diffraction des neutrons sur poudre	44
II-2.4. Appareillage : Diffractomètre D1B.....	45
II-2.5. Simulation d'un diffractogramme de poudre	46
II-3. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE.....	49
II-4. CARACTERISATION DES PROPRIETES MAGNETIQUES.....	50
II-4.1. Interactions magnétiques dans la matière	50
II-4.2. Types de transitions magnétiques	51
II-4.3. Appareillage : magnétomètres à extraction.....	53
II-4.4. Dispositif de mesure directe de l'EMC.....	54
II-5. DISPOSITIF EXPERIMENTAL PPMS POUR LA MESURE DE CP	55
II-6. AUTRES METHODES DE CARACTERISATION	57
REFERENCES	59
CHAPITRE III : ETUDE STRUCTURALE, MAGNETIQUE ET MAGNETOCALORIQUE DE (MN, CR)(FE, CO, NI)(P, SI, GE).....	61
GENERALITES SUR LES STRUCTURES DES PNICTURES MM'X	63
III-1. SOLUTION SOLIDE $MnFe_{1-x}Co_xP$	64
III-1.1. Etudes structurale, magnétique et magnétocalorique	64
III-1.2. Etude de la structure magnétique par diffraction neutronique.....	70
III-2. SUBSTITUTIONS DE NI AU FE EN SITES TETRAEDRIQUES: $Mn(Fe,Ni)CoP$	77
III-2.1. Etude structurale.....	77
III-2.2. Evolution de l'aimantation en fonction de la température et du champ appliqué.....	80

III-2.3. Comportement de l'entropie magnétique ΔS_m autour de la transition.....	84
III-2.4. Structure magnétique par diffraction neutronique.....	87
III-3. SUBSTITUTIONS DE NI A CO EN SITES TETRAEDRIQUES: $MnFe(CoNi)P$	89
III-3.1. Etude structurale.....	89
III-3.2. Comportement de l'aimantation en fonction de la température et de l'induction	91
III-3.3. Structure magnétique	95
III-3.4. Propriétés magnétocaloriques.....	98
III-4. SUBSTITUTION DU MANGANESE PAR LE CHROME EN SITE PYRAMIDAL $(Mn,Cr)FeCoP$	102
III-4.1. Etude structurale.....	102
III-4.2 Etudes magnétiques et magnétocaloriques.....	105
III-4.3 Structure magnétique par diffraction neutronique.....	112
III-5. SUBSTITUTIONS SUR LE RESEAU NON METALLIQUE DE PHOSPHORE (Si, Ge).....	115
III-5.1 Etude structurale.....	115
III-4.2 Etude des propriétés magnétiques et magnétocaloriques	118
III.6. SUBSTITUTIONS MIXTES.....	121
REFERENCES:	125

CHAPITRE IV : OPTIMISATION DE PNICTURES $MnM'X$ A BASE DE METAUX DE TRANSITION, DE STRUCTURE

TYPE Fe_2P ET A FORT POUVOIR MAGNETOCALORIQUE	129
IV-1. SYNTHÈSE DE MATERIAUX DE TYPE $(Mn, Fe)-(P, Si)$ A VOCATION INDUSTRIELLE.....	131
IV-1.1. Préambule.....	131
IV-1.2. Identification des ressources industrielles du système $Fe-P$	132
IV-1.3. Traitements hautes températures et risques chimiques	133
IV-1.4. Procédé d'atomisation.....	136
IV-1.5. Caractérisation de la poudre brute d'atomisation	138
IV-1.6. Optimisation de la phase $Mn_{0.6}Fe_{1.4}P_{0.6}Si_{0.4}$ après atomisation.....	141
IV-2. OPTIMISATION DU COMPOSE HEXAGONAL $MnFeP_{0.5}Si_{0.5}$	147
IV-2.1. Méthodes de synthèse et détails expérimentaux	149
IV-2.2. Propriétés magnétiques.....	155
IV-2.3. Transition magnétique de 1 ^{er} ordre, métamagnétisme et effet magnétocalorique.....	157
IV-3. MATERIAUX DE TYPE $(Mn, Fe)_2(P, Si)$ POUR APPLICATION A LA REFRIGERATION MAGNETIQUE A L'AMBIANTE.....	161
IV-3.1. Caractérisations cristallographiques	161
IV-3.2. Propriétés magnétiques.....	164
IV-3.3. Étude des propriétés magnétocaloriques	167
REFERENCES :	176

DISCUSSION – CONCLUSION - PERSPECTIVES..... 181

ANNEXES..... 189

ANNEXE 1 : STRUCTURE MAGNETIQUE.....	191
ANNEXE 2 : CALCULS PAR METHODE KKR-CPA DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE DE COMPOSES $Mn_{1-x}Cr_xFe_{1-y}Co_{1-z}Ni_{y+z}P$	193
ANNEXE 3 : ÉTUDE PAR SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER DE COMPOSES $MnFe_{0.35}Co_{0.65}P_{(1-x)}Si_x$	200

ABSTRACT 209

RESUME 210

INTRODUCTION GENERALE

Au début du 21^{ème} siècle, le monde réel donc aussi le monde de la recherche sont confrontés à des défis en matière de ressourcement énergétique propre. Avec la croissance exponentielle de la population mondiale et l'accès au meilleur niveau de vie possible pour de grandes parties de l'humanité, la demande énergétique est telle que les ressources traditionnelles et donc fossiles (pétrole, gaz, charbon) sont à leur exploitation maximale (plus de 80% de l'énergie consommée dans le monde d'après l'Agence Internationale de l'Energie - 2012) et seront bientôt en voie d'épuisement.

En particulier la production de froid, qui est un secteur consommant 17.2 % de l'énergie électrique mondiale d'après les statistiques de 2015 de l'Institut International de Réfrigération IIR, est importante dans nombre de domaines comme la climatisation, l'agroalimentaire, l'habitat ou le transport.

Les machines frigorifiques actuelles sont basées sur le principe classique bien connu et bien maîtrisé de compression/détente d'un gaz. Mais cette technologie universellement répandue génère d'importantes émissions de CO₂ et implique des fuites de fluides frigorigènes tels que CFC (chlorofluorocarbures) et HCFC (hydro-chlorofluorocarbures) contribuant à la destruction de la couche d'ozone et à l'effet de serre en général. Notamment pour la réfrigération conventionnelle, de nombreux liquides frigorigènes ont été utilisés. En 1987, 180 pays signent le protocole de Montréal (accord international qui fait suite à la Convention de Vienne sur la protection de la couche d'ozone) interdisant leur utilisation. Ils ont depuis été remplacé par le HFC (hydro-fluorocarbures) moins dangereux pour la couche d'ozone, mais qui reste un puissant gaz à effet de serre (1000 fois plus pernicieux que le CO₂ à masse équivalente). En réalité, la production traditionnelle de froid a atteint ses limites dans le contexte où les gaz réfrigérants sont soumis à des restrictions environnementales, et aujourd'hui la nécessité de trouver de nouveaux systèmes de réfrigération moins polluants devient donc prioritaire.

La recherche dans ce domaine explore donc de nouvelles voies. L'une des alternatives les plus prometteuses est la réfrigération magnétique, une technologie émergente qui utilise des systèmes compacts (matériaux solides et non-volatiles comme composants actifs), silencieux, propres et à haut rendement énergétique (jusqu'à 1.5 fois celle de la compression détente). Cette technologie, crédible pour produire un refroidissement "écologique" et énergétiquement efficace, s'appuie sur l'effet magnétocalorique (EMC) présenté par certains matériaux magnétiques. Le principe de cet effet a été découvert en 1881 par le physicien E. Warburg et expliqué en 1917 par P. Weiss et A. Piccard. La température du matériau magnétique augmente quand on lui applique un champ magnétique suffisamment intense et diminue quand on enlève ce champ.

Pendant les dix dernières années, de nombreux prototypes de réfrigération magnétique ont été réalisés à travers le monde, mais il reste encore des progrès à faire à la fois au plan fondamental et au plan pratique pour rendre cette technologie industrialisable et commercialement compétitive par rapport à la réfrigération classique.

Dans ce contexte, les recherches s'organisent autour de trois grands axes : 1 - élaboration et caractérisation de matériaux magnétocaloriques présentant des propriétés magnétocaloriques élevées, en particulier au voisinage de la température ambiante, 2 - modélisation des phénomènes couplés thermiques, magnétiques et hydrauliques et des cycles de réfrigération magnétique, 3 - conception, optimisation et réalisation de prototypes de réfrigération magnétique.

Ce travail de thèse est plus particulièrement adressé à la première tâche. Ce n'est que récemment, grâce aux avancées en science des aimants permanents puissants ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) et dans la conception pointue des systèmes, que l'effet magnétocalorique a pu être réellement envisagé pour les applications à température ambiante. Si le gadolinium est le seul élément pur à posséder un fort effet magnétocalorique au voisinage de la température ambiante, son prix élevé et sa faible résistance à la corrosion aqueuse ne permettent pas d'envisager des applications à grande échelle. De ce fait, les recherches actuelles se sont tournées principalement vers plusieurs familles de matériaux ferromagnétiques : des composés à base de gadolinium tels que $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$, des composés à base de lanthane du type $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ et des composés sans élément de terre rare mais basés sur le manganèse et de type Fe_2P tel le ternaire $\text{MnFeP}_{1-x}\text{As}_x$.

Avec le présent travail et dans le cadre du projet ANR MagCool on cherche à comprendre à partir d'un système orthorhombique encore insuffisamment efficace $\text{Mn}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{P}$ et un prototype de $\text{MnFeP}_{1-x}\text{As}_x$, comment l'effet de différentes substitutions sur chacun des éléments peut modifier les propriétés structurales, magnétiques et donc pourvoir à un meilleur effet magnétocalorique. Des enseignements de cette recherche, on vise à mieux comprendre les paramètres physico-chimiques, électroniques et topologiques qui gouvernent la potentialité d'un fort effet magnétocalorique. Dans une deuxième partie de ce travail, on cherche à optimiser les procédés de synthèse du système hexagonal $\text{MnFe}(\text{P},\text{Si})$ à partir de précurseurs industriels, pour promouvoir une production massive de matériaux performants. Ce dernier travail a été mené en collaboration avec la société ERASTEEL.

➤ Le chapitre I comporte deux parties. La première présente les généralités et les éléments de base essentiels de l'effet magnétocalorique et de la réfrigération magnétique. La seconde est dédiée aux grandes familles de matériaux magnétocaloriques (à température ambiante) activement étudiés.

➤ Le chapitre II décrit les méthodes de synthèse des pnictures à base de métaux de transition, et ensuite les techniques expérimentales utilisées pour les caractérisations chimiques et physiques.

➤ Le chapitre III est un chapitre à vocation essentiellement fondamentale. On présente successivement les résultats obtenus selon trois types de substitutions opérées sur le composé de base $\text{MnFe}_{0.35}\text{Co}_{0.65}\text{P}$, à savoir substitutions de Ni à Fe puis à Co, substitutions de Cr à Mn, et enfin substitutions de Si, Ge et As à P. Chacune de ces substitutions portant sur un site particulier de la structure orthorhombique, on vise à mesurer et interpréter leurs effets physico-chimiques en utilisant tout un panel de techniques relevant de la caractérisation structurale, magnétique et thermodynamique.

➤ Le chapitre IV porte sur les méthodes de synthèse et d'optimisation dédiées au système hexagonal de type $\text{Mn}_3\text{Fe}(\text{P},\text{Si})$, synthèses menées à l'échelle industrielle, suivies et validées avec les moyens et méthodes de laboratoire. Ce travail mené en coopération avec la société ERASTEEL, vise à certifier la faisabilité d'une production industrielle originale et efficace afin de produire de larges quantités de matériaux magnétocaloriques géants.

La synthèse des résultats porte la conclusion de ce travail et permet de discuter du potentiel de ces nouveaux matériaux. Quelques-unes des perspectives qui en découlent sont enfin évoquées.

**CHAPITRE I : NOTIONS DE BASE SUR LA REFRIGERATION MAGNETIQUE &
GRANDES FAMILLES DE MATERIAUX MAGNETOCALORIQUES A
TEMPERATURE AMBIANTE**

I-1. Réfrigération magnétique autour de la température ambiante

Le sujet de la réfrigération magnétique autour de la température ambiante est un thème de recherche tout à fait nouveau qui a émergé depuis environ 20 ans aux USA, Canada, Japon, Allemagne, France... qui s'avère encore peu connu et qui s'appuie sur un phénomène physique particulier qu'on appelle **l'effet magnétocalorique (EMC)**. Les premiers travaux français ont été initiés au laboratoire GE2lab avec le développement de dispositifs de réfrigération magnétique associé à l'Institut Néel avec la recherche des matériaux magnétocaloriques. Cette thématique récente et pluridisciplinaire présente à différents niveaux des verrous scientifiques et technologiques : la science des matériaux (matériaux magnétocaloriques), la physique (champs et circuits magnétiques) et la thermodynamique (cycles et échanges thermiques). La démonstration à une échelle pré-industrielle ainsi que la validation de performances autour de la température ambiante - en utilisant le gadolinium comme un régénérateur actif - ont été réalisées en 1998 [ZIM, 98]. L'efficacité atteinte est remarquable et permet d'espérer concurrencer les systèmes de réfrigération classique (réfrigération domestique et industrielle, climatisation des bâtiments ou des véhicules, etc.).

Les avantages envisagés, technologiques, économiques, écologiques, sont multiples[ALL, 08] [LEB, 13] : 1- absence de polluant atmosphérique qui contribue à l'accroissement de l'effet de serre comme le CFC ou ses substituts HCFC et HFC (les fluides utilisés dans les démonstrateurs actuels étant de l'eau pure ou avec du glycol), 2- moins bruyant grâce à l'absence de compresseur, 3- efficacité thermodynamique pouvant atteindre plus de 60 % de l'efficacité de Carnot, à comparer au cycle thermodynamique conventionnel (au mieux 40 %). Le coefficient de performance énergétique du système de réfrigération (COP= énergie utile (énergie produite) / énergie consommée (énergie facturée)), est de 2 à 3 fois supérieur à celui de la réfrigération classique, 4- réalisation de systèmes plus compacts (le matériau magnétocalorique est à l'état solide, non volatile et non gazeux).

I-1.1. Effet magnétocalorique

L'effet magnétocalorique est une propriété intrinsèque d'un matériau magnétique (Antiferromagnétique ou ferromagnétique) qui se traduit par une variation de température réversible (réchauffement et refroidissement) du matériau sous l'action d'un champ magnétique extérieur (aimantation et désaimantation) dans des conditions adiabatiques.

Ce phénomène a été découvert par E. Warburg en 1881 [WAR, 81]. En plaçant puis en retirant une plaquette de fer pur dans un champ magnétique, il a observé une variation réversible de la température (élévation puis abaissement de température). L'interprétation théorique du phénomène a été avancée en 1918 par Weiss et Piccard [WEI, 18], qui lui ont donné le nom d'effet magnétocalorique. A la fin des années 20, ce processus a été mis en œuvre dans des applications de cryogénie sous le nom de désaimantation adiabatique. La vérification expérimentale opérée par Giauque et MacDougall en 1933, en utilisant le sulfate de gadolinium $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$, a permis d'atteindre une température de 0.25 K avec un champ de 0.5 T en partant d'une température initiale de 1.5 K.

Brown fut le premier à proposer une pompe à chaleur magnétique fonctionnant près de la température ambiante, en utilisant le gadolinium (Gd) comme matériau de fonctionnement [BRO, 76]. Grâce à un cycle à régénération de type Ericsson, il a réalisé des écarts de température avoisinant les 50 K, avec un champ magnétique de 7 T.

De nos jours, la réfrigération magnétique est présentée comme la technique concurrente des systèmes conventionnels.

I-1.1.1. Principe

L'effet magnétocalorique considéré comme le résultat d'un changement d'entropie du solide est la conséquence d'un couplage magnétothermique entre les différentes contributions de l'entropie totale S [LEB, 05]. L'entropie totale d'un matériau magnétique est la somme de l'entropie magnétique S_m , l'entropie de réseau S_r et l'entropie électronique S_e . Suite à l'application d'un champ magnétique extérieur, les moments magnétiques s'alignent et s'orientent dans la même direction que le champ magnétique appliqué, conduisant à une réduction de l'entropie magnétique (ordre magnétique). Dans des conditions adiabatiques (sans échange de chaleur avec le milieu extérieur), l'entropie totale doit rester constante si on tient S_e pour négligeable. La mise en ordre des moments magnétiques sera essentiellement compensée par l'apparition d'un désordre dans les arrangements atomiques, c'est-à-dire d'un échauffement par aimantation adiabatique. Inversement, la suppression du champ favorise le désordre des moments magnétiques au détriment des arrangements atomiques et se traduira par la diminution de la température du matériau : c'est le refroidissement par désaimantation adiabatique (**Figure I.1**). L'effet magnétocalorique est la différence de température adiabatique ΔT_{ad} associée à la variation de champ appliqué $\Delta H = H_{max} - H_{min}$.

La variation adiabatique de température ΔT_{ad} , est la différence entre la température de l'état final et celle de l'état initial dans des conditions adiabatiques (entropie constante), (**Figure I.2**).

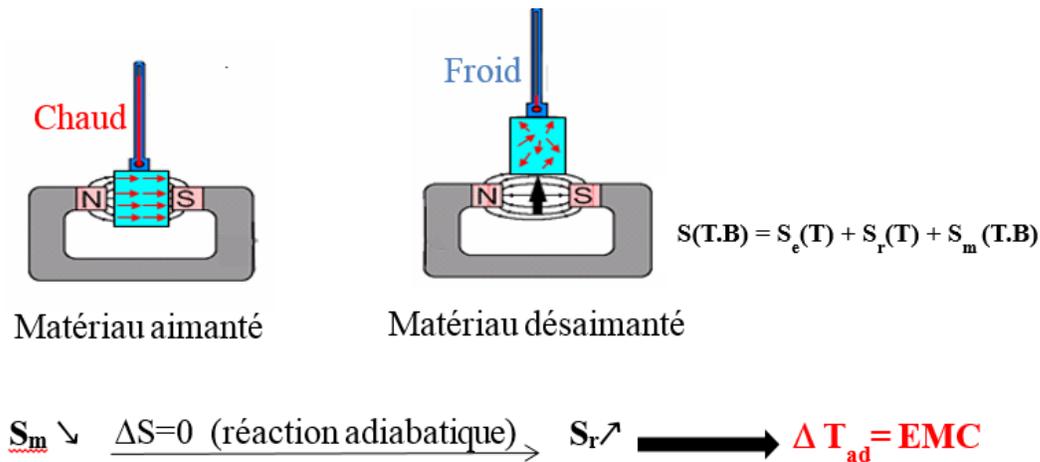


Figure I.1 : Schéma de principe de l'effet magnétocalorique.

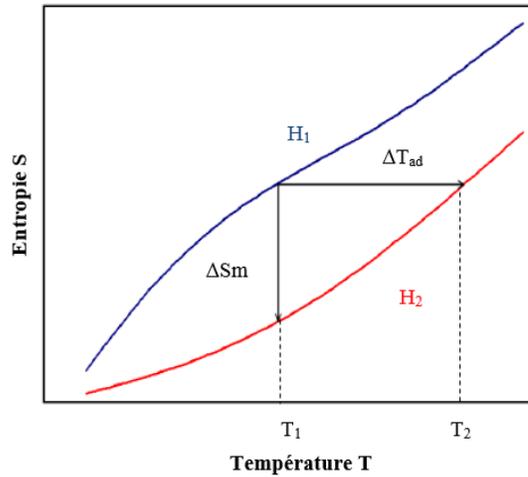


Figure I.2 : Evolution de l'entropie magnétique en fonction de la température pour deux variations de champ H_1 et H_2 avec $H_2 > H_1$.

I-1.1.2. Approche thermodynamique

Le potentiel thermodynamique adapté à la description de l'état d'un matériau magnétique placé dans un champ magnétique est l'enthalpie libre ou énergie de Gibbs G . Il s'exprime à partir de l'énergie interne U , des variables extensives intrinsèques au matériau telles qu'entropie S , volume V et aimantation M et des variables intensives telles que température T , pression P et champ magnétique extérieur H (où μ_0 est la perméabilité magnétique du vide) (**Equation I.1**).

$$G(P, H, T) = U + PV - \mu_0 HM - TS \quad \text{Eq I.1}$$

P, H, T sont des variables d'état, donc la différentielle de G est donnée par (**Eq I.2**) et la différentielle totale de G est donnée par (**Eq I.3**) :

$$dG(P, H, T) = (\partial G / \partial P)_{H,T} dP + (\partial G / \partial H)_{P,T} dH + (\partial G / \partial T)_{P,H} dT \quad \text{Eq I.2}$$

$$dG(P, H, T) = dU + PdV - \mu_0 HdM - TdS + VdP - \mu_0 MdH - SdT \quad \text{Eq I.3}$$

D'après le premier principe de la thermodynamique $dU(P, H, T) = TdS + \mu_0 HdM - PdV$

Ainsi, (**Eq I.3**) se réduit à (**Eq I.4**) :

$$dG(P, H, T) = VdP - \mu_0 MdH - SdT \quad \text{Eq I.4}$$

L'identification des deux équations **Equation I.2** et **Equation I.4** permet d'exprimer les variables extensives d'un matériau magnétique données par les équations ci-dessous.

$$V(P, H, T) = (\partial G / \partial P)_{H,T} \quad \text{Eq I.5}$$

$$\mu_0 M(P, H, T) = - (\partial G / \partial H)_{P,T} \quad \text{Eq I.6}$$

$$S(P, H, T) = - (\partial G / \partial T)_{P,H} \quad \text{Eq I.7}$$

Les matériaux étant généralement à l'état solide, on peut négliger tout effet dû au volume et à la pression. Par dérivation de l'aimantation par rapport à la température, et identification de la double différentielle, on obtient la relation de Maxwell:

$$(\partial S / \partial H)_T = \mu_0 (\partial M / \partial T)_H \quad \text{Eq I.8}$$

Comme précisé précédemment, l'entropie totale est considérée comme la somme de trois contributions. En première approximation S_r et S_e ne dépendent pas du champ magnétique H , donc (Equation I.8) devient :

$$(\partial S_m / \partial H)_T = \mu_0 (\partial M / \partial T)_H \quad \text{Eq I.8 bis}$$

D'où
$$\Delta S_m(T, H_1 - H_2) = - \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad \text{Eq I.9}$$

A température constante T et pour une variation du champ appliqué $\Delta H = H_2 - H_1$, la quantité $\Delta S_m(T, \Delta H)$ est appelée la variation de l'entropie magnétique isotherme et est proportionnelle à la dérivée de l'aimantation par rapport à la température. Cet effet est maximal autour de la température ordre-désordre (température de Curie T_C dans le cas d'une transition Ferro-Paramagnétique et température de Néel T_N dans le cas d'une transition antiferro-paramagnétique). Au voisinage de cette température critique, les variations d'aimantation sont très importantes et se traduisent par de fortes évolutions de l'entropie magnétique. En plus du champ magnétique appliqué, l'effet magnétocalorique dépend aussi très sensiblement de la nature de la transition magnétique dans le matériau [LEB, 05] [FRU, 09] (Figure II.3).

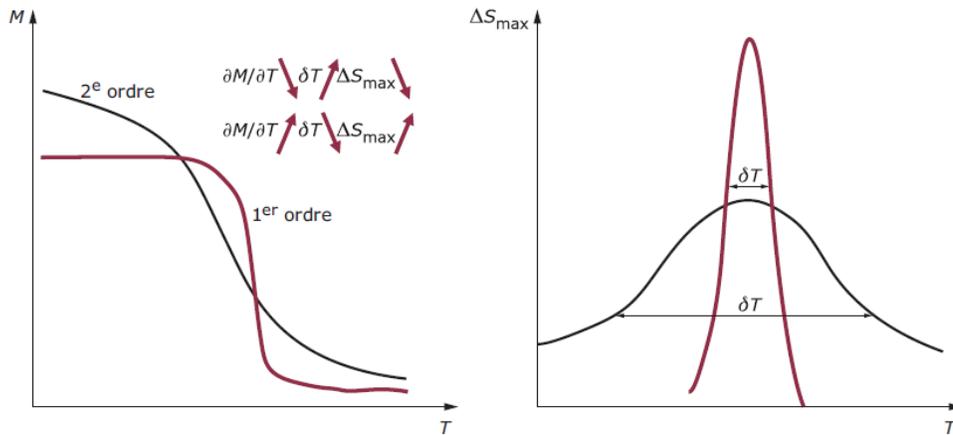


Figure I.3: Transitions de phase et variation de l'entropie magnétique associée d'après [LEB, 05].

L'entropie $S(P, H, T)$ est une fonction d'état. En considérant une transformation réversible isobare (P constante), sa différentielle s'écrit sous la forme :

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T dH \quad \text{Eq I.10}$$

Le second principe de la thermodynamique pour une transformation réversible s'explique par l'Equation I.11 :

$$\left(\frac{\partial S(T,H)}{\partial T}\right)_H = \frac{C_{P,H}}{T} \quad \text{Eq I.11}$$

$C_{P,H}$ étant la chaleur spécifique à pression constante.

D'après les deux équations I.8 et I.11, l'expression de l'Equation I.10 se réécrit comme suit:

$$dS = \frac{C_{P,H}}{T} dT + \mu_0 \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH \quad \text{Eq I.12}$$

Sous conditions adiabatiques $dS=0$, on extrait l'expression de la variation de température adiabatique à pression constante :

$$dT = \mu_0 \frac{T}{C_{P,H}} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH$$

$$\Delta T_{ad}(T, H_2 - H_1) = - \int_{H_1}^{H_2} \frac{T}{C_{P,H}} \mu_0 \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH \quad \text{Eq I.13}$$

Ainsi, l'effet magnétocalorique dépend directement de la variation de l'aimantation et du champ appliqué. En revanche, l'analyse des deux équations I.9 et I.13 fournit des indications sur les propriétés magnétocaloriques à partir de deux grandeurs thermodynamiques ΔS_m et ΔT_{ad} d'un matériau magnétique. Le détail de ces relations sera évoqué dans les paragraphes consacrés aux méthodes de caractérisation des matériaux à effet magnétocalorique.

I-1.1.3. Approche phénoménologique de l'EMC via le modèle du Champ Moléculaire

Le calcul théorique de l'EMC est basé sur le modèle de Weiss (TCM) et les relations thermodynamiques. Comme montré précédemment, les grandeurs magnétocaloriques peuvent être déterminées dès que la variation de l'entropie totale $S(T, B)$ est connue. Afin de déterminer l'entropie magnétique d'une population de N moments magnétiques, on se place dans l'approximation du champ moléculaire, utilisant la statistique de Boltzmann qui permet de décrire correctement l'effet de l'agitation thermique sur les propriétés magnétiques d'un matériau, soit dans l'état paramagnétique (limite haute température et limite champ infini), soit dans l'état ordonné, ferromagnétique, par exemple limite basse température. Dans ces conditions, l'aimantation M est donnée par :

$$M(x) = Ng_J \mu_B J B_J(x) \quad \text{Eq I.14}$$

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J} x\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{1}{2J} x\right) \quad \text{Eq I.15}$$

$$\text{avec } x = \frac{g_J \mu_B J B_0}{k_B T} + \frac{3T_C J B_J(x)}{T(J+1)}$$

et g_J facteur de Landé, μ_B magnéton de Bohr, J moment cinétique total, B_0 champ appliqué, T_C température de Curie, k_B constante de Boltzmann et $B_J(x)$ fonction de Brillouin. La constante de Curie s'écrit :

$$C = Ng_J \mu_{eff} / 3k_B \quad \text{Eq I.16}$$

Le modèle du champ moléculaire paramétré par la fonction de Brillouin permet de démontrer rapidement qu'à haute température, dans l'état paramagnétique, toute variation d'entropie sera d'autant plus

faible que la température sera élevée (désordre magnétique de plus en plus effectif). De même aux basses températures, l'ordre (par exemple ferromagnétique) sera d'autant plus établi que la température sera basse. La variation maximale de l'entropie est attendue au point d'ordre (température de Curie) là où la dérivée de l'aimantation en fonction de la température prend des valeurs maximales.

En dérivant M par rapport à T dans l'équation I.6, et considérant l'équation I.7, vient donc l'expression de l'équation de Maxwell (Equation I.9) qui permet de calculer à toute température, la variation d'entropie magnétique dans le cadre de la théorie du champ moléculaire.

I-1.1.4. Formulations via la chaleur spécifique, les entropies de réseau et électronique

De façon analogue, en se rapportant au second principe de la thermodynamique, on écrira pour la chaleur spécifique et par intégration de l'équation I.11 :

$$S(T, H) = S_0 + \mu_0 \int_0^T \frac{C_p}{T} (T, H) dT \quad \text{Eq I.17}$$

En général à 0 K S_0 est pratiquement nulle. Dans ce cas la variation d'entropie du matériau peut être calculée à partir des mesures de chaleur spécifique en utilisant l'équation :

$$\Delta S(T, 0 \rightarrow H) = \mu_0 \int_0^T \frac{C_p(T, H) - C_p(T, 0)}{T} dT \quad \text{Eq I.18}$$

où $C_p(T, H)$ et $C_p(T, 0)$ représentent les chaleurs spécifiques à pression constante et sous les champs magnétiques H et 0 respectivement.

- **La contribution du réseau cristallin** est représentée par le modèle des phonons de Debye. Elle est donnée par la relation suivante :

$$S_r(T) = R \left(-3 \ln(1 - e^{-T_D/T}) + 12 \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{y^3}{e^y - 1} dy \right) \quad \text{Eq I.19}$$

où T_D est la température de Debye et R constante universelle des gaz. C'est une expression difficile à évaluer car elle dépend de la température de Debye T_D qui n'est pas une quantité simple à mesurer précisément.

- **La contribution électronique** à basse température est donnée par la statistique de Fermi-Dirac :

$$S_e(T) = \gamma T \quad \text{Eq I.20}$$

où γ est le coefficient de chaleur spécifique. En général la contribution des électrons de conduction à l'entropie est faible, et elle est négligée en bonne approximation. De plus l'estimation formulée par l'Equation I.20 est faite par extrapolation aux très basses températures. Il devient alors très difficile d'estimer ce terme à 300 K, de même que les calculs de structure électronique sont également valides à 0 K, et qu'il est délicat d'anticiper l'évolution précise de la densité d'états à température ambiante.

I-1.1.5. Transitions du premier ordre : Equation de Clausius Clapeyron

Pour une transition de phase du 2^{ème} ordre, l'existence d'ordre à courte distance et de fluctuations de spin juste au-dessus de la température d'ordre (phénomènes cependant non intégrés dans le modèle de champ moléculaire selon Weiss) conduisent à une réduction au maximum de $|(dM/dT)_H|$ et par conséquent du maximum d'effet magnéto-calorique. Au contraire, une transition du 1^{er} ordre s'établit à température constante

et le terme $|(dM/dT)_H|$ peut apparaître élevé (idéalement infini). La discontinuité qui touche alors à la fois la variation thermique de l'aimantation et de l'entropie magnétique entraîne que les dérivées partielles contenues dans la relation de Maxwell doivent être par principe remplacées par une méthode d'incrément finis telle que celle proposée dans l'équation de Clausius-Clapeyron établie pour les transformations de phases. La discontinuité dans l'évolution de l'entropie est reliée à l'enthalpie de transformation sous le terme de chaleur latente.

La transition du 1^{er} ordre s'établit entre deux phases magnétiques 1 et 2, qui présentent alors un même potentiel thermodynamique [MEY 53, GIG 99], d'où :

$$[U_1 - N_1 M_1^2/2] - T_T S_1 + (P V_1 - H M_1) = [U_2 - N_2 M_2^2/2] - T_T S_2 + (P V_2 - H M_2) \quad \text{Eq I.21}$$

où T_T est la température de transition sous le champ appliqué H , $U_{1,2}$, $S_{1,2}$, $V_{1,2}$ et $M_{1,2}$ sont respectivement l'énergie interne, l'entropie, le volume et l'aimantation des phases 1 et 2 et $N M^2$ décrit la contribution de champ moléculaire. Comme en principe la température de transition est « champ et pression » dépendante, il faut incrémenter l'écriture de cette égalité selon les variables d'états considérées (H, P).

Si on fait l'hypothèse que la température de transition ne dépend que du champ appliqué, et qu'il n'impacte pas sensiblement les paramètres que sont S, M, V, N pour chacune des phases 1 et 2, la différence ΔT_T entre les valeurs de température de transition pour une variation du champ appliqué de ΔH est donnée par :

$$\Delta T_T / \Delta H = - \Delta M / \Delta S = \text{constante} \quad \text{Eq I.22}$$

où $\Delta M = M_2 - M_1$ est la différence entre les aimantations et $\Delta S = S_2 - S_1$ est la différence entre les entropies des deux phases. Le signe - apparaît car une phase ordonnée magnétiquement présente l'entropie la plus faible. $\Delta T_T / \Delta H$ est le déplacement de la température de transition sous l'action du champ de transition (champ critique), qui peut être évalué pratiquement comme $\Delta T_T / \Delta H_T$ à partir de la courbe $T_T(H_T)$. Alors l'équation de Clausius-Clapeyron se réduit à

$$\Delta S = - \Delta M (\Delta H_T / \Delta T_T) \quad \text{Eq I.23}$$

Il est établi que dans de nombreux cas, la transition du 1^{er} ordre s'accompagne de phénomènes magnéto-volumiques (ΔV) ou de phénomènes magnéto-élastiques ($\Delta V \sim 0$, mais $\Delta a, \Delta b$ et $\Delta c \neq 0$, c'est le cas du système $\text{MnFeP}_{1-x}\text{As}_x$). Dans cette situation complexe, le traitement selon l'équation de Clausius-Clapeyron s'impose, mais devient plus délicat vu la nécessité de traiter des effets liés à la compressibilité du matériau. On a recours alors au modèle de Bean and Rodbell [BEA et ROD, 62] qui permet d'évaluer la contribution élastique à la variation d'entropie. Ce modèle ne sera pas détaillé ici car non appliqué.

Comme on le verra par la suite, les transitions observées avec les composés orthorhombiques ici étudiés présentent des transitions que l'on décrira comme du 2^{ème} ordre. Pour les composés hexagonaux de formule $\text{MnFeP}_{1-x}\text{X}_x$ ($X = \text{Si, Ge, As}$), la transition magnétique est typiquement du 1^{er} ordre (avec phénomènes magnéto-élastiques). Cependant, pour des raisons de compatibilité chimique irréductible (expliqués au Chapitre IV), expérimentalement cette transition « s'étale » toujours en 2 voire 3 étapes rapprochées et prend une allure phénoménologique globale de transition du 2^{ème} ordre.

Dans tous les cas, nous avons utilisé la relation de Maxwell pour déterminer, par la méthode indirecte magnétique, la variation expérimentale de l'entropie magnétique.

I-1.2. Méthodes expérimentales de mesures de l'effet magnétocalorique

La détermination des deux grandeurs quantitatives les plus importantes de l'effet magnétocalorique peut s'effectuer de plusieurs manières.

I-1.2.1. Mesures directes de la variation de la température ΔT_{ad}

La méthode la plus traditionnelle consiste en une mesure « directe ». Le principe consiste à mesurer la variation de la température d'un matériau magnétique soumis un champ magnétique extérieur dans des conditions adiabatiques. T_i et T_f sont les températures initiale et finale du matériau soumis à un champ initial H_i et final H_f respectivement. Cette différence de température est définie par $\Delta T_{ad} = T_f(H_f) - T_i(H_i)$.

I-1.2.2. Mesures indirectes de ΔT_{ad} à partir d'une combinaison de ΔS_m et C_p

C'est la méthode la plus utilisée dans les laboratoires. Elle se fait généralement en deux étapes : la première consiste à effectuer des mesures d'aimantation sous forme $M_T(B)$ ou $M_B(T)$, puis la seconde à traiter ces données soit à partir de la relation de Maxwell, soit à partir de l'équation de Clausius Clapeyron (selon l'ordre de la transition), après avoir mesuré la capacité calorifique sous un champ nul seulement.

Dans le cas d'une transition du 2^{ème} ordre, la détermination de l'EMC ne pose pas de problème, peu importe la méthode utilisée pour la caractérisation (directe ou indirecte). Les résultats concordent parfaitement comme démontré dans le cas du gadolinium [TIS, 03]. Par contre pour une transition de 1^{er} ordre, l'analyse devient plus compliquée pour plusieurs raisons telles que le saut d'entropie lié à la chaleur latente lors de la transition, la présence d'hystérésis thermique et magnétique, la métastabilité à la séparation de phases [GUI, 11].

L'intégration numérique de l'équation de Maxwell est effectuée par sommation de termes portant sur la variation de l'aimantation entre deux courbes d'aimantation isothermes successives mesurées dans un intervalle donné du champ appliqué.

$$\Delta S_m(T_{moy}) = \sum_i \frac{M_{i+1} - M_i}{T_{i+1} - T_i} \mu_0 \Delta H_i \quad \text{Eq I.24}$$

T_{moy} étant la moyenne des températures entre deux isothermes successives.

La détermination de ΔS_m par les mesures d'aimantation isotherme est très largement pratiquée, en particulier au voisinage de la température ambiante. Gschneidner et al. ont montré que cette méthode est plus performante que la méthode calorimétrique dans une gamme de températures proches de l'ambiante, le pourcentage d'erreur étant estimé être de 3 à 10% [HAS, 87].

La variation adiabatique de température est déduite à partir de l'expression :

$$\Delta T_{ad}(T, H_2 - H_1) = -\frac{T}{C_p} \Delta S_m(T, H_2 - H_1) \quad \text{Eq I.25}$$

Après la reconstruction de $S(T, H=0)$ à partir des mesures de C_p sans champ (Eq I.11) et de l'entropie magnétique ΔS_m à partir des mesures des isothermes d'aimantation, on déduit $S(T, H_2)$.

$$\Delta S_m(T, H_2 - H_1 = 0) = S(T, H_2) - S(T, H_1 = 0) \quad \text{Eq I.26}$$

D'autre part, le tracé de l'entropie totale en fonction de la température (**Fig I.2**) pour deux champs magnétiques différents H_2 et $H_1=0$, permet de déduire la variation adiabatique, déterminée comme :

$$\Delta T_{ad}(T, H_2 - H_1 = 0) = T_2(H_2) - T_1(H_1) \quad \text{Eq I.27}$$

I-1.2.3. Mesures indirectes calorimétriques

La variation d'entropie magnétique peut également se déduire indirectement par des mesures de chaleur spécifique sous différents champs magnétiques. Cette méthode calorimétrique basée essentiellement sur la construction des courbes $S(T, B)$ est considérée comme indépendante de l'ordre de la transition magnétique.

$$\Delta S_m(T, H_2 - H_1) = \int_0^T \frac{C_{p,H_2} - C_{p,H_1}}{T} dT \quad \text{Eq I.28}$$

Cette méthode est en fait très délicate à mettre en œuvre sous un champ magnétique supérieur à 1T, notamment pour des matériaux ferromagnétiques, qui peuvent entraîner le décollement de l'échantillon, ainsi que la détérioration du porte échantillon (arrachement des fils du thermomètre et de chauffage).

I-1.3. Application de l'effet magnétocalorique pour la production de froid

Le cycle thermomagnétique réalisé est analogue à un cycle thermodynamique utilisé dans les systèmes de réfrigération classique. Comme nous avons vu dans le paragraphe **I-1.1.1**, l'aimantation adiabatique du matériau se traduit par une augmentation de température et la désaimantation par son refroidissement. L'aimantation adiabatique d'un matériau magnétocalorique est donc équivalente à la compression isochore d'un gaz frigorifique et sa désaimantation à la détente [**HAS, 87**][**BOU, 08**].

Le matériau magnétocalorique subit de manière cyclique un échauffement induit par aimantation suivi de l'évacuation de la chaleur vers la source chaude via un fluide caloporteur. Après le refroidissement généré par désaimantation, le fluide caloporteur est écoulé vers la source froide pour en absorber la chaleur (**Figure I.4**). Ainsi, la réfrigération magnétique consiste à récupérer les calories et les frigories générées par le matériau magnétocalorique lors de son interaction avec le champ magnétique, à l'aide d'un fluide caloporteur.

Autour de la température ambiante, seuls les cycles à régénération permettent de réaliser des écarts de température élevés. Il s'agit de cycles avec échange thermique de l'élément appelé régénérateur. Le passage de la phase chaude à la phase froide se fait en cédant de la chaleur au régénérateur. Cette chaleur est restituée au matériau pendant le passage de la phase froide à la phase chaude [**ALL, 08**]. Ainsi, les principaux cycles utilisés pour la réfrigération magnétique autour de la température ambiante sont le cycle d'Ericsson (avec 4 étapes : deux isothermes et deux iso-champs) et de Brayton (en 4 étapes : deux iso-champs et deux adiabatiques).

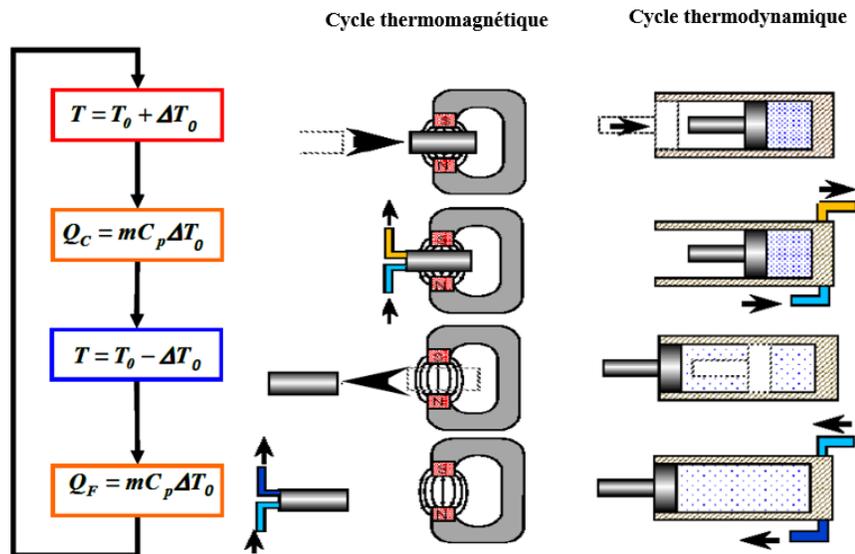


Figure I.4: Analogie entre le cycle thermomagnétique et le cycle thermodynamique classique.

I-1.3.1 Cycle de Réfrigération Magnétique Active à Régénération (AMRR)

Ce cycle a fait ouvrir les meilleures perspectives à la technologie de production magnétocalorique de froid autour de la température ambiante. En fait l'effet magnétocalorique intrinsèque n'est pas suffisant pour atteindre des écarts de température élevés entre source chaude et source froide. Par exemple avec le gadolinium, l'EMC est de 10 K environ sous un champ variant de 0 à 5 T. Grâce à l'exploitation des cycles à régénération AMRR, l'écart de température peut être amplifié [LEB, 05].

Barclay est le premier à avoir décrit le principe de fonctionnement d'un cycle à régénération, en atteignant des différences bien plus importantes que la variation de la température adiabatique, lorsque le matériau réfrigérant joue simultanément le rôle de régénérateur et de composant magnétique actif [BAR, 83]. La plupart des démonstrateurs réalisés récemment pour montrer la faisabilité de la réfrigération magnétique autour de la température ambiante utilisent cette disposition [YU, 03]. Un cycle complet de l'AMRR est composé de 4 étapes alternées : deux adiabatiques et deux iso-champs comme décrit sur la Figure I.5.

Étape 1: Aimantation adiabatique du matériau à température T_0 , provoquant l'augmentation de la température de l'ensemble du matériau régénérateur d'une quantité ΔT .

Étape 2: Ecoulement du fluide caloporteur de la source froide vers la source chaude, évacuant la chaleur avec création d'un gradient thermique dans le régénérateur.

Étape 3: Désaimantation adiabatique du matériau, chaque point du régénérateur voit sa température baisser d'une quantité ΔT .

Étape 4: Ecoulement du fluide caloporteur de la source chaude vers la source froide, en cédant sa chaleur au matériau régénérateur, et en amplifiant le gradient thermique.

Le ΔT induit par le processus d'aimantation/désaimantation est amplifié à chaque cycle jusqu'à atteindre les températures de source chaude et froide limites. Cette variation de température est de l'ordre de quelques dizaines de K pour les matériaux magnétocaloriques les plus performants.

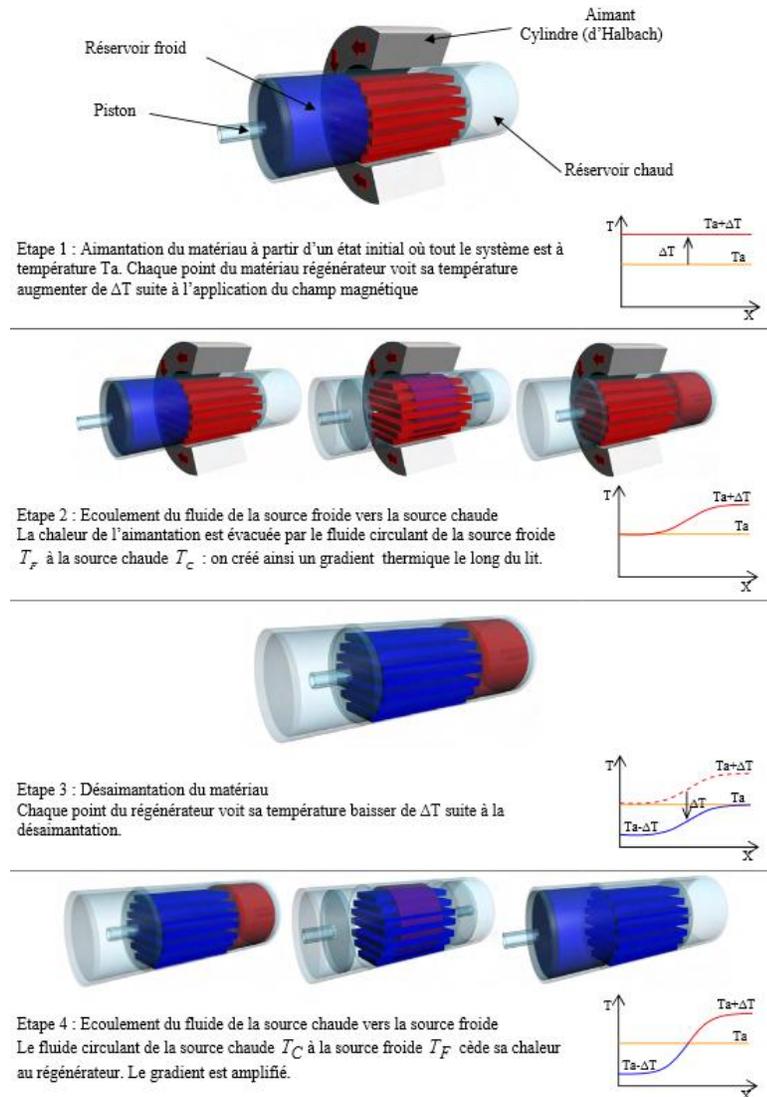


Figure I.5: Représentation du cycle ARR et profil de température associé le long de régénérateur [BOU, 08].

I-1.3.2 Critères de performance d'un système de réfrigération magnétique

La réfrigération magnétique est un processus très étudié ces dernières années. Aussi, de nombreuses grandeurs physiques, autres que ΔS_m et ΔT_{ad} , impliquées dans le fonctionnement, doivent être prises en compte. Le système met en jeu essentiellement quatre éléments, le matériau magnétocalorique, la source de champ magnétique, le fluide caloporteur circulant alternativement entre sources froide et chaude, et enfin le cycle thermomagnétique (Figure I.6)[VIN, 14]:

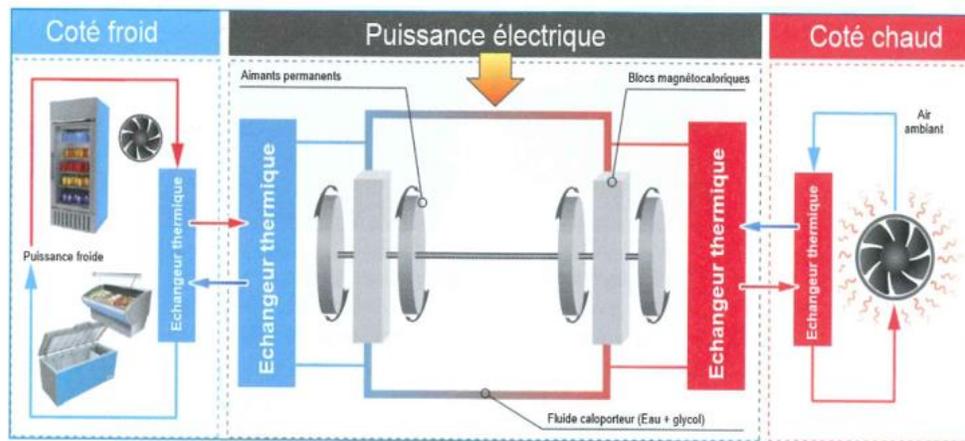


Figure I.6: Architecture d'un système de réfrigération magnétique [VIN, 14].

Les principaux critères pris en considération sont les suivants :

- Forte variation d'entropie magnétique $\Delta S_m(T, \Delta H)$ afin d'avoir une forte puissance frigorifique,
- Forte variation de la température adiabatique $\Delta T_{ad}(T, \Delta H)$, de quelques degrés à quelques dizaines de degrés,
- Capacité thermique $C_p(T, H)$ suffisamment grande pour réduire les oscillations en température lors de l'alternance des débits du fluide, et pas trop forte pour ne pas trop abaisser la valeur de $\Delta T_{ad}(T, \Delta H)$.
- Température de transition autour de la température ambiante,
- Conductivité thermique élevée dans le sens des échanges avec le fluide et faible dans le matériau pour limiter les pertes par diffusion,
- Grande résistance électrique afin de minimiser les pertes par courants de Foucault,
- Fluide caloporteur à forte faible caractéristique d'oxydation,
- Matériau à faible rugosité et faible viscosité du fluide pour réduire les pertes de charge à l'écoulement,
- Fort coefficient d'échange thermique entre le matériau et le fluide caloporteur,
- Coûts modestes et disponibilité des matières premières,
- Mise en forme simple du matériau avec surface contrôlée,
- Non toxicité des matériaux.

Le matériau magnéto-calorique constituant le cœur du générateur thermique (magnéto-calorique), sa mise en œuvre est cruciale pour les performances (**Figure I.7**). Actuellement, le gadolinium est le régénérateur le plus utilisé dans les démonstrateurs grâce à des propriétés magnéto-caloriques significatives vers l'ambiante.

Cependant, pour des applications à grande échelle (réfrigération domestique et industrielle, climatisation des bâtiments et des véhicules...), le système doit alors embarquer des matériaux disponibles en grande quantité sur le marché. Nous citons par exemple, le démonstrateur réalisé aux USA par Gschneidner et Zim en 1998 où le cœur de l'appareil contient 3 kg de gadolinium (pur à 99.9 %) sous forme de sphères. Néanmoins et d'après le Bilan-Eco-2011, si ce type de réfrigérateur était introduit dans 99% des foyers français, cela demanderait environ 2 572 tonnes de Gd par an, soit plus que la production mondiale annuelle de Gd [BE-GIFAM].

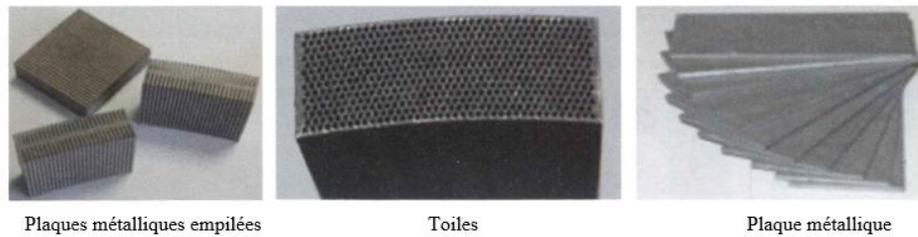


Figure I.7. Différentes géométries d'un élément de système magnétocalorique.

I-2. Grandes familles de matériaux magnétocaloriques à l'ambiante

Les performances magnétocaloriques autour de la température ambiante du Gadolinium ont été découvertes par Brown en 1976 [BRO,76]. C'est le seul élément magnétique métallique (terre rare) disponible à l'état pur, qui procède d'un EMC à l'ambiante. Il a été exploité dans toutes les premières réalisations pour démontrer la faisabilité de la réfrigération magnétique, comme seul matériau disponible sur le marché. Comme il est très cher (4000 Euro/kg)[PEC, 97], cela limite son utilisation pour les applications publiques et pour concurrencer les systèmes classiques de réfrigération. Ce matériau magnétique monoatomique, présente une transition de second ordre ferro-paramagnétique à $T_c \approx 294$ K, avec une variation d'entropie magnétique conséquente ($\Delta Sm \approx 5$ J/kg K pour une variation de champ magnétique de 0 à 2 T), et s'étendant sur une large gamme de température de 260 K à 340 K [TIS, 99], [FOL, 97], [DAN, 97]. Cet important effet magnétocalorique relève des propriétés magnétiques du métal. Il possède en effet un moment magnétique à saturation de $7\mu_B$ /at. provenant des électrons $4f^7$ et présente un moment orbital nul ($L=0$), ce qui ne génère pas d'anisotropie magnéto-cristalline. Par ailleurs il a aussi une capacité thermique très favorable $C_p \approx 254$ J/kg K [FRU,09].

Depuis la « période Gd », les recherches sur les matériaux à effet magnétocalorique géant se sont considérablement élargies et s'orientent vers des composés à base de terres rares et/ou de métaux de transition. Nous citons les trois familles typiques avec transition du 1^{er} ordre qui ont été mises au point, $Gd_5(Si,Ge)_4$, $La(Fe_{1-x}Si_x)_{13}$ et des pnictures de type $MnFeP_{1-x}As_x$, qui offrent un EMC bien plus élevé que celui du gadolinium, surtout avec un prix de revient plus réduit.

I-2.1. Composés à base de gadolinium $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$

Comme déjà mentionné précédemment, les propriétés physiques élevées du gadolinium opèrent également dans les alliages et les composés magnétocaloriques de cet élément. Plusieurs types de substitutions partielles ont été opérées à partir du métal pour optimiser des alliages binaires, ternaires et quaternaires, comme cités dans les références [GSC, 05], [YU, 03]. En particulier les deux systèmes binaires $Gd_{0.74}Tb_{0.26}$ [GSC, 00] et $Gd_{0.5}Dy_{0.5}$ [DAI, 00] présentent un MCE sensiblement égal à celui du gadolinium, mais à 280 K et 235 K, respectivement.

D'autres recherches ont abouti en 1997 à la découverte d'un effet magnétocalorique géant au voisinage de la température ambiante avec les composés $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$, aux laboratoires AMES (USA) [GSC, 05] [PEC, 97a] [PEC, 97b]. Cette découverte a réellement dynamisé la thématique de la réfrigération magnétique à ambiante. Par la suite, des études structurales systématiques ont été effectuées en fonction de la température et de la composition x (Si/Ge). Au voisinage de 300 K, trois types de structures cristallographiques ont été observées : 1- orthorhombique (I), de type Sm_5Ge_4 pour $0 \leq x \leq 0.3$, et de groupe d'espace Pnma, 2 -

monoclinique de type $Gd_5Ge_2Si_2$ pour $0.3 \leq x \leq 0.55$ et de groupe d'espace, $P112_1/a$ et enfin 3 – orthorhombique (II), de type Gd_5Si_4 pour $0.55 \leq x$ et de groupe d'espace $Pnma$ mais avec un arrangement atomique différent de celui de (I) [PEC, 97c]. Il est intéressant de noter que pour $0.3 \leq x \leq 0.55$, la transition magnétique est accompagnée d'une transition structurale (orthorhombique / ferro- et monoclinique / paramagnétique).

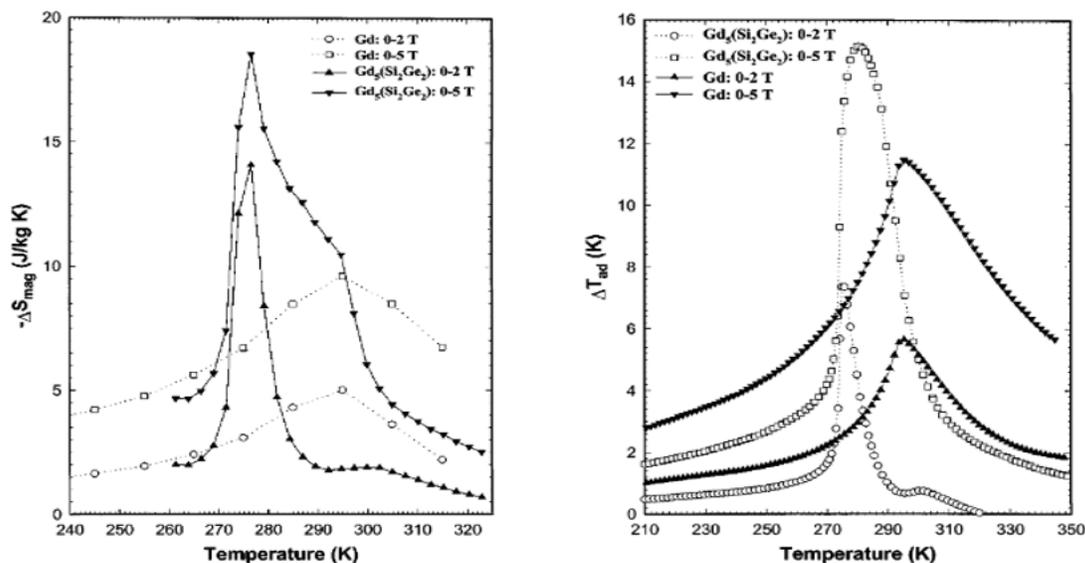


Figure 1. 8: Comparaison des performances magnétocaloriques du composé $Gd_5Ge_2Si_2$ avec le Gd pur pour des variations de champ de 0.2 T et 0.5 T : à gauche, variation d'entropie magnétique de 240 à 325 K, à droite EMC de 210 à 350 K [PEC, 97d].

La composition $Gd_5Ge_2Si_2$ (II), présente une transition magnétique du 1^{er} ordre de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique à l'origine de l'effet magnétocalorique géant. Les performances magnétocaloriques ont été déduites via deux méthodes indirectes (mesures d'aimantation et calorimétrie). La variation d'entropie magnétique pour 0.5 T est à peu près le double de celle du gadolinium à 276 K, soit 18.4 J/kg K par contre la variation thermique n'est pas étalée sur une large plage de température (courbe très pointue). D'autre part, la température adiabatique déterminée à partir de la courbe de chaleur spécifique en champ nul en fonction de la température $C_p(T, H = 0 T)$ et par des mesures d'aimantation isothermes ΔS_m , dépasse de 30 % celle du gadolinium (Figure I.8) [PEC, 97a]. Malheureusement des effets magnéto-élastiques très importants accompagnant la transition orthorhombique/monoclinique entraînent de fortes contraintes et rapidement le corps magnétocalorique est pulvérisé au détriment de l'EMC.

I-2.2. Composés de type $La(Fe_{1-x}Si_x)_{13}$

La composition binaire $LaFe_{13}$ n'existe pas dans le diagramme de phase La-Fe. A la fin des années 70, Kripyakevich et al [KRI, 68], ont procédé à des substitutions de fer par le silicium ou par l'aluminium et ont formé des composés pseudo-binaires de type $La(Fe_{1-x}T_x)_{13}$. Ces matériaux cristallisent dans la structure cubique de type $NaZn_{13}$, selon le groupe d'espace $Fm-3c$ avec $a \approx 11.5 \text{ \AA}$. En 2008, Han et al ont signalé que certaines compositions $La(Fe_{1-x}Si_x)_{13}$ présentaient une distorsion quadratique de type $Ce_2Ni_{17}Si_9$ (ex : $2.6 \geq x \geq 5$) [HAN, 08] [GSC, 05].

Les propriétés magnétiques des deux systèmes $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$ et $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{13}$ ont été étudiées par Palstra et al qui ont montré pour le premier système, que suite à l'augmentation de la teneur en silicium, la température de Curie croît linéairement de 198 K pour $x = 1.5/13$ à 262 K pour $x = 2.5/13$ tandis que le moment magnétique à saturation décroît de 2.08 à 1.85 μ_B/Fe pour x variant de 1.5/13 à 2.5/13 [PAL, 83]. En 2001, Hu et al, ont été les premiers à découvrir l'effet magnétocalorique géant dans l'alliage $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$. Ils ont obtenu une forte variation de l'entropie au voisinage de la température de Curie $T_C = 208$ K, soit -14 J/kg K pour une variation de champ magnétique de 0-2 T [HU, 01]. Suite à l'importance de cette découverte, les substitutions opérées ont permis de quantifier les effets liés à la formulation de ces composés. Ainsi, T_C (transition de 1^{er} ordre) augmente de manière monotone de ≈ 180 K pour $x = 1.3/13$ à ≈ 250 K pour $x = 2.4/13$, tandis que pour $x \geq 2.4/13$ survient une chute importante de la variation d'entropie magnétique à -3.7 J/kg K. Ceci s'explique par l'apparition d'un comportement de type transition de 2^{ème} ordre [GSC, 05] [HU, 01] [FUJ, 03] [WEN, 02].

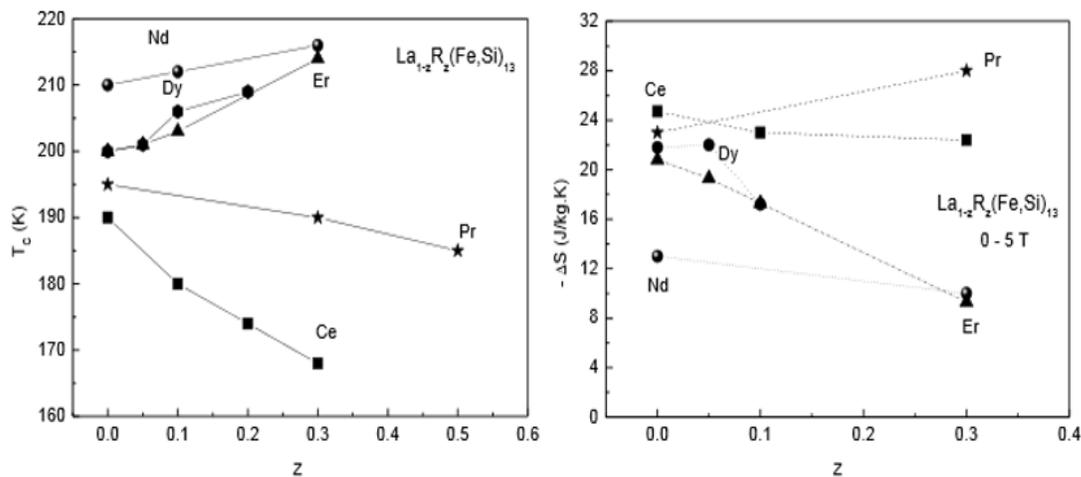


Figure I. 9: Evolution de la température de Curie et de la variation d'entropie magnétique pour différentes substitutions au lanthane [ROS, 10].

Pour le deuxième système $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{13}$, le comportement avec les substitutions est assez différent, avec la stabilisation d'un état antiferromagnétique à basse température pour $x \geq 1.8/13$ pour un champ magnétique inférieur ou égal à 1 T. Cette transition métamagnétique s'accompagne d'une large hystérèse [PAL, 84]. Zhang et al ont montré que $\text{LaFe}_{10.4}\text{Al}_{2.6}$ révèle une variation d'entropie magnétique modeste soit -3.2 J/Kg K pour un intervalle de champ magnétique de [0-5T] [ZHA, 00].

Se rapprocher de la température ambiante et garder les propriétés magnétocaloriques géantes des composés de type $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$ était l'objectif alors poursuivi dans le cadre de la réfrigération magnétique. Pour ce faire, deux voies ont été suivies. La première a consisté à substituer partiellement soit le lanthane par d'autres éléments de terres rares comme le néodyme [KIM, 03], le praséodyme, le dysprosium et l'erbium [ROS, 10] [BAL, 07] (voir Fig I.9), soit les sites du fer par d'autres métaux de transition comme le manganèse, le nickel, le cuivre, le chrome, le vanadium et le cobalt. La seconde voie a consisté à insérer des éléments interstitiels légers et petits tels que le carbone, l'azote et l'hydrogène.

Les substitutions partielles de fer par du cobalt $\text{LaFe}_{11.7-y}\text{Co}_y\text{Si}_{1.3}$ se sont révélées très efficaces, en augmentant quasi-linéairement la température de Curie, phénomène attribué aux interactions d'échange renforcées par le caractère de magnétisme fort du cobalt qui permettent également de réduire le caractère métamagnétique de la transition ferro-paramagnétique. Le résultat immédiat est une nette réduction de la

variation d'entropie magnétique, qui reste cependant supérieure à celle de la référence (Gd). Effectivement, T_C croît de 190 à 294 K lorsque y varie de 0 à 0.8, alors que $-\Delta S_m$ décroît de 28 à 15 J/kg K (0-5 T) [ROS, 10](Figure I.10). De nombreuses références concernent les substitutions de Fe par Co, dont [LIU, 03][ILY, 05][YAN, 08].

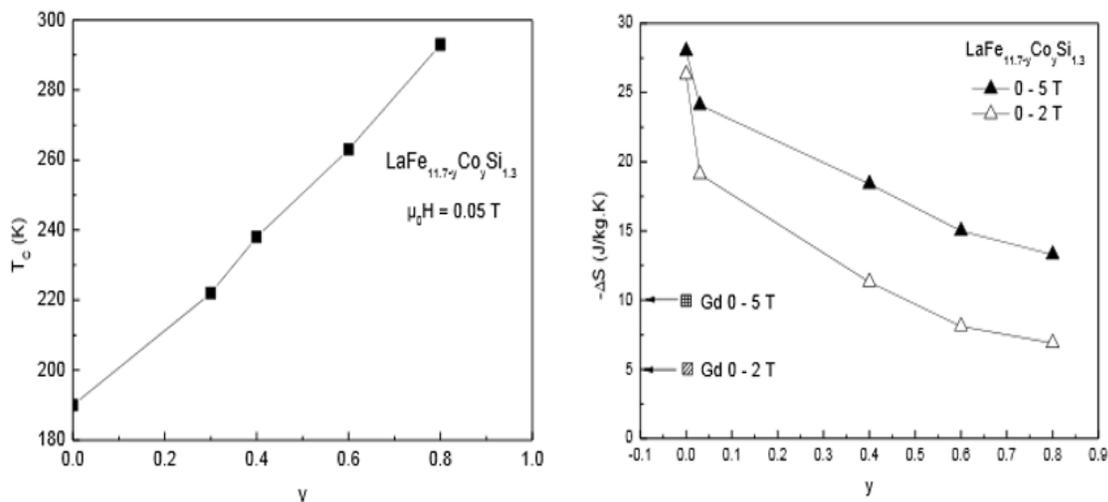


Figure I.10: Température de Curie et variation d'entropie magnétique après substitution de Co à Fe [ROS, 10].

L'hydruration d'intermétalliques 1-13 s'est révélée aisée grâce à la différence entre rayons atomiques des terres rares et des métaux de transition, ce qui entraîne quela structure présente de nombreux sites interstitiels octaédriques de type 2R-4M [ROS, 10]. L'insertion d'hydrogène a conduit à des propriétés très intéressantes avec l'augmentation considérable de la température de transition, mais sans affecter significativement l'effet magnétocalorique [FUJ, 02][ROS, 10a]. L'hydrogène interstitiel accroît les distances Fe-Fe, rend certaines des interactions d'échange correspondantes moins négatives (augmentation de T_C) tout en gardant le caractère de magnétisme faible du fer (transition métamagnétique de 1^{er} ordre) et donc un fort effet entropique à la transition. En contrôlant la quantité d'hydrogène absorbée, on peut ainsi encadrer la température de transition d'une manière très précise [FUJ, 03][ROS, 10a], [Brevet WO 2009/103889 A1] et (Figure I.11). La pratique de l'insertion de carbone et d'azote s'est montrée décevante, car difficilement complète suite à la faible diffusivité de ces atomes à des températures suffisamment basses pour préserver la formule 1-13 [BAL, 07] [BAL, 08], [BAL, 09] les pics de variation d'entropie sont très faibles et très étalés.

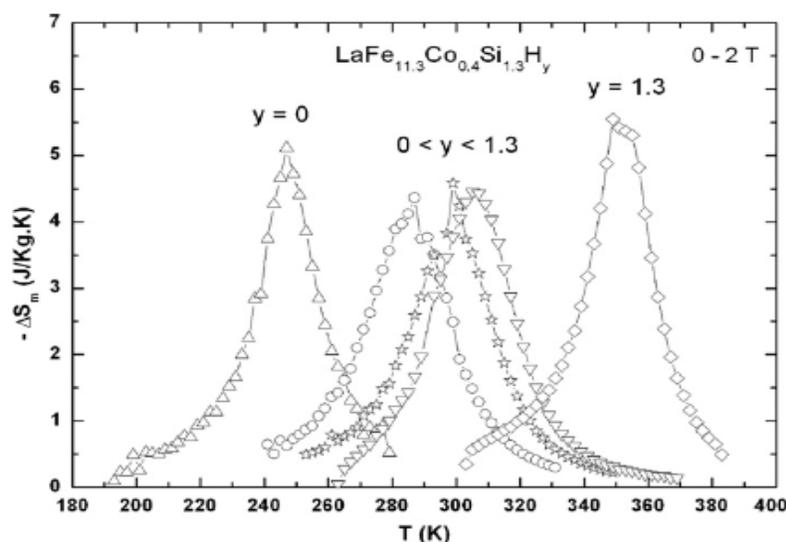


Figure I.11: Variation d'entropie magnétique de composés $LaFe_{11.3}Co_{0.4}Si_{1.3}H_y$ pour une variation de champ 0-2 T [ROS, 10a].

I-2.3. Composés à base de manganèse

Bon nombre de composés intermétalliques du manganèse ont des comportements MCE intéressants. Deux formules ont été plus particulièrement étudiées, les binaires MnX et les ternaires $MnMX$ où M est un métal de transition et X un non métal.

I-2.3.1. Composés de type MnX

Le composé $MnAs$ présente un couplage magnéto-structural très important accompagnant une transition ferromagnétique à paramagnétique (PM) du 1^{er} ordre à 318 K. Cette transition s'accompagne d'un changement de structure cristalline, qui est hexagonale (type $NiAs$) en dessous de T_C puis orthorhombique (type MnP) à haute température. Les caractéristiques magnétocaloriques à la transition sont potentiellement très intéressantes pour la réfrigération magnétique. En effet, pour une variation de champ magnétique de 0-5T, $-\Delta S_m = 21.8$ J/kg K (supérieure à celle des composés $Gd_5(Si_{1-x}Ge_x)_4$) et $\Delta T_{ad} = 13$ K (valeur proche de celle de la composition $La(Fe_{11.1}Si_{1.56})H_{1.5}$) [WAD, 01]. La qualité cristalline et la composition chimique de ce composé jouent très sensiblement sur l'amplitude de signal EMC ainsi que sur l'hystérésis thermique qui est très (trop) large [FRU, 09]. Afin de ramener la température de transition plus près de l'ambiante tout en maintenant un EMC géant, plusieurs types de substitutions ont été réalisés soit sur le manganèse et soit sur l'arsenic. Par exemple, Wada et al ont substitué le non métal As par Sb ($MnAs_{1-x}Sb_x$). Pour $x \geq 10$ %, ils ont noté la disparition totale du caractère 1^{er} ordre de la transition et de l'hystérésis thermique, la stabilisation de la structure cristalline type $NiAs$, ainsi que la diminution du maximum d'entropie magnétique (-30%), et la baisse de la température de Curie jusqu'à 225 K. Pour $x = 0.25$, $-\Delta S \approx 27.5$ J/kg K et $\Delta T \approx 5.5$ K pour la variation de champs 0-5 T (Figure I.12) [WAD, 03]. Parallèlement, de faibles substitutions de Mn par Fe (dont le moment magnétique est plus faible), par V et Ti (non-magnétique) ont été réalisées. La substitution simultanée de 5% de (Ti + V) au Mn, a comme effet de diminuer la température de Curie à 265 K, et de réduire l'hystérésis tout en conservant l'amplitude de l'entropie magnétique [DUP, 07].

Cependant, malgré l'importance des propriétés obtenues, la toxicité de l'arsenic reste un inconvénient majeur pour envisager l'utilisation de ces matériaux dans les applications domestiques et industrielles.

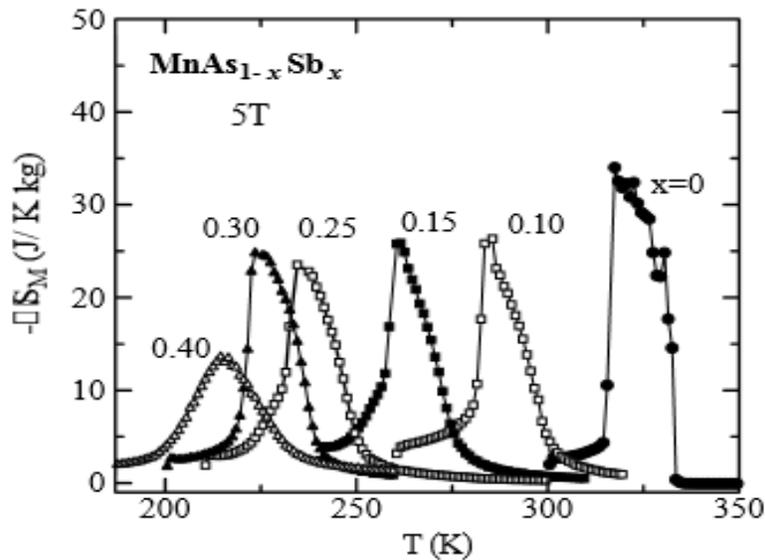


Figure I.12: Variation d'entropie magnétique de $MnAs_{1-x}Sb_x$ ($0 < x < 0.4$) pour la variation de champ 0-5 T [WAD, 03].

I-2.3.2. Composés de type Mn-M-X (M= métal de transition 3d et X = P, As, Si, Ge...)

Les composés intermétalliques de référence de cette série, de formule générique $MnFeP_{1-x}As_x$, ont été très exploités à la fin des années 90. Le système $MnFeP$ - $MnFeAs$ a été synthétisé et étudié pour la première fois dans le cadre de la thèse de A. Krumbugel-Nylund [KRU, 74] [KRU, 74a]. Par la suite les différentes formes cristallines polytypes formant ce système ont été largement étudiées dans les années 1990 à 2000 et plus particulièrement dans l'équipe IICE à l'Institut Néel. Une revue extensive des pnictures de métaux de transition et de leurs propriétés a été publiée en 2007 [FRU, 07].

Le système $MnFeP$ - $MnFeAs$ cristallise selon trois structures cristallines différentes : orthorhombique de type Co_2P pour les faibles teneurs en As ($x < 0.15$), tétragonale de type Fe_2As pour les plus fortes teneurs en As ($x > 0.66$), et hexagonale dans la zone intermédiaire ($0.15 < x < 0.66$). Du point de vue structural et magnétique, la phase hexagonale possède des propriétés très originales (voir plus en détail dans le **chapitre IV**). La plage de compositions stabilisant la phase hexagonale a été plus particulièrement étudiée avec la mise en évidence d'une ligne de transition de 1^{er} ordre ferro-antiferromagnétique incommensurable puis paramagnétique pour $x > 0.32$. Cette transition devient directement ferro-paramagnétique pour les compositions les plus riches en arsenic ($x > 0.32$). La transition de caractère métamagnétique est caractérisée par de forts effets magnéto-élastiques (c croît et a décroît de l'ordre de 1%) mais un effet magnéto-volumique insignifiant ($\Delta V \sim 0$), la diminution avérée des distances Fe-Fe principalement, la réduction de la polarisation magnétique du fer (site tétraédrique) de $\sim 50\%$ et une contribution forte d'ordre magnétique à courte distance dans l'état paramagnétique. élémentaire reste presque invariant. Les propriétés magnétiques de ces phases hexagonales sont très sensibles aux paramètres extérieurs tels que la température, la pression et le champ magnétique, et bien sûr à la composition chimique (rapport P/As) [ZAC, 90], [ZAC, 94] et [ZAC, 97]. La force motrice de la transition magnétique de 1^{er} ordre est clairement l'interaction entre les couches d'atomes Fe et Mn constituant la structure hexagonale des composés $MnFe(P,As)$.

En 2002, O. Tegus et al, ont exploré cette famille de phospho-arséniures, où ils ont mis en évidence un EMC dit géant réversible autour de la composition $MnFeAs_{0.55}P_{0.45}$. La variation absolue d'entropie

magnétique est presque égale à 14 et 18 J/kg K respectivement pour 0-2 et 0-5 T à la température de transition 307 K. Avec la diminution de la teneur en arsenic, la température d'ordre décroît, mais la variation d'entropie magnétique augmente et passe par un maximum de 33 J/kg K pour 0-5 T à ≈ 203 K et chute très sensiblement pour de plus faibles concentrations en arsenic (**Figure I.14**) [TEG, 02].

L'année suivante, l'équipe de l'Institut de Van der Waals-Zeeman et al a proposé de substituer le fer (tétraédrique) par le manganèse avec des formules $Mn_{2-x}Fe_xP_{0.5}As_{0.5}$. Il est apparu que les compositions avec $x = 0.1$ et 0.2 restent ferromagnétiques, mais qu'avec $x = 0.5$ le composé devient franchement antiferromagnétique, ce qui pouvait être anticipé avec la présence prédominante d'atomes de manganèse sachant que les deux matériaux Mn_2P et Mn_2As sont connus pour être antiferromagnétiques. Si la substitution a pour effet de diminuer progressivement la température de transition, elle entraîne momentanément une augmentation de la variation d'entropie magnétique avec par exemple pour $x = 0.1$, $T_c \sim 282$ K et $-\Delta S_m \sim 25$ J/kg K pour 0-2 T [TEG, 04].

Cependant, la présence d'arsenic n'est pas de tout acceptable pour la production et des utilisations à grande échelle. Le remplacement total ou partiel de ce dernier par d'autres éléments non métalliques tels que Si ou/et Ge ont été proposées plus récemment et sont toujours en cours d'étude avec des performances magnétocaloriques très honorables [DAG, 06][CAM, 07][CAM, 06][BRU, 12]. Le **Chapitre IV** sera pour une large part consacré à de tels développements sur la base de matériaux préparés parallèlement selon des procédés industriels d'une part et de laboratoire d'autre part.

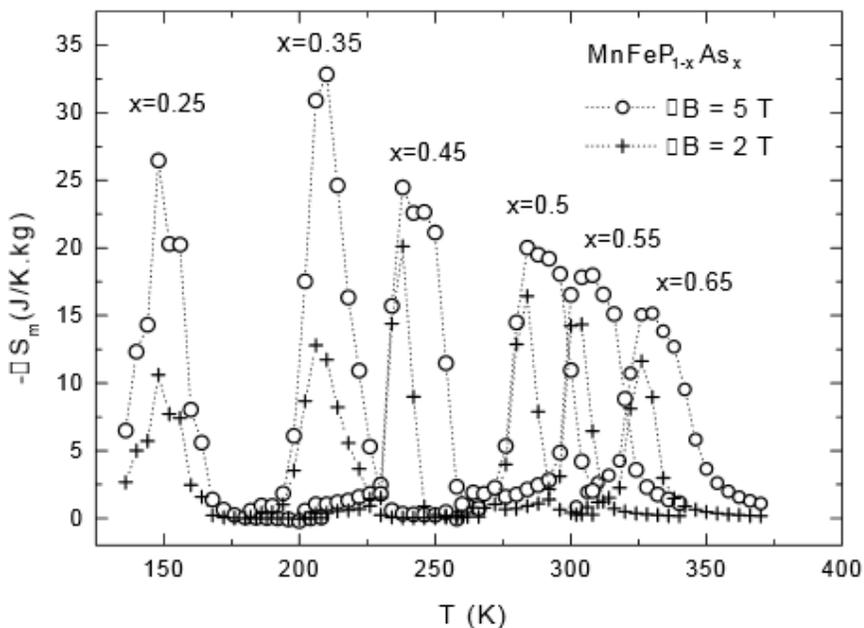


Figure I.14: Variation thermique de l'entropie magnétique de composés $MnFeP_{1-x}As_x$ sous 0-2 et 0-5 T. [TEG, 02]

A la fin de ce **Chapitre I**, il faut mentionner que les différentes familles de matériaux magnétocaloriques présentées ci-dessus ne constituent pas une liste exhaustive de l'ensemble des matériaux fortement magnétocaloriques répertoriés à ce jour. Il s'agit plutôt de faire le point sur les types de matériaux actuellement considérés comme étant les plus intéressants et les plus prometteurs au regard de leurs propriétés physico-chimiques et de leur coût. Cependant, pour chaque famille de matériau mentionnée et rapidement

décrite ici, il faut remarquer que leurs propriétés intrinsèques comme extrinsèques dépendent étroitement de la stœchiométrie, de la forme cristalline au travers de nombreuses substitutions envisageables. Cette préoccupation forme précisément le sujet de ce travail de thèse avec l'étude reportée au **Chapitre III** de formules et de structures modèles dans la famille des pnictures orthorhombiques basés sur la composition $\text{Mn}(\text{Fe}_{0.35}\text{Co}_{0.65})\text{P}$, dans laquelle on va substituer chacun de ses éléments et des sites cristallographiques correspondants.

Références

- [ALL, 08] : F. Allab, 2008, Etude et conception d'un dispositif de réfrigération magnétique basé sur l'effet magnétocalorique géant, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble.
- [BAC, 83] : J. A. Barclay, 1983, The theory of an active magnetic regeneration refrigerator, Proceedings of the Second Biennial on Refrigeration for Cryocooler Sensors and Electronic Systems, NASA-CP 2287, Goddard Space Flight Center Greenbelt, MD.
- [BAL, 07] : M. Balli, D. Fruchart, and D. Gignoux, 2007, Optimization of $\text{La}(\text{Fe},\text{Co})_{13-x}\text{Si}_x$ based compounds for magnetic refrigeration, Journal of Physics, Condensed Matter, 19 (23), p. 236230 -236237.
- [BAL, 08] : M. Balli, M D. Fruchart, and D. Gignoux, 2008, The $\text{LaFe}_{11.2}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}\text{C}_x$ carbides for magnetic refrigeration, Applied Physics Letters, 92, p. 232505.
- [BAL, 09] : M. Balli, M. Rosca, D. Fruchart, and D. Gignoux, 2009, Effect of interstitial nitrogen on magnetisme and entropy change of $\text{LaFe}_{11.7}\text{Si}_{1.3}$ compounds, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 321, 123.
- [BAL, 09] : M. Balli, D. Fruchart, D. Gignoux and R. Zach, 2009, The "colossal" magnetocaloric effect in $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$: What are we really measuring?, Applied Physics Letters 95, 072509.
- [BE-GIFAM]: Bilan-Eco-GIFAM, (2011).
- [BEN et ROD, 62]: C.P. Bean et D.S. Rodbell, 1962, Phy.Rev, B, 126, 104.
- [BOU, 08]: H. R. E. Bouchekara, 2008, Recherche sur les systèmes de réfrigération magnétique. Modélisation numérique, conception et optimisation. Thèse de l'Institut Polytechnique de Grenoble.
- [Brevet WO 2009/103889 A1]: T. Waeckerle, H. Fraisse, M. Balli, P. de Rango, D. Fruchart, D. Gignoux, S. Miraglia, M. Rosca, M. Artigas, 2009, Fe—Si—La alloy having excellent magneto-caloric properties
- [BRO, 76]: G. V. Brown, 1976, Magnetic heat pumping near room temperature, Journal of Applied Physics, 47, 3673.
- [BRU, 03]: E. Bruck, O.Tegus, X.W. Li, F. R. de Boer, K. H. J. Buschow, 2003, Magnetic refrigeration - towards room-temperature applications, Physica B, 327, 431–437.
- [BRU, 12]: E. Bruck, N. T. Trung, Z. Q. Ou and K. H. J. Buschow, 2012, Enhanced magnetocaloric effects and tunable thermal hysteresis in transition metal pnictides, Scripta Materialia 67, 590-593.
- [CAM, 07]: D. T. Cam Thanh, E. Bruck, O. Tegus, J. C. P. Klaasse, and K. H. J. Buschow, 2007, Influence of Si and Ge on the magnetic phase transition and magnetocaloric properties of $\text{MnFe}(\text{P},\text{Si},\text{Ge})$, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 310 , e1012–e1014.
- [CAM, 2006]: D. T. Cam Thanh, E. Bruck, O. Tegus, J. C. P. Klaasse, T. J. Gortenmulder and K. H. J. Buschow, 2006, magnetocaloric effect in $\text{MnFe}(\text{P}, \text{Si},\text{Ge})$ compounds, Journal of Applied Physics, 99, 08Q107.
- [DAG, 06]: W. Dagula, O. Tegus, X. W. Li, L. Song, E. Brück, D. T. Cam Thanh, F. R. de Boer, and K. H. J. Buschow, 2006, Magnetic properties and magnetic-entropy change of $\text{MnFeP}_{0.5}\text{As}_{0.5-x}\text{Si}_x$, $x=0-0.3$ compounds, Journal of Applied Physics, 99, 08Q105.
- [DAI, 00]: W. Dai, B.G. Shen, D.X. Li, and Z.X. Gao, 2000, New magnetic refrigeration materials for

temperature range from 165 K to 235 K, *Journal of Alloys and Compounds*, 311, 22–25.

[DAN, 97]: S. Y. Dan'kov, A. M. Tishin, V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner Jr, 1997, Magnetic phase transitions and magnetothermal properties of gadolinium, *Physics Review B*, 57, 3478.

[DAN, 98]: S. Y. Dan'kov, A. M. Tishin, V. K. Pecharsky, and K. A. Gschneidner Jr, 1998, Magnetic phase.

[DUP, 07]: C. Dupuis, M. Artigas, **M. Balli**, W. Chajek, D. Fruchart, D. Gignoux, A. Kedous-Lebouc, J. Tobola, B. Wiendlocha, R. Zach, A. Zieba, 2007, Giant magnetocaloric effect in $\text{Mn}_{1-x}(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_x$ As compounds near room temperature, *Proceedings of the 2nd International Conference on Magnetic refrigeration at room temperature*, Portoroz 105.

[FOL, 97]: M. Foldeaki, W. Schnelle, E. Gmelin, P. Benard, B. Koszegi, A. Giguere, R. Chahine, and T. K. Bose, 1997, Comparison of magnetocaloric properties from magnetic and thermal measurements, *Journal of Applied Physics*, 82, 309.

[FRU, 07]: D. Fruchart, P. Wolfers, *Handbook of Magnétism and Advanced Magnetic Materials*, July 2007, Edit, Helmut Kronmüller and Stuart Parkin, Volume 4, Hardcover.

[FRU, 09]: D. Fruchart, D. Gignoux, 2009, Matériaux magnétocaloriques, [Re 130] *Techniques de l'Ingénieur*.

[FUJ, 02]: A. Fujita, S. Fujieda, K. Fukamichi, Y. Yamazaki and I. Yoshiaki, 2002, Giant Magnetic Entropy Change in Hydrogenated $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}\text{H}_y$ compounds, *Materials Transactions*, 43, 1202-1204.

[FUJ, 03]: A. Fujita, S. Fujieda, Y. Hasegawa and K. Fukamichi, 2003, Itinerant-electron metamagnetic transition and large magnetocaloric effects $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ compounds and their hydrides, *Physics Review Letters*, 67, 1104416.

[GIG, 99]: A. Giguère, M. Földeàki, B. Ravi Gopal, R. Chahine, T. K. Bose, A. Frydman and J. A. Barclay, 1999, *Phys. Rev. Lett.* 83, 2262.

[GSC, 00]: K. A. Gschneidner Jr and V. K. Pecharsky, 2000, The influence of magnetic field on the thermal properties of solids, *Materials Science and Engineering*, A287, 301-310.

[GSC, 05]: K. A. Gschneidner Jr, V. K. Pecharsky, A. O. Tsokol, 2005, Recent developments in magnetocaloric materials, *Reports on Progress in physics*, 68, 1479–1539.

[GUI, 11]: F. Guillou, 2011, Différents matériaux à effet magnétocaloriques : aspects fondamentaux et Applications, Thèse de l'Université de Caen Basse-Normandie.

[HAN, 08]: M. Han, and G. Miller, 2008, An application of the Coloring Problem: structure-composition-bonding relationships in the magnetocaloric materials $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$, *Inorganic Chemistry*, 47, 515-528.

[HAS, 87]: T. Hashimoto, T. Kuzuhara, M. Sahashi, K. Inomata, A. Tomokiyo, and H. Yayama, 1987, New application of complex magnetic materials to the magnetic refrigerant in an Ericsson magnetic refrigerator, *Journal Applied Physics*, 62, 3873.

[HU, 01]: F. X. Hu, B. G. Shen, J. R. Sun and Z. H. Cheng, G. H. Rao, X. X. Zhang, 2001, Influence of negative lattice expansion and metamagnetic transition on magnetic entropy change in the compound $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$, *Applied Physics Letters*, 78, 3675.

[ILY, 05]: M. Ilyn, A.M. Tishin, F.X. Hu, J.Gao, J. R. Sun, B.G. Shen, 2005, Magnetocaloric properties of the $\text{LaFe}_{11.7}\text{Si}_{1.3}$ and $\text{LaFe}_{11.2}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.3}$ systems, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 290–291,

[KIM, 03]: D. T. Kim Anh, N. P. Thuy, N. H. Duc, T.T. Nhien, N. V. Nong, 2003, Magnetism and magnetocaloric effect in $\text{La}_{1-y}\text{Nd}_y(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ compounds, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 62, 427–43.

[KRI, 68]: P. von Krypiakewytsch, O. Zaretschniuk, E. Hladyschewskyj et O. Bodak, 1968, Ternare Verbindungen vom NaZn_{13} - type: *Zeitschrift fur anorganische und allgemeine Chemie*, v.358, p. 90 -96.

[KRU, 74]: A. Krumbügel-Nylund, 1974, Étude structurale et magnétique des arséniophosphures $\text{MM}'(\text{P}_{1-y}\text{As}_y)$ et des solutions solides entre arséniures des métaux de transition de la première série (M, $\text{M}' = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) - Thèse d'Etat, SC Phys. Paris XI-Orsay.

[KRU, 74a]: A. Krumbügel-Nylund, D. Boursier, A. Rouault, J. P. Senateur, R. Fruchart, 1974a, Magnetic structural properties of arseniophosphides $\text{Co}_2(\text{P}_{1-y}\text{As}_y)$, $\text{Mn}_2(\text{P}_{1-y}\text{As}_y)$ and $\text{MnCo}(\text{P}_{1-y}\text{As}_y)$ *Material Research Bulletin*, 9(1), 21-34.

[LEB, 05]: A. Lebouc, F. Allab, J. M. Fournier, J. P. Yonnet, 2005, Réfrigération Magnétique, *Techniques de l'Ingénieur*.

[LIU, 03]: X. B. Liu, Z. Altounian, 2003, Effect of Co content on magnetic entropy change and structure of $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{11.4}\text{Si}_{1.6}$, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 264, 209–213.

[MEY, 53]: A.J. P. Meyer, P. Tanglang, 1953, *J. Phys. Rad.* 14, 82.

[NIK, 85a]: S. Nikitin, A. S. Andreenko, A. M. Tishin, A. M. Arkharov, et A. A. Zherdev, 1985a, *Phys. Met. metallogr.*, v. 59, no. 2, p. 104.

[NIK, 85b]: S. Nikitin, A. S. Andreenko, A. M. Tishin, A. M. Arkharov and A. A. Zherdev, 1985b, *Phys. Met. metallogr.*, v. 60, p. 56.

[PAL, 83]: T. M. M. Palstra, J. A. Mydosh, G. J. Nieuwenhuys, A. M. Van der Kraan and K. H. J. Buschow, 1983, Study of the critical behavior of the magnetization and electrical resistivity in cubic $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ compounds, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 36, 290.

[PAL,84]: T. M. M. Palstra, H. Werijit, G. Nieuwenhuyst, J. A. Mydosht, K. H. J. Buschow, 1984, Metamagnetic transitions in cubic $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{13}$ intermetallic compounds, *J. Phys. F. Met. Phys.*, 14, 1961.

[PEC, 97a]: V. K. Pecharsky, and K. A. Gschneidner Jr, 1997, Tunable magnetic regenerator alloys with a giant magnetocaloric effect for magnetic refrigeration from 20 to 290 K, *Physics Review Letters*, 70, 24.

[PEC, 97b]: V. K. Pecharsky, and K. A. Gschneidner Jr, 1997, Effect of alloying on the giant magnetocaloric effect of $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 167, L179-L184.

[PEC, 97c]: V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner Jr, 1997, Phase relationships and crystallography in the pseudobinary system $\text{Gd}_5\text{Si}_4\text{-Gd}_5\text{Ge}_4$, *Journal of Alloys and Compounds*, 260, 98-106.

[PEC, 97d]: V. K. Pecharsky, and K. A. Gschneidner Jr, 1997, Giant magnetocaloric effect in $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$, *Physics Review Letters*, 78, 23.

[PON, 86]: B. Ponomarev, 1986, Magnetic properties of gadolinium in the region of paraprocess, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 61, p. 129-138.

[ROS, 10]: M. Rosca, 2010, Matériaux de type $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ à fort pouvoir magnétocalorique. Synthèse et optimisation de composés massifs et hypertextempés. Caractérisations fondamentales, Thèse de l'Université

de Grenoble.

[**ROS, 10a**]: M.Rosca, M.Balli, D.Fruchart, D.Gignoux, E.K. Hlil, S. Miraglia, B. Ouladdiaf, P. Wolfers, 2010, Neutron diffraction study of $\text{LaFe}_{11.31}\text{Si}_{1.69}$ and $\text{LaFe}_{11.31}\text{Si}_{1.69}\text{H}_{1.45}$ compounds, *Journal of Alloys and Compounds* 490, 50–55.

[**TEG, 02**]: O.Tegus, E. Bruck, D. L. Zhang, K. H. J Buschow, F. R. de Boer, 2002, Magnetic-phase transitions and magnetocaloric effects, *Physica B*, 319, 174–192.

[**TEG, 04**]: O.Tegus, E. Bruck, X. W. Li, D. L. Zhang, W. Dagula, F. R. de Boer, K. H. J Buschow, 2004, Tuning of the magneto-caloric effect in $\text{MnFe}(\text{P,As})$ by substitution of elements, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 272-276, 2389-2390.

[**TIS, 03**]: A. M. Tishin, Y. I. Spichkin, 2003, *The magnetocaloric Effect and Its Application*, Institute of physics.

[**TIS, 99**]: A. M. Tishin, K. A. Gschneidner Jr, and V. K. Pecharsky, 1999, Magnetocaloric effect and heat capacity in the phase-transition region, *Physics Review B*, 59,503.

[**VIN, 14**]: V. Delecourt, M. Hettinger, C. Müller, Avril 2014, Réfrigération magnétique appliquée au froid commercial, *Revue Générale du froid & du conditionnement d'air*.

[**WAD, 01**]: H. Wada and Y. Tanabe, 2001, Giant magnetocaloric effect of $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$, *Applied Physics Letters*, 79, 3302.

[**WAD, 03**]: H. Wada, T. Morikawa, K. Taniguchi, T. Shibata, Y. Yamada, Y. Akishige, 2003, Giant magnetocaloric effect of $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ in the vicinity of first-order magnetic transition, *Physica B*, 328, 114–116.

[**WAR, 81**]: E. Warburg, 1881, *Magnetische Untersuchungen*, *Annalen der Physik*, v. 249, no. 5, p. 141-164.

[**WEI, 18**]: P. Weiss et A. Piccard, 1918, Sur un nouveau phénomène magnéto-calorique : *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences*, v. 166, p. 352-354.

[**WEI, 26**]: P. Weiss, R. Forrer, 1926, Magnetization of nickel and the magnetocaloric effet, *Ann. phys*, v. 5, p. 153.

[**WEN, 02**]: G. H. Wen, R. K. Zheng and X. X. Zhang, 2002, Magnetic entropy change in $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ intermetallic compounds, *Journal of Applied Physics*, 91,10.

[**YAN, 08**]: A.Yan, K.H. Muller, O.Gutfleisch, 2008, Magnetocaloric effect in $\text{LaFe}_{11.8}\text{Co}_x\text{Si}_{1.2}$ melt-spun ribbons, *Journal of Alloys and Compounds* 450, 18–21.

[**YU, 03**]: B. F. Yu, Q. Gao, B. Zhang, X. Z. Meng, Z. Chen, 2003, Review on Research of Room Temperature Magnetic Refrigeration, *International Journal of Refrigeration* 26, 622-636.

[**ZAC, 90**]: R. Zach, M. Guillot and D. Fruchart, 1990, The influence of high magnetic field on the first order magneto-elastic transition in $\text{MnFe}(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)$ systems, *Journal of magnetism and magnetic materials*, 89, 221-228.

[**ZAC, 94**]: R. Zach, M. Bacmann, D. Fruchart, J.L.Soubeyroux, S. Niziol, R. Fruchart, 1994. Neutron diffraction studies of $\text{MnFeAs}_y\text{P}_{1-y}$ system. *Acta. Phys. Pol.*, A85, 229-231.

[**ZAC, 95**]: R. Zach, B.Malaman, M. Bacmann, R.Fruchart, S. Niziol, G. La Caër, J.L. Soubeyroux, J. Zukrowski, D. Fruchart, 1995.a, Magnetic study of the hexagonal $\text{MnFeP}_{1-x}\text{As}_x$ system, *J. Magn. Magn.*

Mat., 147, 3, 201-204.

[ZAC, 97]: R. Zach, M. Bacmann, D. Fruchart, P. Wolfers, R. Fruchart, M. Guillot, 1997, Magneto-elastic properties of $\text{MnFe}(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)$ isostructural series of compounds, *Journal of Alloys and Compounds*, 262-263, 508-511.

[ZHA, 00]: X. X. Zhang, G. H. Wen, F. W. Wang, W. H. Wang, C. H. Yu and al, 2000, Magnetic entropy change in Fe-based compound $\text{LaFe}_{10.6}\text{Si}_{2.4}$, *Applied Physics Letters*, 77, 3072.

[ZIM, 98]: C. Zimm, A. Jastrab, A. Sternberg, V. K. Pecharsky, K.A. Gschneider Jr, M. Osborne, I. Anderson, 1998, Description and performance of near-room temperature magnetic refrigerator, *Advances in Cryogenic Engineering* 43, pp 1759-1766.

CHAPITRE II :TECHNIQUES DE SYNTHESSES ET DE CARACTERISATIONS

II-1. Méthodes d'élaboration de pnictures à base de phosphore

II-1.1. Diffusion à l'état solide

Les phosphures de métaux de transition peuvent être préparés par différentes méthodes. Ces dernières années deux voies de synthèse ont été mises en œuvre pour préparer des pnictures magnétocaloriques à base de métaux de transition et contenant le phosphore comme élément structurant. La réaction des éléments par mécano-synthèse (Ball-milling) permet de combiner les éléments à basse température. Néanmoins, la production et la manipulation de poudres sub-micrométriques voir nanométriques présentent des risques. De plus, la méthode prend du temps et un traitement thermique à haute température reste nécessaire pour homogénéiser l'échantillon. Enfin, la quantité produite reste limitée à des lots de quelques grammes en laboratoire et au maximum quelques kilogrammes en milieu industriel. La deuxième voie de synthèse, plus largement utilisée par les chimistes du solide, est la diffusion à l'état solide (DES) en ampoule de silice scellée sous vide ou sous gaz neutre. C'est la méthode que nous avons suivie pour la préparation des phosphures à base de métaux de transition à l'institut Néel. Les éléments sélectionnés, de pureté supérieure à 3N, se présentent sous forme de petits morceaux pour le phosphore rouge et sous forme de poudres très fines pour les métaux, afin de faire réagir le phosphore rouge à basse température avec une pression partielle de vapeur saturante modérée, et surtout de pallier aux risques de formation du phosphore blanc, très toxique. Cette méthode nécessitant d'appliquer des paliers thermiques successifs, elle reste longue (plusieurs jours) et la quantité d'échantillon produite reste limitée à quelques grammes, du fait de la taille du tube de silice.

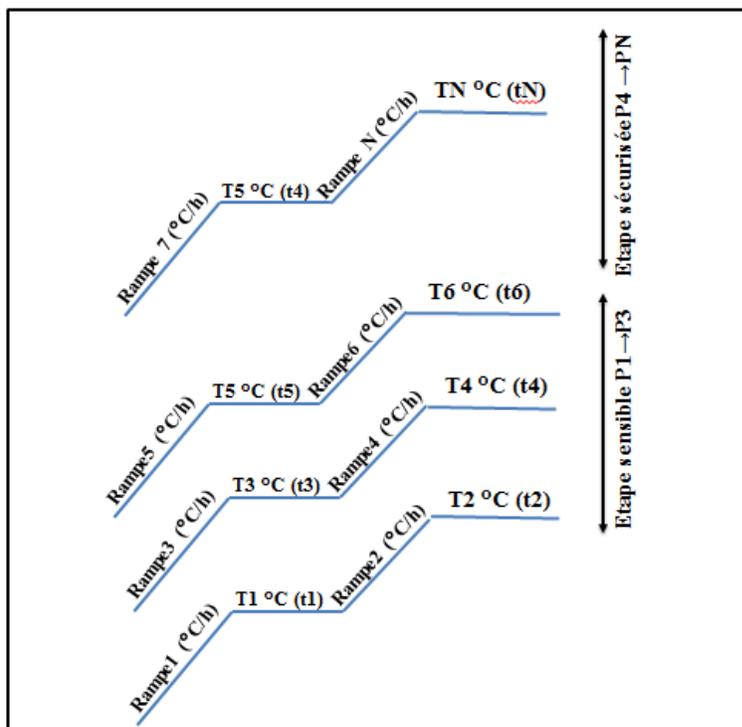


Figure II.1: Cycles de traitements thermiques appliqués pour synthétiser des pnictures à base de phosphore.

Dans la pratique, les poudres métalliques sont d'abord broyées jusqu'à une échelle de quelques μm en utilisant un mortier en acier, puis mélangées manuellement avec les morceaux de phosphore rouge. Enfin, l'ensemble est broyé en utilisant un mortier en agate. Les mélanges obtenus sont ensuite introduits dans des

tubes de silice et scellés sous une faible pression d'hélium de haute pureté (0.3 atm ; 5 N), après 5 rinçages minimum (**Figure II.2**).

La diffusion du phosphore dans un métal M est un processus complexe et lent. La réaction de diffusion comporte essentiellement deux étapes (**Figure II.1**). La première, à basse température, a pour but de laisser le phosphore rouge diffuser suffisamment dans les particules métalliques afin d'éviter de générer une pression de vapeur saturante à l'intérieur de l'ampoule suite à une transformation allotropique du phosphore rouge en phosphore blanc (toxique). Il s'agit d'une étape très sensible, au cours de laquelle on applique des paliers thermiques courts (maximum 12 h), mais très rapprochés en température (environ 20°C) depuis 280-300°C jusqu'à 500°C. Les matériaux précurseurs comportant du manganèse non combiné, une seconde raison de réaliser des recuits progressifs jusqu'à 500°C est d'éviter l'attaque de la silice par le manganèse à haute température.

La deuxième étape, destinée à homogénéiser les matériaux, est considérée comme plus sécurisée. On monte plus rapidement à des températures plus élevées, en appliquant des paliers thermiques plus espacés et plus longs, de façon à accélérer la vitesse de diffusion dans l'état solide. Les paramètres à appliquer lors des derniers cycles thermiques pour obtenir des produits monophasés (nombre de recuits et température), dépendent principalement de la nature des réactifs de départ selon la composition du matériau, mais aussi de l'avancement de la réaction.



Figure II.2: Photo d'une préparation dans un tube de silice avant les étapes de pompage et de rinçage.

II-1.2 Fusion Haute Fréquence HF

Le chauffage par induction électromagnétique est utilisé dans beaucoup d'applications industrielles, par exemple pour l'élaboration des alliages métalliques. Le principe consiste à chauffer les éléments par effet Joule, par l'intermédiaire de courants de Foucault. Une bobine inductrice parcourue par un courant alternatif est placée à l'extérieur d'un creuset en cuivre à fond hémisphérique, contenant les éléments à fondre. Cette bobine génère une induction magnétique variable dans le temps et donc des courants de Foucault à la surface du matériau (effet de peau) (**Figure II.3**). La bobine et le creuset en cuivre sectorisé sont refroidis par circulation d'eau afin d'éviter tout phénomène de surchauffe ou de dégradation. Grâce à la lévitation électromagnétique induite par les forces de Laplace, il est possible de maintenir un matériau en fusion, sans contact avec le creuset. Cette méthode est donc la plus souhaitable de point de vue rapidité, pureté des échantillons et économie d'énergie. Elle permet de mieux contrôler la fusion des métaux, et la procédure ne prend qu'environ 20 minutes par échantillon.

Au laboratoire, nous disposons d'un générateur HF de 50 kW. Les fréquences opérationnelles vont de quelques dizaines à plus de 140 kHz, en fonction du matériau à fondre, du volume du four et de la vitesse de fusion requise. La fusion de nos échantillons est réalisée sous atmosphère d'argon après avoir effectué au minimum cinq purges sous vide primaire (10^{-3} bar). Au départ, on augmente rapidement la puissance de chauffage dans le but de fondre tous les éléments, puis on réduit la puissance jusqu'à l'obtention d'une "boule" liquide en lévitation. Le matériau est maintenu quelques instants à l'état liquide pour homogénéisation, puis refroidi et refondu plusieurs fois en retournant le lingot afin d'améliorer l'homogénéité.

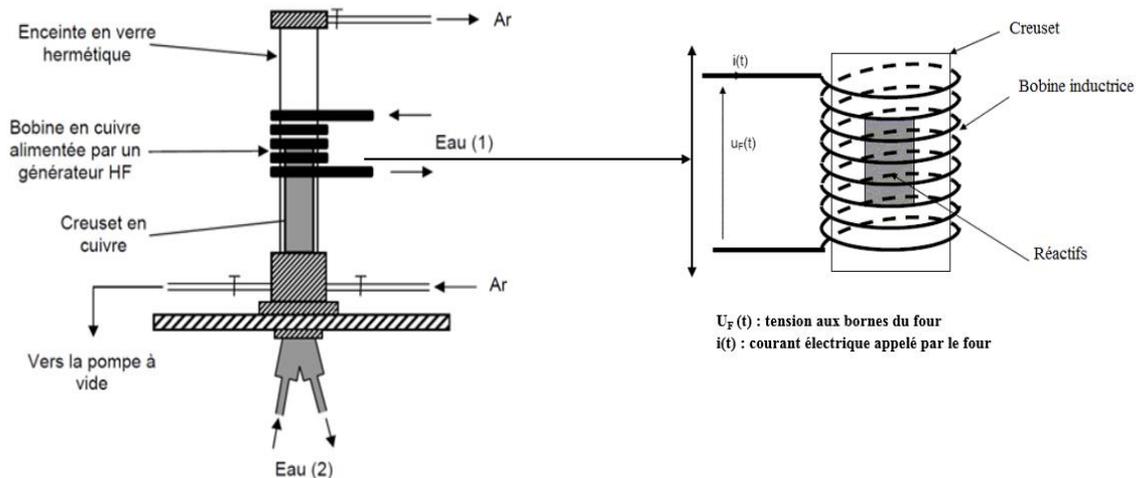


Figure II.3: Schéma de principe d'un four Haute Fréquence.

Quel que soit la méthode de synthèse utilisée pour fabriquer des alliages (DES ou FHF), des recuits ultérieurs s'avèrent indispensables à l'obtention de matériaux homogènes, même si les conditions à appliquer dépendent de l'état d'avancement de la réaction et des phases secondaires présentes à l'issue de la synthèse. Des chauffages prolongés provoquent une augmentation de l'agitation thermique et des coefficients de diffusion, permettant aux atomes de s'organiser mieux, et de trouver une structure optimale correspondante à l'équilibre thermodynamique à cette température. Les recuits ont été réalisés dans des fours électriques frontaux de la série KE-S permettant d'atteindre jusqu'à 1320°C , et équipé d'un régulateur TC 504*. Les matériaux récupérés à l'issue des recuits sont placés dans des ampoules de silice scellées sous faible pression d'argon afin d'éviter cette fois-ci les risques d'oxydation.

II-2. Caractérisation structurale

La diffraction des rayons X (DRX) sur poudre reste dans une première étape la technique la plus puissante et la plus largement répandue en science des matériaux pour étudier et caractériser l'état cristallin et l'homogénéité des matériaux. Les différentes informations structurales ainsi obtenues peuvent ensuite être confirmées par diffraction neutronique (phase nucléaire), technique qui permet également de déterminer la structure magnétique pour des températures au-dessus de la transition magnétique, information inaccessible par DRX.

II-2.1. Diffraction des rayons X sur poudres

Les RX, découverts en 1895 par le physicien W. Röntgen, constituent un rayonnement électromagnétique dont la fréquence varie de quelques keV à quelques centaines de keV. Dans les générateurs de laboratoire, les rayons X sont produits par des transitions électroniques induites dans les couches internes de l'anticathode lors de l'impact d'électrons, eux-mêmes émis par une cathode chauffée et accélérés par un champ électrique [PRI, 04].

Pour la diffusion des rayonnements par la matière, la longueur d'onde est un critère d'utilisation déterminant, puisqu'elle doit être de l'ordre de grandeur des distances réticulaires des mailles cristallines (de 0.5 à 2 Å pour les rayons X et de 0.5 à 10 Å pour les neutrons).

Les RX sont une onde électromagnétique interagissant avec le nuage électronique des atomes, permettant d'avoir accès aux cartes de densité électronique dans la maille cristallisée. Lors de la traversée de la matière, les RX subissent divers types d'interactions [PRI, 04]. Lors de la diffusion élastique, appelée aussi diffusion cohérente (diffusion de Thomson), les RX sont diffusés sous l'angle 2θ (angle entre le faisceau incident et la surface de l'échantillon) sans perte d'énergie, et conservent la longueur d'onde initiale λ_i telle que $\vec{k}_i = \vec{k}_f$ ($k_i = 2\pi/\lambda_i$). Cette diffusion des RX peut donner lieu à des phénomènes d'interférence, c'est la diffraction dite diffraction de Bragg. La diffusion inélastique ou diffusion incohérente (effet Compton) peut se faire avec perte d'énergie, et la longueur d'onde diffusée λ_f est plus grande que λ_i , $\vec{k}_i > \vec{k}_f$. Notamment en radiocristallographie, la diffusion Compton est un phénomène parasite qui augmente le bruit de fond. En revanche, le rayonnement X pourra aussi être absorbé par la fluorescence d'un des éléments atomiques de l'échantillon (absorption réelle). L'interaction des RX avec la matière est d'origine électronique. La diffusion élastique se traduit par une amplitude diffusée atomique f (appelée aussi facteur de diffusion atomique) dans la direction caractérisée par le vecteur de diffusion $|\vec{Q}| = |\vec{k}_f - \vec{k}_i| = 2 \sin\theta / \lambda \vec{n}$, où \vec{n} est le vecteur unitaire perpendiculaire au plan (hkl) d'un cristal [GRA, 12]. La condition de diffraction est donnée par la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad \text{Eq II.1}$$

où λ est la longueur d'onde, n est l'ordre de diffraction et d_{hkl} est la distance interatomique pour une famille de plan hkl, laquelle dépend des paramètres de maille et du système cristallin.

D'autre part,
$$|\vec{Q}| = |\vec{k}_f - \vec{k}_i| = 2 \sin\theta / \lambda = 1/d_{hkl} = N_{hkl}^* \quad \text{Eq II.2}$$

Indiquant que les vecteurs diffusions \vec{Q} possibles sont des vecteurs du réseau réciproque \vec{N}_{hkl}^* .

L'intensité I_{hkl} d'un pic de Bragg est donnée par la relation :

$$I_{hkl} = s J_{hkl} L_{hkl} A |F_{hkl}|^2 \quad \text{Eq II.3}$$

où F_{hkl} est le facteur de structure donné par l'expression ci-dessous :

$$F_{hkl} = \sum_j f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} e^{(-B_j \sin\theta / \lambda^2)} \quad \text{Eq II.4}$$

Dans cette expression, s est le facteur d'échelle indépendant des indices de Miller du plan hkl, J_{hkl} est la multiplicité, L_{hkl} représente le facteur de Lorentz et de polarisation, A est le facteur d'absorption, j décrit la

sommation sur l'ensemble des atomes de la maille élémentaire, f_j est le facteur de diffusion de l'atome j en position (x_j, y_j, z_j) , B_j est le facteur d'agitation isotrope de l'atome j et enfin le terme $e^{-B_j \sin^2 \theta / \lambda^2}$ est le facteur de Debye-Waller qui traduit le déplacement dynamique des atomes autour d'une position moyenne, déplacement lié à la température de l'échantillon.

II-2.2. Appareillages de diffraction X

II.2.2.1. Diffractomètres D5000T/D5000R

Deux diffractomètres Siemens sont principalement à notre disposition au laboratoire pour l'enregistrement des diagrammes DRX à température ambiante. Le D5000T est un diffractomètre en transmission équipé d'une anticathode de cuivre, qui permet d'obtenir un rayonnement quasi monochromatique de longueur d'onde $\lambda K_{\alpha}(\text{Cu}) = 1,5412 \text{ \AA}$. Le D5000R est un diffractomètre en réflexion, équipé d'une anticathode de cobalt de longueur d'onde $\lambda K_{\alpha}(\text{Co}) = 1,791 \text{ \AA}$. Cependant, le rayonnement de la source est composé des deux raies K_{α} ($K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$). Des monochromateurs (Ge(111) pour le D5000T et le graphite (002) pour le D5000R) permettent la quasi élimination de la raie $K_{\alpha 2}$, ils ne permettent ni l'élimination complète du bruit de fond, ni la séparation des raies $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ [GRA, 12].

Avec ces deux diffractomètres à géométrie θ - 2θ , le tube de rayons X est fixe (partie la plus lourde), et la rotation de l'échantillon d'un angle θ entraîne la rotation du détecteur d'un angle 2θ (Figure II.4). C'est la configuration la plus fréquente, le montage θ - θ étant plus coûteux à cause de la rotation de tube de RX. Son inconvénient réside néanmoins dans le risque d'une chute de la poudre quand θ devient trop grand notamment avec le D5000R. Un porte-échantillon tournant favorise la statistique de répartition. Les rayons diffractés sont enregistrés grâce des détecteurs de type Moxtek PF2400 pour le D5000T et Elphyse pour le D5000R, qui permettent d'éliminer l'essentiel de la fluorescence. L'enregistrement se fait "pas à pas" depuis une valeur $2\theta_i$ jusqu'à une valeur finale $2\theta_f$ avec un pas de $\Delta 2\theta$. Le D5000T présente le réel avantage de ne nécessiter qu'une très faible quantité de poudre.

Les portes-échantillons sont circulaires. La surface sur laquelle est disposée la poudre est de diamètre d'environ 1.3 cm et de profondeur de quelques dixièmes de mm. L'épaisseur de poudre exploitée est de l'ordre de quelques μm . Il faut noter que la préparation de la surface a une très grande importance expérimentale, car elle peut modifier les valeurs relatives des intensités diffractées. La comparaison des diagrammes mesurés avec des bases de données à travers des logiciels types DIFFRACT.EVA distribués par Bruker permet d'identifier les phases en présence.

II.2.2.2. Diffractomètre à température variable

Des diffractogrammes RX ont été systématiquement enregistrés à l'Université Jagiellon de Cracovie (Pologne) dans le cadre d'une collaboration étroite avec l'Université Polytechnique de Cracovie. On a utilisé un diffractomètre X'PERT PRO MPD PANalytical (PW-3710) en mode θ - θ (réflexion) à la longueur d'onde $\lambda_{\text{Cu}, K_{\alpha 1}}$ et équipé d'un monochromateur graphite et d'un détecteur de type PIXcel.

Deux systèmes développés par Anton Paar permettent de réguler la température (0.5°C) de l'échantillon pas à pas, à chaque enregistrement d'un diffractogramme. Ces auxiliaires de contrôle thermique sont le TTK pour la gamme de température allant de 90 à 300 K et le HTK pour la gamme de température allant de 300 à plus de 500 K. Durant ces opérations, la chambre de l'échantillon est remplie de gaz Ar de haute pureté. L'analyse des données est réalisée à l'aide du logiciel X'PERT Quantify qui donne également accès aux bases de données fournies par la littérature.

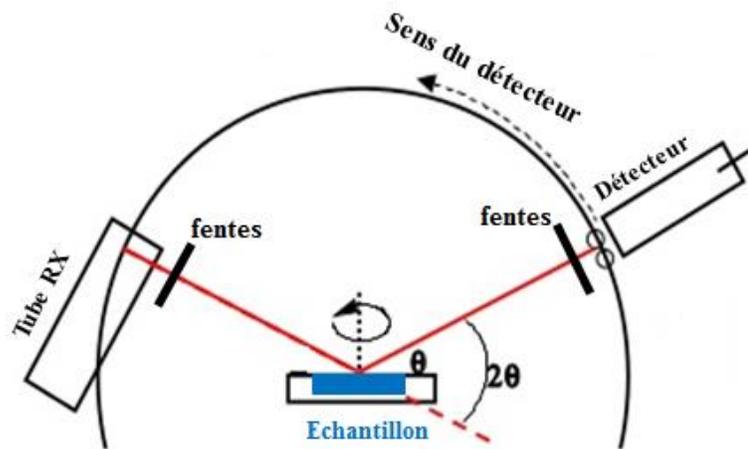


Figure II.4: Schéma de principe du diffractomètre D5000R en géométrie θ - 2θ .

II-2.3. Diffraction des neutrons sur poudre

II-2.3.1. Propriétés des neutrons

Le neutron est un des composants du noyau des atomes avec le proton. Les sources utilisées pour la production des rayonnements neutroniques dans les réacteurs nucléaires sont basées, soit sur les réactions de fission nucléaire ^{235}U dans les installations à flux constant, soit sur les réactions de spallation (Bombardement d'une cible (Ta, Pb, Hg) par des protons de haute énergie (600-1000 MeV) dans les réacteurs à flux pulsés. Les neutrons ont une masse de $1.67 \cdot 10^{-27}$ kg, et sont électriquement neutres ($q=0$). Ils n'interagissent donc pas avec le nuage électronique. Par contre, ils pénètrent profondément dans la matière (analyse en volume), et interagissent avec les neutrons du noyau des atomes, fournissant ainsi des informations relatives à la structure cristalline nucléaire, contrairement aux photons (RX) qui n'interagissent qu'avec le nuage électronique. De plus ils sont porteurs d'un spin susceptible d'interagir avec les moments magnétiques des électrons non appariés des atomes magnétiques. Ceci permet de déterminer les différents types des couplages magnétiques (structure magnétique) au sein des matériaux.

II-2.3.2. Diffraction neutronique par les poudres

Comme on l'a indiqué précédemment, le neutron est une particule mais aussi une onde qui obéit aux lois de la diffraction. Le rayonnement neutronique va interférer de façon similaires aux RX, mais avec des interactions qui lui sont propres, comme la diffusion magnétique. Le phénomène de diffusion des neutrons par la matière résulte de deux types interactions distinctes : les interactions nucléaires et les interactions magnétiques.

- Nucléaire

L'interaction "nucléaire de type dipolaire" à très courte portée entre spin du neutron et spin nucléaire est caractérisée par la longueur de diffusion noté (b_j). L'évolution des longueurs de diffusion ou de Fermi avec le numéro atomique ne suit aucune loi particulière. Les longueurs b_j sont constantes en fonction de $|\vec{Q}|$ (elles ne dépendent pas de l'angle de diffusion θ), et peuvent être positives ou négatives. Elles sont différentes d'un

isotope à l'autre. Les neutrons permettent ainsi de « voir » certains atomes légers peu visibles par DRX tels que H, D, C, N ainsi que de bien différencier des atomes de numéros atomiques voisins tels que les métaux de transition 3d, grâce à de larges différences entre les longueurs de Fermi (Figure II.5).

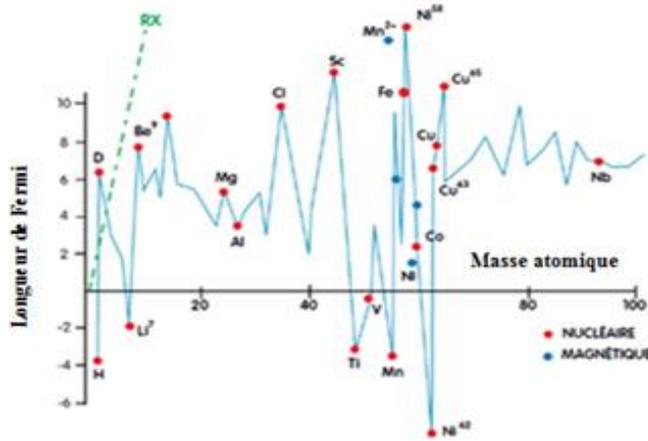


Figure II.5: Evolution des longueurs de Fermi en fonction de la masse atomique

- Magnétique

D'autre part, les neutrons portent un spin $s = 1/2$, et sont donc sensibles au magnétisme provenant des électrons non appariés de l'atome diffuseur via une autre interaction également de type dipolaire. Le facteur de diffusion magnétique résultant de cette interaction magnétique varie de manière similaire à celui des rayons X, en diminuant quand Q augmente.

Les neutrons "voient" ainsi deux réseaux de diffraction dans le cas d'un matériau magnétique. Si les mailles cristalline et magnétique sont différentes, les maxima de diffraction peuvent apparaître pour des angles d'incidence différents. Par contre, si les cellules élémentaires cristalline et magnétique sont identiques, les deux séries de pics de Bragg se superposent ($\theta_N = \theta_M$), ce qui est le cas avec des matériaux ferromagnétiques simples.

Les facteurs de structures nucléaire et magnétique s'écrivent de façon indépendante :

$$F_{(hkl)N} = \sum_j b_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} e^{(-B_j \sin\theta/\lambda^2)} \quad \text{Eq II.5}$$

$$F_{(hkl)M} = \sum_j (c_{hkl})_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} e^{(-B_j \sin\theta/\lambda^2)} \quad \text{Eq II.6}$$

$$(c_{hkl})_j = \eta \vec{M}_{j\perp} A(\vec{Q}) \quad \text{Eq II.7}$$

où b_j est la longueur de Fermi de l'atome j , $(c_{hkl})_j$ la longueur de diffusion magnétique, $\vec{M}_{j\perp}$ la projection du moment magnétique sur le plan perpendiculaire au vecteur de diffusion \vec{Q} , η l'amplitude de diffusion à $Q=0$, et $A(\vec{Q})$ la transformée de Fourier de la répartition spatiale de la densité électronique magnétique.

II-2.4. Appareillage : Diffractomètre D1B

Les expériences de diffraction neutronique ont été réalisées à l'Institut Laue Langevin à Grenoble (ILL), avec l'appui de Vivian NASSIF. Nous avons utilisé le diffractomètre deux axes à haut flux D1B bien adapté à

l'étude de la structure magnétique de matériaux polycristallins. Depuis 1998, cet instrument est exploité conjointement par le CNRS et le CSIC (Conseil Supérieur de recherche Scientifique, Espagne) sous forme d'un CRG (Collaborative Research Group).

L'instrument D1B (**Figure II.6**) est équipé d'un multi-détecteur circulaire de type $^2\text{He}/\text{Xe}$ composé de 1280 cellules de détection espacées de 0.1 degrés (forme dite "banane"), et couvrant un domaine angulaire de 128° en 2θ . L'ensemble du multi-détecteur peut être déplacé, ce qui permet de couvrir une plage angulaire de 2° à 150° . Plusieurs types d'environnements sont disponibles en fonction des besoins de l'utilisateur (cryostat à hélium [1,5-300 K], four [20-927°C], 4-Cercles texture, électro-aimant...). La longueur d'onde utilisée, 1.28 Å, est sélectionnée par un monochromateur de Ge utilisant la réflexion (311) et délivrant un flux de neutrons de $0,4 \cdot 10^6$ neutrons/cm²/seconde. Avant de commencer les mesures, un calibrage de la longueur d'onde a été réalisé avec deux échantillons de référence : le silicium et le $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14.5}$. Une faible contribution du vanadium est observée sur les diffractogrammes. Elle est due à la queue de cryostat et au porte-échantillon.

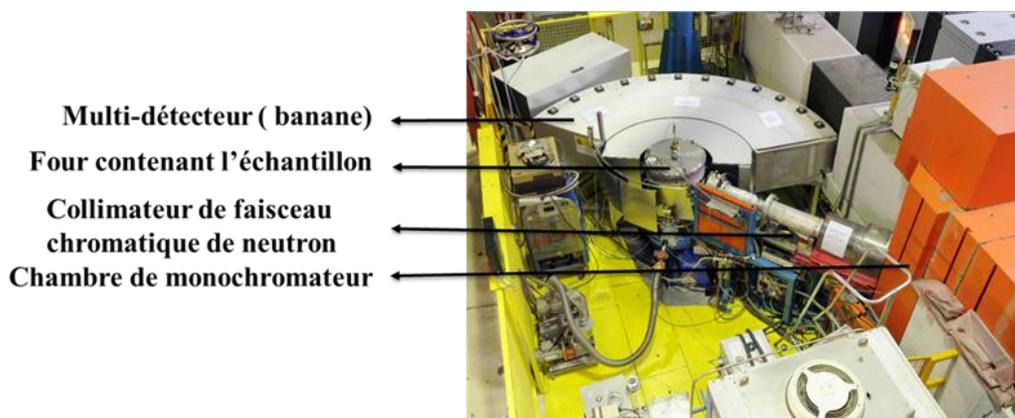


Figure II.6 : Diffractomètre type 2 axes D1B à l'Institut Laue Langevin à Grenoble.

II-2.5. Simulation d'un diffractogramme de poudre

Les diffractogrammes de rayons X (ou de neutrons) sur poudre fournissent la valeur de l'intensité pour chaque angle 2θ . Les raies de diffraction apparaissent au-dessus d'un fond continu et sont caractérisées par trois types des paramètres : position, intensité et forme. L'analyse du diffractogramme est réalisée l'aide de différents outils informatiques, en particulier les logiciels EVA, APCM et FULLPROF [ROD, 90]. La première étape consiste à rechercher sur le diffractogramme la présence des différentes phases avec le logiciel EVA qui permet de positionner les pics de composés connus présents dans la base de données. Ensuite on détermine pour chaque phase les paramètres de maille ainsi que les positions des atomes. Deux méthodes ont été utilisées successivement :

- APCM (Affinement de Profil avec Contraintes de Maille) : les intensités sont affinées librement pour correspondre le plus possible au diagramme expérimental (Méthode de Le-Bail).
- Rietveld : les intensités sont calculées à partir d'un modèle structural dont les paramètres sont affinés (Méthode de Rietveld).

La plupart du temps il est préférable de procéder à un affinement Le-Bail avant l'affinement Rietveld. Dans les deux méthodes, des affinements par moindres carrés sont effectués jusqu'à ce que la meilleure concordance soit obtenue entre le diffractogramme observé et le diffractogramme calculé. La quantité minimisée dans la méthode des moindres carrés est donnée par le résidu :

$$S = \sum_{i=1}^n w_i \{y_i - y_{ci}(\beta)\}^2 \quad \text{Eq II. 8}$$

où $W_i = 1/y_i$ est le poids affecté à l'intensité au point i (i variant de 1 à n et correspondant à la valeur $(2\theta)_i$), y_i l'intensité observée au point i , y_{ci} l'intensité calculée au point i et β un vecteur contenant les paramètres à affiner.

- Méthode de Le-Bail

Dans l'algorithme de Le-Bail [BAI, 05], les paramètres de profil sont affinés, mais les intensités intégrées sont considérées comme des variables directes de l'affinement. C'est-à-dire que la méthode ne fait pas intervenir les facteurs de structure dans le calcul de l'intensité. Les variables affinées sont les variables de positions et de forme des raies uniquement. Des valeurs sont automatiquement attribuées aux réflexions $I_K(0)$, puis recalculées à chaque cycle par la méthode des moindres carrés jusqu'à atteindre le critère de convergence selon l'expression ci-dessous :

$$I_{hkl}(n+1) = \sum_K I_{hkl}(n) \Omega_{ihkl} \frac{y_i(n+1) - y_{bi}(n)}{y_{ci}(n) - y_{bi}(n)} \quad \text{Eq II. 9}$$

où $I_{hkl}(n+1)$ est la nouvelle valeur d'intensité déduite de la précédente $I_{hkl}(n)$, Ω_{ihkl} est la valeur de la fonction du profil du pic à la position $2\theta_i$ et y_i , y_{ci} et y_{bi} les intensités observées, calculées et du fond continue au point i du diffractogramme respectivement.

Cette approche sans hypothèse structurale apporte diverses informations sur le profil global des diffractogrammes et en particulier la vérification du groupe d'espace utilisé (symétrie, règles d'existence). Elle permet d'obtenir une première optimisation des positions (paramètres de maille), des formes des raies ainsi l'estimation des valeurs minimales des facteurs d'accord R_p et R_{wp} (II-2. 3.1). Les valeurs initiales des coefficients U, V, W sont déterminées à partir de la variation de la largeur à mi-hauteur H_{hkl} (ou FWHM - Full Width at Half Maximum) en fonction de θ , exprimée par le polynôme de Caglioti [CAG, 58]: $H_{hkl}^2 = U \cdot \tan\theta + V \cdot \tan\theta + W$, où U, V, W sont des paramètres ajustables.

La fonction analytique la plus adaptée pour rendre compte de la forme des pics de diffraction des RX (ou des neutrons) est la fonction pseudo-Voigt [THO, 87], qui est définie comme une combinaison linéaire simple d'une fonction Gaussienne et d'une fonction Lorentzienne, avec un facteur de pondération η ($0 \leq \eta \leq 1$). Elle s'écrit sous la forme :

$$\Omega(2\theta) = \eta L(2\theta, H_L) + (1 - \eta) G(2\theta, H_G) \quad \text{Eq II.10}$$

où G et L sont les composantes Gaussienne et Lorentzienne, et H_G et H_L les largeurs à mi-hauteur. Ces deux largeurs varient différemment avec l'angle de diffraction suivant deux équations :

$$H_G = (U \tan^2\theta + V \tan\theta + P / \cos^2\theta)^{1/2} \quad \text{et} \quad H_L = X / \tan\theta + Y / \cos\theta$$

où U, V, W sont des coefficients dépendant des caractéristiques instrumentales (source, fentes, collimateurs, position du porte échantillon...) et P, X, Y des coefficients décrivant la contribution de l'échantillon à l'élargissement des raies de diffraction.

- Méthode de Rietveld

La méthode de Rietveld est la méthode d'analyse la plus utilisée en diffractométrie de rayons X et de neutrons sur poudre [RIE, 96]. Elle consiste à affiner la structure cristalline (et/ou magnétique) en minimisant la différence au carré pondérée entre les diagrammes observés et calculés en fonction d'un vecteur contenant les paramètres à affiner β (Equation II.8). Les variables affinées lors de l'ajustement sont celles qui déterminent la position, la forme et l'intensité des raies via les paramètres structuraux et atomiques (coordonnées réduites et paramètres de déplacements), l'intensité des raies I_{hkl} étant cette fois-ci calculée à partir des facteurs de structure (Equations II.5 et II.6). Les valeurs observées y_i sont comparées aux valeurs y_{ci} calculées selon la formule :

$$y_{ci} = y_{bi} + \sum_{\Phi=1}^N S_{\Phi} + \sum_K |F_{hkl}|^2 L_{\Phi} P_{\Phi}(hkl) j_{\Phi}(hkl) P_{\Phi}(hkl) A \Omega_{i\Phi}(hkl) \quad \text{Eq II. 11}$$

où y_{bi} est l'intensité du fond continu au point i , K représente les indices de Miller hkl , Φ est relatif au numéro de phase dans le matériau, S un facteur d'échelle, j la multiplié de la réflexion hkl , $L_{(hkl)}$ le facteur de Lorentz (polarisation), $P_{(hkl)}$ la fonction décrivant la correction d'orientation préférentielle, A le terme de correction d'absorption, F le facteur de structure et $\Omega_{i(hkl)}$ la fonction de profil de la réflexion hkl calculée au point i .

L'algorithme de Rietveld permet d'analyser d'une manière très efficace les diffractogrammes lorsque la structure cristalline des matériaux est connue approximativement après l'exploitation de la méthode de Le-Bail. L'accord entre diffractogrammes observé et calculé est estimé à l'aide de plusieurs facteurs de convergence. Les facteurs R_p et R_{wp} sont relatifs au profil de raies, les facteurs R_B (Bragg), R_M (magnétique), R_F et l'indice χ^2 se rapportent aux structures cristalline et magnétique. Ils s'expriment selon les relations suivantes :

$$R_p = \frac{\sum_i |y_i - y_{ci}|}{\sum_i y_i} \quad \text{et} \quad R_{wp} = \left[\frac{\sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum_i w_i y_i^2} \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$R_{B/M} = \frac{\sum_K |I_{Ki} - I_{Kci}|}{\sum_K I_{Ki}} \quad \text{et} \quad R_F = \frac{\sum_K |F_{Ki} - F_{Kci}|}{\sum_K F_{Ki}}$$

$$\chi^2 = \frac{S}{(N - P + C)} \quad \text{Eq II. 12}$$

où K_i est le numéro de la réflexion hkl considérée, I_i et I_{ci} indiquent respectivement les intensités observées et calculées de la raie K_i et F_{ci} et F_i sont les facteurs de structure calculés et observés de la raie K . N , P et C sont respectivement le nombre total de points du diffractogramme, le nombre de paramètres affinés et le nombre de contraintes entre les paramètres.

En pratique, aucun de ces indicateurs pris individuellement n'est suffisant, tous doivent être pris en considération pour évaluer la qualité d'un affinement. Un affinement qui se déroule correctement sans divergence doit se traduire par une diminution régulière de la fonction de coût S (Equation II.12). Par conte R_B

et R_M sont considérés comme les indicateurs les plus sensibles aux paramètres structuraux et magnétiques[GRA, 12]. Le dernier paramètre χ^2 correspond à un test statistique, il devrait tendre vers l'unité à la convergence.

II-3. Microscopie Electronique à Balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie utilisant les diverses interactions électrons-matière. En bombardant l'échantillon avec un faisceau électronique monochromatique accéléré, de nombreuses interactions sont générées. Ces interactions sont à l'origine d'émissions électroniques (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés) et lumineuses (rayons X). Ces phénomènes produisent des signaux qui sont réceptionnés par des détecteurs placés dans la chambre (**Figure II.7**), les électrons secondaires détectés (issus des interactions inélastiques entre les électrons incidents et les atomes de la matière) sont de faible énergie (environ 50eV) et permettent d'obtenir des renseignements sur la topographie de l'échantillon. En revanche, ils donnent peu d'information sur le contraste de phase. Les électrons rétrodiffusés récupérés ont une énergie relativement élevée (interaction élastique). Ils donnent une visualisation du contraste de composition chimique de l'échantillon, car le signal détecté est proportionnel au numéro atomique Z des éléments. Ainsi les différents niveaux de gris des images sont caractéristiques des Z moyens des différentes phases observées (plus le $\langle Z \rangle$ est important plus la phase apparaît claire et brillante). De plus, les rayons X émis par les atomes de la matière ont une énergie caractéristique de la nature de ces atomes, ce qui permet une analyse de la composition chimique de l'échantillon, les rayons X produits correspondant à la désexcitation spécifique d'un atome spécifique.

On a utilisé le microscope électronique à balayage ZEISS-Ultra+ de type JEOL JSM-840A, de l'Institut Néel, pour réaliser les images et déterminer la distribution des phases présentes en surface, en fonction de la teneur des différents éléments. Les analyses sont faites sous vide primaire sur des échantillons massifs (poudre pastillée) polis afin d'obtenir une surface plane et sans rayure.

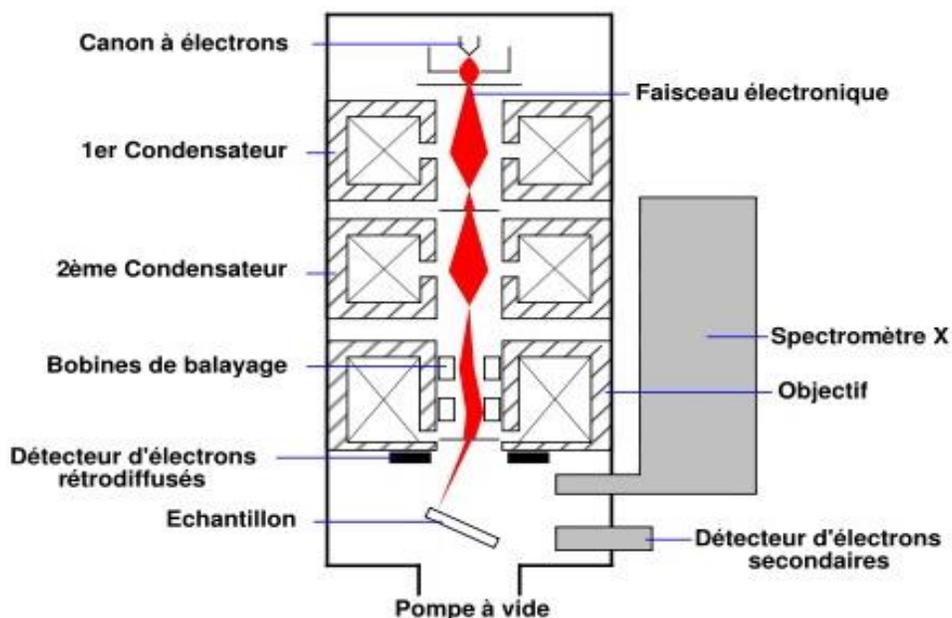


Figure II.7: Schéma de principe du Microscope Electronique à Balayage (MEB).

II-4. Caractérisation des propriétés magnétiques

II-4.1. Interactions magnétiques dans la matière

L'outil nécessaire à l'étude du magnétisme dans les matériaux est le dipôle magnétique $\vec{\mu}$. Les atomes présentant un moment magnétique sont ceux qui possèdent une couche électronique incomplète. Ainsi, les électrons de la couche 3d des métaux de transition ou les électrons des couches 4f et 5f des métaux de terre rare, participent au magnétisme. Dans le cas des métaux de transition, les électrons sont sensiblement délocalisés (la couche 3d constitue la couche externe) et le moment magnétique est rarement le même que celui de l'atome isolé car les électrons de conduction se déplacent dans tout le matériau.

La théorie atomique du magnétisme indique que le moment magnétique provient de deux sources. La contribution orbitale $\vec{\mu}_L$ est due à la rotation des électrons autour du noyau atomique tandis que celle de spin $\vec{\mu}_S$ est due à la rotation des électrons sur eux même. D'après la mécanique quantique, le moment magnétique total est la somme des moments magnétiques orbital et de spin et s'écrit:

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S = \mu_B \vec{L} + \mu_B \vec{S} \quad \text{où } \mu_B \text{ est le magnéton de Bohr}$$

Le magnétisme macroscopique des solides résulte de 3 contributions [TRE/LAC, 99]:

1- La contribution des moments de spins couplés entre eux par des interactions d'échange E_e d'origine électrostatique et de courte portée. Lorsque l'énergie d'échange est supérieure à l'activation thermique, on observe un ordre ferromagnétique (moments des spins parallèles entre eux) si $E_e > 0$ et soit un ordre antiferromagnétique (moments antiparallèles) soit un ordre ferrimagnétique (deux types de moments différents couplés antiparallèlement sur deux sous réseaux distincts) si $E_e < 0$.

2- La contribution des moments orbitaux couplés au réseau cristallin par l'intermédiaire d'un champ cristallin E_{crist} induit par les charges ioniques de l'environnement et qui est à l'origine de l'anisotropie magnétocristalline E_K .

3- La contribution du couplage spin-orbite, qui est une interaction agissant entre les moments de spins atomiques \vec{S} et les moments atomiques orbitaux \vec{L} . L'origine de ce couplage est due au mouvement du noyau qui crée un champ magnétique qui interagit avec le moment magnétique de spin, couplés par $E_{L,S} = -\lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$, où le paramètre λ est négatif dans le cas d'une couche orbitale moins qu'à moitié remplie et positif dans le cas contraire.

L'ensemble de ces interactions tend à donner aux moments atomiques magnétiques des directions fixes les unes par rapport aux autres et à créer ainsi un ordre magnétique à longue distance au sein des matériaux (Figure II.8)

L'ensemble de ces couplages magnétiques intra-atomiques comme interatomiques sont sensiblement dépendant de la température qui agit sur les corrélations électroniques. Pour ce qui est des corrélations magnétiques interatomiques, qui nous interpellent ici sous le terme de "force d'échange" ou "d'intégrale d'échange", le couplage magnétique (ordre à grande distance) d'un moment magnétique atomique au reste du réseau supposé être magnétiquement ordonné, dépend de la température.

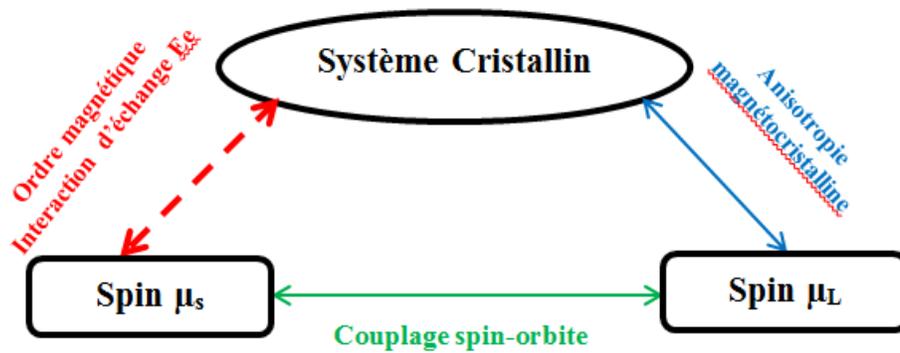


Figure II.8: Principales contributions du magnétisme dans la matière condensée.

C'est cette approche qui a donné l'idée à P. Weiss de considérer un champ moléculaire (résultant de la polarisation magnétique des atomes du cristal) appliqué au moment magnétique considéré, donc une interaction de type Zeeman (**Equation II.13**), où la probabilité d'occupation d'un état d'énergie donné E_M est régie par la contribution statistique de Boltzmann. L'aimantation par maille peut alors être ramenée à une expression dense impliquant la loi de Langevin ou mieux celle de Brillouin (**Equation II.14**).

$$E = \mu_{at} H_{mol} \quad \text{Eq II.13}$$

$$\mu = g \mu_B J B_J(x) \quad \text{Eq II.14}$$

où $B_J(x) = [(2J + 1)/2J] \text{Coth} [(2J + 1)/2J] - \left(\frac{1}{J}\right) \text{Coth}\left(\frac{x}{2J}\right)$

et $x = gJ\mu_B H_M / K_B T$

A noter que la théorie de champ moléculaire selon P. Weiss n'est plus rigoureuse en principe pour le magnétisme des métaux de transition (moments itinérants plutôt que localisés). Elle n'est plus rigoureuse non plus près de la température de transition, car il faut tenir compte des fluctuations de spins locales. Cependant elle est « gaillardement » appliquée par la communauté des physiciens travaillant dans le domaine des magnétocaloriques, notamment pour déterminer la variation d'entropie magnétique via la relation de Maxwell, en particulier lorsqu'il s'agit de transitions du second ordre (et sans effet magnéto-volumique). Cette relation, simple à mettre en application, est également utilisée dans le cas de transitions du 1^{er} ordre (voir ci-après) où cependant les conditions d'intégration des paramètres d'aimantation dépendant de la température et du champ sont à définir avec soin.

II-4.2. Types de transitions magnétiques

L'un des paramètres essentiel dans l'étude des matériaux magnétocaloriques est l'ordre de la transition magnétique, dont l'impact sur les propriétés physiques est très significatif, notamment sur l'entropie au sens magnétocalorique, l'hystérésis thermique et magnétique, la chaleur spécifique, etc ... On distingue transitions de 1^{er} et de 2^{ème} ordre (TPO et TSO). Une transition de phase est définie comme une transformation provoquée par la variation d'un paramètre intensif (température, champ magnétique, pression,...). Le potentiel thermodynamique spécifique G (**Equation I.1**) est utilisé pour classifier les transitions où les paramètres T et H sont des variables indépendantes. En fait, pour les TPO la fonction G possède un point d'inflexion à la transition et toutes les dérivées premières et secondes ($S = -\delta G / \delta T$, $C_p = (-\delta S / \delta T) T$ et $M = -\delta G / \delta p$) sont

discontinues. Par contre pour les TSO, la fonction G demeure continue, les dérivées premières sont également continues (absence chaleur latente associée) et seules les dérivées secondes sont discontinues à la transition.

Le type de transition conditionne la méthode employée ultérieurement pour déterminer la variation d'entropie magnétique et la température adiabatique. Pour des matériaux avec une TSO, on applique généralement la méthode de Maxwell, qui découle de la théorie du champ moléculaire (**Equation I.9**). Les matériaux caractérisés par ce type de transition amènent des résultats qui en principe concordent entre eux, quelle que soit la méthode de mesures utilisées (directe ou indirecte). Leur caractérisation ne pose pas de problème a priori. Cela a été confirmé avec le Gd (magnétisme 4f localisé). Par contre, la caractérisation des matériaux à TPO est plus délicate. On démontre que la transition s'accompagne systématiquement d'une chaleur latente de transformation de phases ($L = T/\Delta S$) du fait de la discontinuité d'entropie à la transition. La présence de phénomènes d'irréversibilité, en particulier de l'aimantation en fonction de T ou H conduit à une hystérésis thermique ou magnétique qui peut être importante [**OU,13**] [**CAM, 07**]. Un comportement métamagnétique de l'aimantation est fréquemment rencontré avec les transitions TPO [**PEC,97a**] [**PEC,97b**]. Dans ce cas, la méthode de Clausius-Clapeyron permet de mesurer l'EMC autour de la TPO de façon univoque [**GSC, 05**] [**GUI, 2011**]. La relation de Clausius-Clapeyron (C-C) décrit la coexistence de deux phases en équilibre à la température de transition pour toutes les variables indépendantes. On écrit que les différentielles de l'énergie libre de Gibbs de chacune des deux phases sont égales à l'équilibre ($dG_1 = dG_2$). Ainsi, la forme finale de l'**équation I.4** conduit à la **relation II.15**:

$$S_2 - S_1 = -(M_2 - M_1) \frac{dB}{dT} + (V_2 - V_1) \frac{dB}{dT} \rightarrow \Delta S_{tr} = -\Delta M \frac{dB}{dT} + \Delta V \frac{dB}{dT} \quad \text{Eq II.15}$$

La relation **II.15** montre que la variation d'entropie à la transition se compose de deux contributions : la contribution magnétique ΔS_m (EMC) et celle de réseau ΔS_R . Néanmoins, les difficultés engendrées par l'application de la relation de Clausius-Clapeyron ont orienté les chercheurs vers l'usage du formalisme de Maxwell lorsque les TPO - dites non idéales - s'étalent en température. La fiabilité de la méthode de Maxwell lors d'une TPO (F→P) présentant une faible hystérésis a été étudiée par divers auteurs [**Balli, Burriel, Guillou**]. Ici nous citons l'exemple d'un manganite $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ dont le magnétisme est typiquement localisé (**Figure II.9**). Les valeurs obtenues par C-C sont plus faibles du fait que celles obtenues par MR, du fait que cette méthode prend en compte la différence d'aire entre les deux isothermes $M_T(B)$, tandis que C-C ne considère que la portion d'aire située au voisinage de la transition TPO. Ainsi, la relation de C-C ne tient compte que de l'évolution de l'aimantation autour de transition alors que la relation de Maxwell prend en considération toute la gamme de champ, ce qui dans le cas de phénomènes avec hystérésis conduit à surévaluer la variation d'entropie (le terme colossal a été employé à tort).

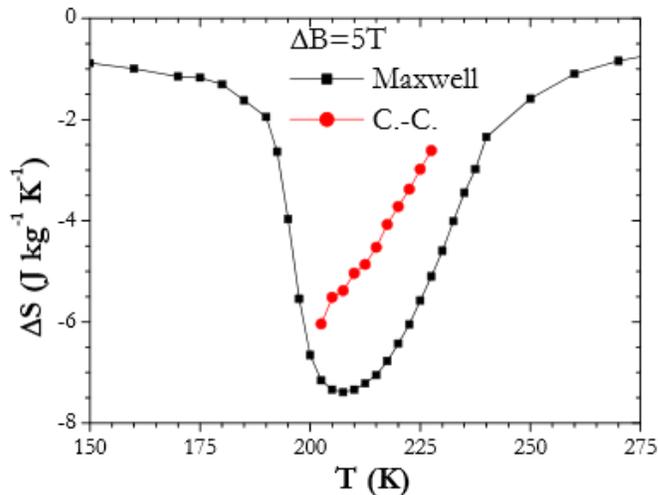


Figure II.9: Comparaison des valeurs calculées à partir des relations de C-C et MR pour le manganite $Pr_{0.6}Ca_{0.3}Sr_{0.1}MnO_3$ (TPO) [GUI, 11].

Des exemples de traitements de type MR et CC appliqués aux composés à TPO tels $Mn_{1-x}Fe_xAs$ [BAL, 09], $MnRhAs$ [BAL, 14], $HoCo_2$ [BAL, 08], et Mn_3GaC [TOH, 03] montrent qu'en considérant des domaines d'intégration adaptés, les deux traitements conduisent à des résultats très similaires. Il faut en outre appliquer la correction de champ démagnétisant [TRE, 99] à l'aimantation isotherme pour déduire des profils de variation d'entropie magnétique identiques en appliquant MR et CC.

II-4.3. Appareillage : magnétomètres à extraction

L'étude du comportement magnétique des matériaux en fonction de la température et du champ magnétique extérieur a été réalisée à l'aide de deux magnétomètres à extraction du pôle magnétométrie de l'Institut NÉEL. La mesure d'aimantation consiste à déplacer verticalement l'échantillon entre les centres de deux bobines de détections montées en série-opposition (Figure II.10) et à mesurer et intégrer la tension induite par la variation de flux magnétique dans les bobines, à l'aide d'un voltmètre intégrateur. L'échantillon est déplacé à l'aide d'un vérin électropneumatique, chaque mesure de variation de flux forme un point de la courbe d'extraction. Cette courbe est lissée pour obtenir la valeur de l'aimantation de l'échantillon.

Au plan pratique, les deux magnétomètres fonctionnent suivant le même principe. Par contre, ils possèdent des caractéristiques instrumentales distinctes. L'appareil BS2 est dédié aux basses températures. Il est équipé d'un anticryostat refroidi à l'hélium liquide permettant de descendre de 320 à 1.5 K et d'une bobine supraconductrice permettant de générer un champ maximal de 11 T. Les porte-échantillons sont en polyméthacrylate de méthyle. Son volume utile est un cylindre de 6.5 mm de diamètre et de 6 mm de hauteur. La résolution de BS2 est de 10^{-4} uem (10^{-7} Am²). L'appareil BS1 est dédié aux mesures à haute température. Il est équipé d'un four couvrant la gamme de température 200-850 K et d'une bobine supraconductrice permettant d'atteindre un champ magnétique de 7 T. Les dimensions du porte-échantillon en cuivre sont celles d'un cylindre de 4.5 mm de diamètre et de 5 mm de hauteur. La résolution de BS1 suivant l'axe z est de 10^{-4} uem et suivant les axes x et y de $5 \cdot 10^{-4}$ uem.

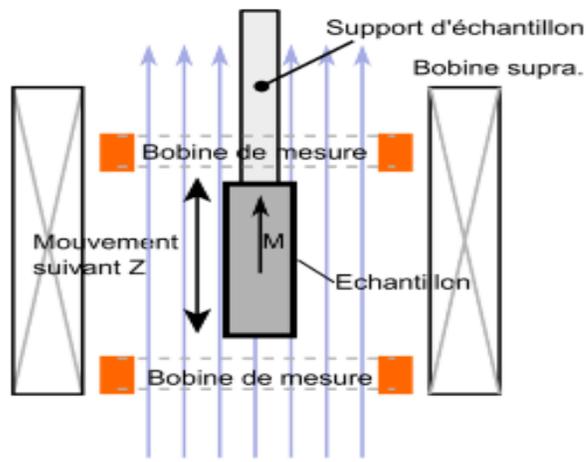


Figure II.10: Schéma de principe des magnétomètres à extraction BS1 et BS2 [ALM, 14].

II-4.4. Dispositif de mesure directe de l'EMC

Les mesures directes de l'EMC ou mesure de température adiabatique ΔT_{ad} ont été effectuées sur un dispositif spécifique développé en 2008 par le pôle caractérisation de l'Institut Néel (**Figure II.11**), et financé par le CNRS et Cooltech Applications. Afin d'en valider le bon fonctionnement, les premières mesures sur cet instrument ont été effectuées dans le cadre de la thèse de M. Rosca [ROS, 10], sur deux échantillons de mêmes dimensions ($2 \times 2 \times 1 \text{ mm}^3$), soit Gd commercial et $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$.

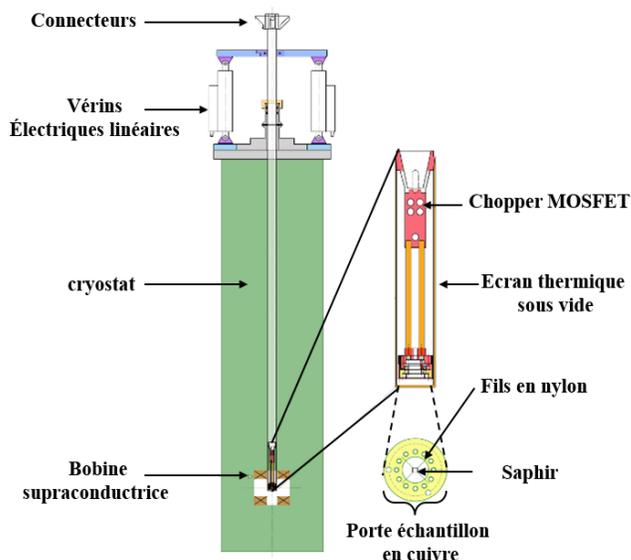


Figure II.11: Schéma du dispositif expérimental de mesures d'EMC directes.

On place un thermomètre en contact direct avec l'échantillon auquel on fait subir une variation du champ magnétique statique produit par une bobine supraconductrice 0-7 T. Cette méthode est très délicate à mettre en œuvre, notamment pour respecter l'adiabaticité de la mesure. ΔT_{ad} mesurée est définie comme la différence entre la température finale $T_f(H_f \neq 0)$ de l'échantillon introduit dans un champ magnétique final, et la

température initiale T_i sous champ initial $H_i = 0$. L'échantillon est collé au porte échantillon (anneau de cuivre) avec un mélange de résine et d'alumine Al_2O_3 via deux fils de nylon très fins croisés (faible conductivité thermique). L'ensemble est attaché au bout d'une canne protégée par un écran thermique placé sous vide primaire, et qui se déplace verticalement (et selon le champ magnétique appliqué) à l'aide de deux vérins électrique linéaires. L'appareil est automatisé et piloté par un système informatique avec un logiciel LabVIEW.

Afin d'assurer de bons résultats, il faut d'abord soustraire la contribution du support de l'échantillon (plaque de saphir équipée d'une puce résistive et du thermocouple différentiel type E), qui possède une capacité calorifique non négligeable. L'échantillon placé dans un champ magnétique lors de la mesure voit sa température augmenter d'une quantité ΔT , puis relaxer thermiquement jusqu'à la température initiale. La désaimantation adiabatique entraîne une diminution de température suivie d'un retour progressif jusqu'à température initiale (**Figure II.12**).

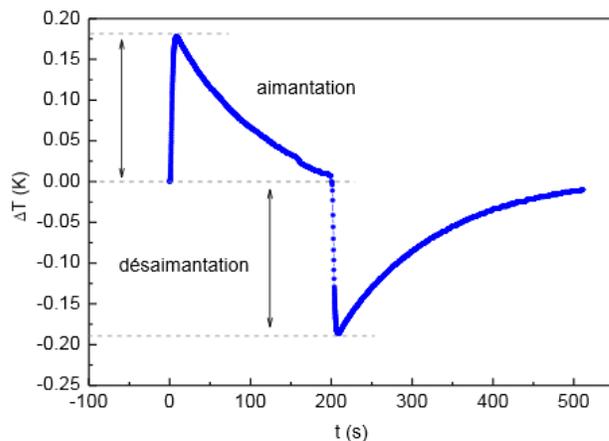


Figure II.12 : Mesure directe d'EMC pendant les processus d'aimantation et de désaimantation [ROS, 10].

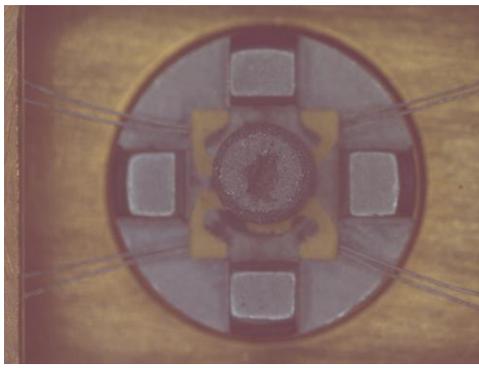
II-5. Dispositif expérimental PPMS pour la mesure de C_p

Le PPMS (Physical Properties Measurement System) est un système développé par Quantum Design. Il comporte un cryostat équipé d'une bobine supraconductrice (0-9T) et couplé à un système de mesures automatisées. Pour les mesures standards, il est possible d'atteindre 1.8K par pompage sur le bain d'hélium. L'utilisation d'une canne à He^3 permet d'aller jusqu'à 340mK. Le module de contrôle permet de stabiliser la température, de changer le champ magnétique et de faire les mesures requises dictées par l'ordinateur. Le gros avantage de ce système réside dans sa versatilité, qui permet à l'utilisateur d'effectuer alternativement des mesures de transport électrique, de transport thermique, de chaleur spécifique, de susceptibilité magnétique ou encore de constante diélectrique grâce à des porte-échantillons spécifiques.

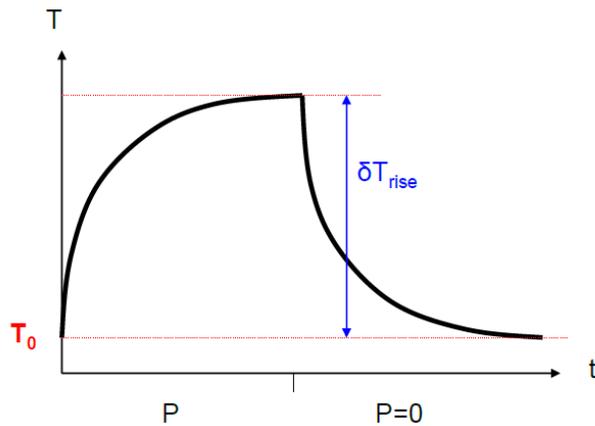
Le porte-échantillon (ou « puck ») utilisé pour mesurer la chaleur spécifique C_p est en laiton (**Figure II.13a**). Il comporte au centre une plateforme en alumine très fine d'environ 9 mm^2 de surface reliée par 8 fils (deux fils de chaque côté). Ce puck contient trois éléments de thermométrie : un thermomètre, un chauffage sur la plateforme et un thermomètre sur le corps de puck. Lors d'une première mesure, ou de l'utilisation d'un nouveau puck, quatre calibrations sont nécessaires. La calibration du puck à vide est réalisée sans champ puis éventuellement sous champ (selon la gamme de température à laquelle on souhaite faire les mesures). On procède ensuite à la calibration d'addenda (graisse + plateforme) avec et sans champ magnétique. Néanmoins,

il est préférable de refaire systématiquement une calibration d'addenda pour chaque échantillon puisque la quantité de graisse utilisée pour isoler la contribution C_p de l'échantillon est variable d'une préparation à l'autre.

Les mesures de chaleur spécifique à pression constante sous vide secondaire $<10^{-4}$ Torr et sous champ magnétique sont généralement très délicates, notamment pour les matériaux ferromagnétiques. Le fait d'appliquer un champ magnétique même faible peut déplacer l'échantillon par rapport à sa position initiale et parfois même le décoller complètement de l'addendum (saphir) et ainsi détériorer le porte-échantillon. Le principe de mesure de la chaleur spécifique est basé sur la technique de relaxation d'un dispositif semi-adiabatique dont on contrôle la fuite thermique. Cette méthode consiste, pour chaque point de mesure, à stabiliser la température à une valeur T_0 puis à envoyer un pulse de chaleur P à l'aide d'une résistance située sur la plateforme pour atteindre la température $T_0 + \delta T_{\text{rise}}$ (δT_{rise} représente environ 1% de T_0). On enregistre ensuite la relaxation induite par une fuite thermique calibrée K (**Figure II.13b**).



(a)



(b)

Figure II.13: (a) Puck PPMS et (b) Représentation schématique de la méthode de relaxation.

Lors du refroidissement, le profil temporel de la température est gouverné par la C_p de l'échantillon, par la valeur de K_w , par la fuite thermique résultant des fils qui relient la plateforme au corps du puck, ainsi que par la conduction thermique de la couche de graisse notée K_g . Le bilan thermique sur dT est donné par l'expression :

$$dQ = C \cdot dT = (\text{puissance apportée} - \text{puissance évacuée}) \cdot dt$$

$$C \cdot \frac{dT}{dt} = P - K(T - T_0) \text{ avec } P = 0 \quad \text{Eq II.16}$$

$$\ln(T - T_0) = -\left(\frac{K}{C}\right)t + \text{Cst} \rightarrow T = T_0 + \delta T_{\text{rise}} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad \text{Eq II.17}$$

avec $\tau = C / K$, notamment en régime permanent ($t = 0$) au début de la branche de relaxation.

Ainsi, l'ajustement du tracé de T en fonction temps par cette équation est proportionnel à $\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$, ce qui permet de déduire la valeur de τ . La valeur de C est ensuite calculée après avoir déterminé K sur la branche d'échauffement suivant la relation :

$$P - K(T - T_0) = 0 \rightarrow K = P / \delta T_{\text{rise}}$$

L'échantillon doit être préparé suivant des dimensions bien précises. En effet, il est préférable d'avoir une masse d'environ 3 à 5 mg afin d'éviter des temps de mesure trop longs. De plus, on prépare des échantillons de forme cubique afin d'éviter que les matériaux ne s'orientent sous l'effet du champ dipolaire lors de mesures dans l'état ferromagnétique. La face inférieure des matériaux est soigneusement polie et déposée sur une légère couche de graisse (1 à 2 mg) assurant la fixation mécanique d'une part et le contact thermique d'autre part. Pour nos mesures, on a utilisé la graisse Apiezon H (Figure II.14) adaptée aux mesures à haute température (entre 200 et 400 K). Cette graisse possède une transition étalée sur une large plage de température mais avec un faible signal (transition vitreuse se traduisant par une anomalie de C_p)

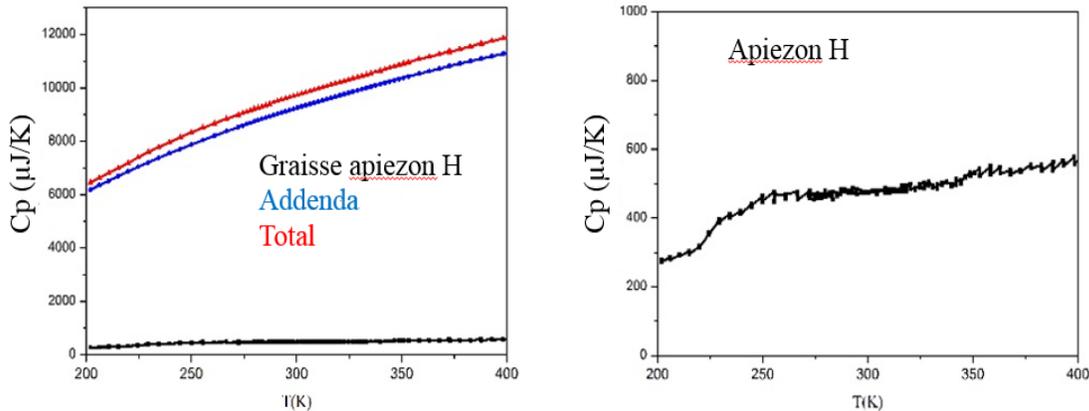


Figure II.14: Mesures de chaleur spécifique en fonction de la température sur graisse H.

II-6. Autres méthodes de caractérisation

Outre les méthodes et techniques présentées ci-dessus, nous avons mis à profit certaines des caractérisations structurales et magnétiques que nous avons menées systématiquement pour servir de base, au travers de collaborations pérennes menées entre l'Institut Néel et des collègues des Universités de Cracovie, pour compléter, aussi précisément que possible la connaissance des mécanismes physico-chimiques liés aux substitutions et leur efficacité quant aux propriétés magnétocaloriques des séries étudiées dans ce travail.

Si la caractérisation première des phénomènes magnétocaloriques relève de l'expérience et de la modélisation menées à l'échelle macroscopique et thermodynamique, la compréhension du rôle et de l'impact de substitutions chimiques opérées sur les deux formulations de base $\text{MnFe}_{0.35}\text{Co}_{0.65}\text{P}$ (orthorhombique ~ fondamental) et $\text{MnFeP}_{1-x}\text{Si}_x$ (hexagonal ~ application) nécessite le recours à l'investigation de quantités d'échelle microscopique. L'analyse structurale (DRX et DN) procèdent de cette démarche, et en particulier avec les neutrons, l'accès à la polarisation magnétique des métaux 3d, à comparer ainsi aux résultats des mesures d'aimantation. Cependant, l'effet Mössbauer permettant de sonder très finement le magnétisme du fer, et parallèlement les calculs menés par DFT - (théorie de la fonctionnelle de la densité) méthode de calcul quantique permettant l'étude de la structure électronique, en principe de manière exacte – permettent de consolider les résultats des analyses par diffraction neutronique autant que les différentes mesures macroscopiques.

Ces deux méthodes d'investigation sont brièvement décrites en annexe.

Références

- [**ALM, 14**]: M. Almanza, 2014, La réfrigération magnétique: Conceptualisation, caractérisation et simulation, Thèse à l'Université de Grenoble.
- [**BAI, 05**]: A. Le Bail, 2005, Whole powder pattern decomposition methods and applications: A retrospective, *Powder Diffraction*, 20, 316-326.
- [**BAL, 08**]: M. Balli, D. Fruchart, D. Gignoux, 2008, The influence of gadolinium on magnetism and magnetocaloric, *Journal of Alloys and Compounds* 445, 73-76.
- [**BAL, 09**]: M. Balli, D. Fruchart, D. Gignoux and R. Zach, 2009, The "colossal" magnetocaloric effect in $Mn_{1-x}Fe_xAs$: What are we really measuring?, *Applied Physics Letters* 95, 072509.
- [**BAL, 14**]: M. Balli, D. Fruchart, R. Zach, 2014, Negative and conventional magnetocaloric effect of a MnRhAs single crystal, *Journal of Applied Physics* 115, 203909.
- [**BAN, 99**]: A. Bansil, S. Kaprzyk, P.E. Mijnarends and J. Tobola, 1999, Electronic structure and magnetism of $Fe_{3-x}V_xX$ ($X = Si, Ga, Al$) alloys by the KKR-CPA method, *Phys. Rev. B*, 60 13396-13412.
- [**BER, 10**]: F. Levy-Bertrand, 2010, Journée PPMS, La chaleur spécifique du formalisme à la mesure.
- [**CAG, 58**]: G. Caglioti, A. Paoletti and F. P. Ricci, 1958, *Nucl. Instr. Methods*, 35, 223-228.
- [**CAM, 07**]: D. T. Cam Thanh, E. Bruck, O. Tegus, J. C. P. Klaasse, K. H. J. Buschow, 2007, Influence of Si and Ge on the magnetic phase transition and magnetocaloric properties of MnFe(P,Si,Ge), *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 310, e1012–e1014.
- [**GSC, 05**]: K. A. Gschneidner Jr, and V. K. Pecharsky, A. O. Tsokol, 2005, Recent developments in magnetocaloric materials, *Reports on Progress in Physics*, 68, 1479–1539.
- [**GRA, 12**]: P. Gravereau, 2012, Introduction à la Pratique de la Diffraction des Rayons X par les poudres, Université de Bordeaux.
- [**GUI, 11**]: F. Guillou, 2011, Différents matériaux à effet magnétocalorique: Aspects fondamentaux et applicatifs, Thèse Université de Caen Bas.
- [**JAN, 76**]: Ch. Janot, Effet Mössbauer et ses Applications à la Physique du Solide, Masson Ed., Paris (1976).
- [**MOR, 09**]: Y. Moriya, H. Kawaji, T. Atake, M. Fukuhara, H. Kimura, A. Inoue, 2009, *Cryogenie* 49, 185.
- [**ORE, 14**]: I. I. Puente Orench, J. F. Clergeau, S. Martínez, M. Olmos, O. Fabelo, J. Campo, 2014, *Journal of Physics*, 549-012003.
- [**OU, 13**]: Z. Ou, 2013, Magnetic structure and phase formation of magnetocaloric Mn-Fe-P-Si, Delft University of technology.
- [**PAW, 81**]: G. S. Pawley, 1981, Unit-cell refinement from powder diffraction scans, *Journal Applied Crystallography*, 14, 357-361.
- [**PEC, 97a**]: V. K. Pecharsky, and K. A. Gschneidner Jr, 1997, Effect of alloying on the giant magnetocaloric effect of $Gd_5(Si_2Ge_2)$, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 167, L179-L184.
- [**PEC, 97b**]: V. K. Pecharsky, and K. A. Gschneidner Jr, 1997, Tunable magnetic regenerator alloys with a giant magnetocaloric effect for magnetic refrigeration from 20 to 290 K, *Physics Review Letters*, 70, 24.

- [PRI, 04]:** E.Prince, 2004, Tables Internationales, The International Union of Crystallography, Vol. C, Springer.
- [RIE, 96]:** H. M. Rietveld, 1969, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, Journal Applied Crystallography, Volume 2, 65-71.
- [ROD, 90]:** J. Rodriguez-Carvajal, 1990, Abstracts of the satellite meeting on powder diffraction, XVth Congress of the International Union of Crystallography, Toulouse.
- [ROS, 10]:** M. Rosca, 2010, Matériaux de type $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ à fort pouvoir magnétocalorique, PHD Thesis, Université de Grenoble.
- [THO, 87]:** P. Thompson, D. E. Cox and J. B. Hastings, 1987, Rietveld refinement of Debye Scherer synchrotron X-Ray data from Al_2O_3 , Journal Applied Crystallography, 20, 79-83.
- [TOH, 03] :**T. Tohai, H. Wada, T. Kanomata, 2003, Negative magnetocaloric effect at antiferromagnetic to the ferromagnetic transition of Mn_3GaC , Journal of Applied Physics, 94 (3), 1800 - 1802.
- [TRE, 99] :** E. du Trémolet de Lacheisserie, Magnétisme tome I, 1999 (EDP Sciences).
- [WIE, 08]:** B. Wiendlocha, J. Tobola, S. Kaprzyk, R. Zach, E.K. Hlil and D. Fruchart, 2008 Magnetocaloric properties of $\text{Fe}_{2-x}\text{T}_x\text{P}$ (T = Ru and Rh) from electronic structure calculations and magnetisation measurements, J. of Phys. D, Appl. Phy. 41 (20) 205007.

**CHAPITRE III : ETUDE STRUCTURALE, MAGNETIQUE ET
MAGNETOCALORIQUE DE (Mn, Cr)(Fe, Co, Ni)(P, Si, Ge)**

Généralités sur les structures des pnictures MM'X

Les structures cristallines des pnictures de métaux de transition de formules chimiques $MM'P$ et $MM'As$ (M et M' sont des métaux de transition) dérivent de celle du composé $NiAs$ [RUN, 62] [JEL, 59], qui est le prototype de nombreux composés intermétalliques dont la structure est profondément marquée par la présence d'un élément électronégatif (P, In, As...) dans un réseau de métal initialement hexagonal compact.

L'intérêt particulier porté à ces systèmes $MM'X$ tient au fait que leurs différentes structures ont pour point commun de mettre en compétition deux types d'atomes métalliques M et M' occupant deux sites différents, ce qui a permis d'analyser l'affinité particulière d'un atome pour un site spécifique en fonction de ses propriétés chimiques et physiques.

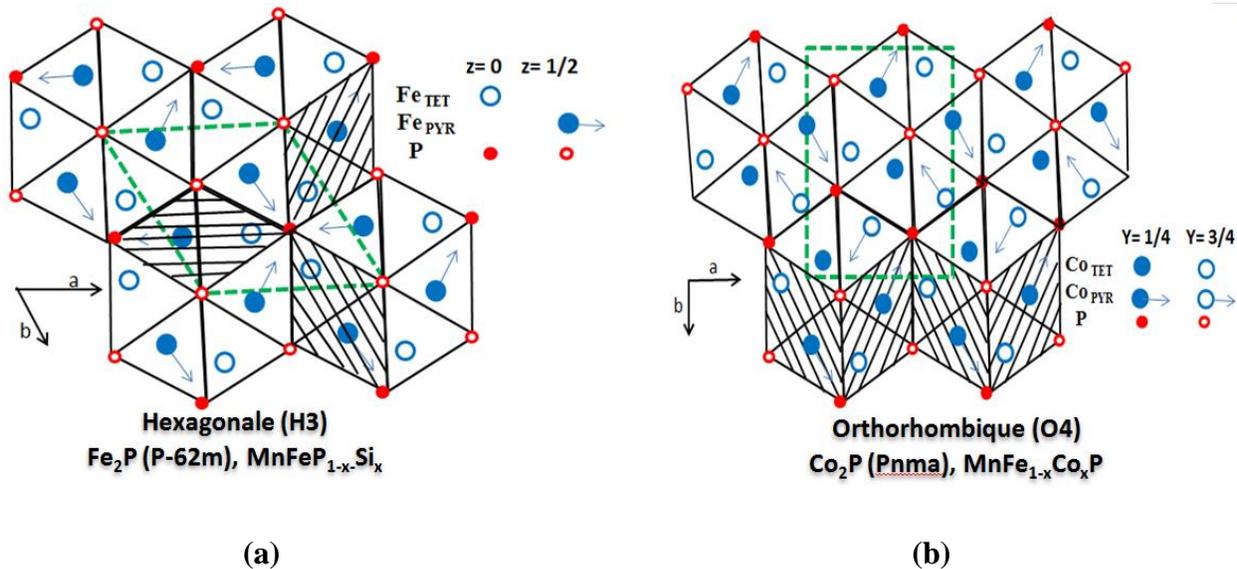


Figure III.1 : Projection des structures de la série $MM'X$ le long de l'axe court de la maille élémentaire : (a)- hexagonale type Fe_2P (P-62m), cas du système $MnFeP_{1-x}Si_x$ et (b)- orthorhombique type Co_2P (Pnma), cas du système $MnFe_{1-x}Co_xP$.

Les pnictures $MM'X$ cristallisent généralement selon trois structures principales: orthorhombique (O4) de type Co_2P de groupe d'espace $Pnma$ [SUN, 60], hexagonale (H3) de type Fe_2P de groupe d'espace $P-62m$ [SUN, 59] et quadratique (tétraonale, T2) de type Fe_2As de groupe d'espace $P4/nmm$ [KAT, 56]. Les indices 4, 3, 2 dénotent le nombre de groupements formulaires par maille.

Pour ces trois structures, deux descriptions ont été proposées dans la littérature.

- La première à caractère géométrique, est basée sur l'environnement métallique de l'élément non-métal X, situé au barycentre d'un polyèdre constitué de neuf atomes métalliques formant un tétraïcaèdre [RUN, 67]. Six des atomes M et M' forment un prisme droit à base triangulaire autour de X et trois autres entourent l'atome X à mi-hauteur des faces rectangulaires du prisme (représenté par un polyèdre bleu, Figure III.1).

- La deuxième description (Figure III.2), à caractère cristallographique est basée sur l'environnement X différent des métaux M et M'. Elle met en évidence des canaux de section triangulaire formés d'atomes X et résultant d'un empilement alterné de pyramides à base carrée et de tétraèdres [R. FRU, 69]. L'empilement est parallèle à l'axe court de la maille, suivant la direction [001] en symétrie hexagonale (vu comme un rhomboèdre rouge sur la Figure III.1a et suivant la [010] en symétrie orthorhombique et quadratique sur la Figure III.1b). Dans un canal, soit les sites tétraédriques, soit les sites pyramidaux, uniquement, sont occupés

pour des raisons d'encombrement stérique. Cette deuxième description met en évidence deux facteurs d'ordre [SÉN, 77]. L'un d'aspect géométrique conduit à localiser l'atome le plus gros dans le site le plus grand (site pyramidal) et l'autre lié à la différence d'électronégativité entre les atomes métalliques conduit à ce que l'atome le plus électropositif soit entouré par un nombre maximum du non-métal X. Néanmoins, l'ordre des atomes métalliques est très sensible à ces deux facteurs. S'ils agissent dans le même sens, le degré d'ordre est très élevé tandis que dans le cas inverse, un état désordre est observé, tel que par exemple sur le composé FeRuP [ROY, 82].

Des combinaisons différentes de polyèdres de la première description ou de motifs rhomboédriques de la seconde description permettent de décrire les trois formes cristallines O4, H3, T2 et ainsi que l'environnement du non-métal X, qui reste analogue pour les 3 formes (Figure III.2). C'est pourquoi ces trois structures sont dites polytypes.

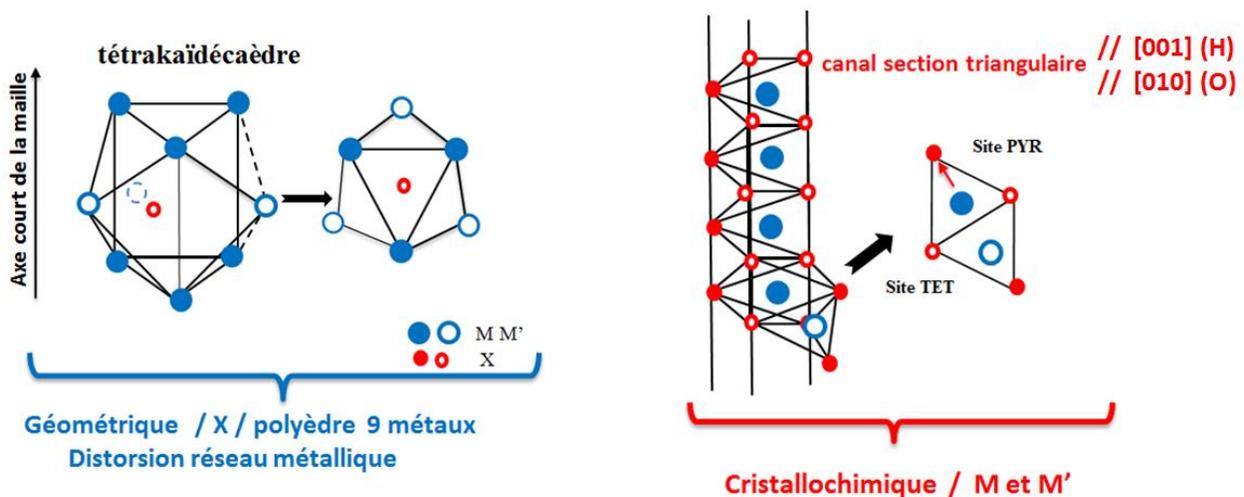


Figure III.2 : Polyèdre d'atomes métalliques M et M' (tétraikaïdécaèdre) et sa projection le long de l'axe court (à gauche), et canal de non-métal X et motif rhomboédrique contenant M et M' (à droite).

Plus de 200 composés différents adoptant l'une de ces trois structures polytypes ont été dénombrés. Quelques structures parentes résultent aussi de sur-structures ou de distorsions locales liées à des effets de compétition dans l'ordre des éléments. Il faut signaler que quelques autres ternaires, des siliciures et des germaniures, ont été reportés pour adopter l'une ou l'autre de ces structures type.

Enfin dans ce travail nous ne nous sommes pas intéressés à la série de composés quadratiques type T2, essentiellement basée sur l'arsenic (que nous voulons éviter) et qui sont par ailleurs des composés essentiellement ordonnés antiferromagnétiquement.

III-1. Solution solide $MnFe_{1-x}Co_xP$

III-1.1. Etudes structurale, magnétique et magnétocalorique

Une étude détaillée du système MnFeP-MnCoP a été menée plus récemment à l'Institut Néel [SRE, 01]. Ce système cristallise entièrement en symétrie orthorhombique de type Co_2P et donc de groupe d'espace $Pnma(N^\circ 62)$, comme pour les compositions extrêmes étudiées depuis plus longtemps MnFeP [ROG, 70], [CHE, 87] et MnCoP [FRU, 80].

Le composé MnFeP, orthorhombique type O4, a pour paramètres de maille à l'ambiante $a = 5.953 \text{ \AA}$, $b = 3.567 \text{ \AA}$ et $c = 6.739 \text{ \AA}$ [ROG, 70]. Ce composé présente un ordre antiferromagnétique avec une température de Néel T_N voisine de 245 K. La transition a été confirmée par spectroscopie Mössbauer, ainsi que par diffraction neutronique avec la localisation du fer en site tétraédrique et du manganèse en site pyramidal. Ce composé est donc défini comme un phosphore totalement ordonné à basse température [CHE, 87], [CHE, 90]. Le MnCoP également de symétrie orthorhombique, a pour paramètres de maille à l'ambiante $a = 5.947 \text{ \AA}$, $b = 3.503 \text{ \AA}$ et $c = 6.725 \text{ \AA}$. La diffraction neutronique a permis de montrer que l'ordre métallique est complet avec le cobalt et le manganèse respectivement localisés en site tétraédrique et pyramidal. Bien que les deux binaires Mn_2P et Co_2P soient respectivement paramagnétique et antiferromagnétique, le ternaire MnCoP est ferromagnétique et possède la température de Curie la plus haute de la solution solide $(\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{P}$, égale à 583 K, et un moment magnétique à saturation égal à $3.03 \mu_B$ [FRU, 80].

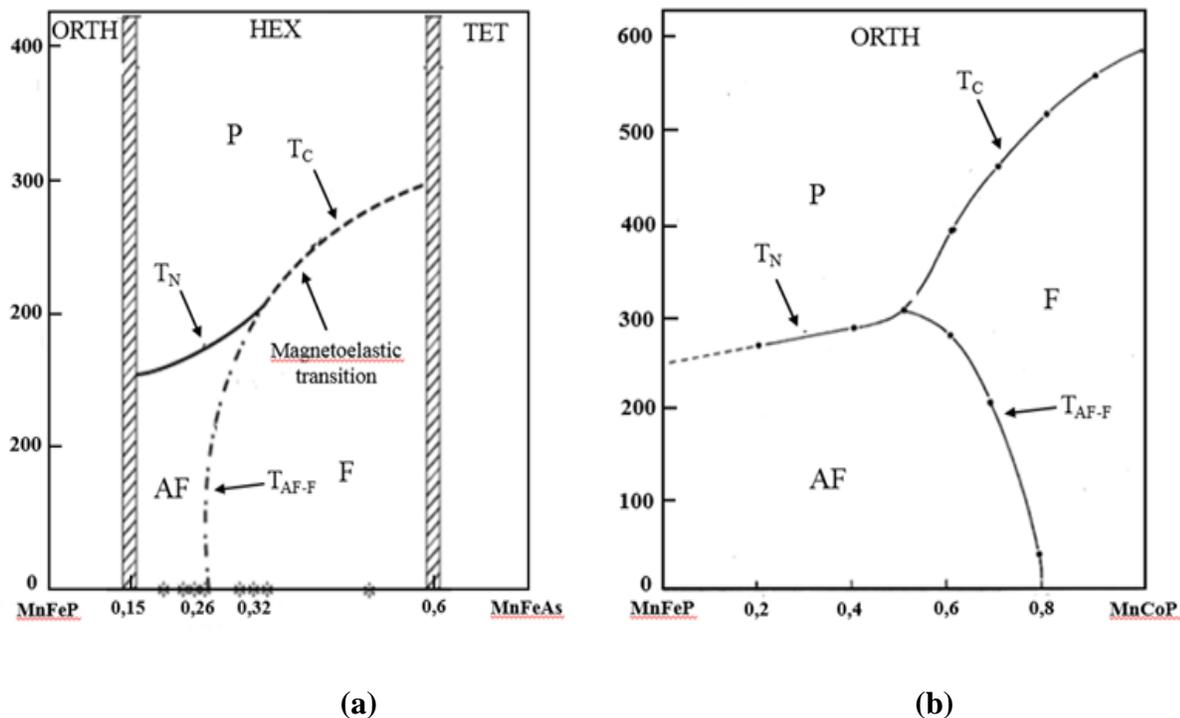


Figure III.3 : Diagrammes de phases magnétiques: (a) $\text{MnFeP}_{(1-x)}\text{As}_x$ [MAL, 95] (b) $\text{MnFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{P}$ [ROG, 70], [SRE, 01].

Le diagramme de phase magnétique du système $\text{MnFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{P}$ a été étudié fondamentalement depuis les années 70 [ROG, 70], [SRE, 01] (Figure III.3b). Il est possible de fractionner ce diagramme de phase en trois grandes parties, suivant la teneur en cobalt. Pour $x > 0.8$, le passage direct de l'état ferro- à l'état paramagnétique se traduit par diminution rapide de T_C avec la diminution du taux de cobalt. Dans l'intervalle $0.5 < x < 0.8$, deux types de transitions magnétiques sont mises en évidence: d'une part, à basse température, une transition antiferro-ferromagnétique avec augmentation rapide de $T_{AF \rightarrow F}$ lorsque la teneur en cobalt diminue et d'autre part, une transition ferro-paramagnétique avec diminution de T_C lorsque la teneur en cobalt diminue. Finalement pour $x < 0.5$, on observe une transition directe antiferro-paramagnétique avec une température de Néel T_N qui décroît de ~ 300 à ~ 250 K. Pour $x \sim 0.65$, et sous champ faible (300 Oe), on note que les températures $T_{AF \rightarrow F}$, T_C , et T_N se croisent en un point critique, fermant le domaine ferromagnétique.

En fait, un des aspects intéressants du diagramme de phase MnFeP-MnCoP est de présenter une très forte similarité de comportements magnétiques avec ceux du diagramme de phase du système MCE de référence

MnFeP-MnFeAs au niveau de la zone intermédiaire hexagonale $0.16 < x < 0.6$. Les coordinations des métaux (M, M') et celle du non-métal (X) sont strictement identiques dans les 2 systèmes. Par contre, la phase hexagonale révèle des propriétés magnétocaloriques géantes au niveau de la transition magnéto-élastique désignée par une ligne discontinue (- -) (Figure III.3a) [TEG, 02].

La composition nominale $\text{MnFe}_{0.35}\text{Co}_{0.65}\text{P}$, base de cette étude est située dans une zone critique du diagramme de phase du système MnFeP-MnCoP, juste à côté du point triple, zone où la transition ferro-paramagnétique est au voisinage de la température ambiante et avec la possibilité d'atteindre rapidement la transition AF-F à basse température.

Le composé $\text{MnFe}_{0.35}\text{Co}_{0.65}\text{P}$ a été synthétisé par diffusion à l'état solide dans un tube scellé comme décrit au Chapitre II et ensuite caractérisé par DRX sur poudre (Figure III.4). Le diagramme de diffraction a d'abord été analysé à l'aide du logiciel EVA pour rapprocher la structure cristalline de la base de données. Cette première analyse a démontré l'homogénéité de la phase élaborée, qui est bien de type Co_2P . L'homogénéité et la pureté de l'échantillon ont été confirmées par observations MEB et analyses EDX (Tab III.1). Afin de quantifier la structure, on a utilisé la méthode « Le Bail » et ensuite la méthode « Rietveld » pour affiner les paramètres structuraux. A 300 K, les paramètres de maille ainsi que les positions atomiques déterminés sont en très bon accord avec ceux déterminés par Roger [ROG, 70] et par Zach [ZAC, 07] (Tab III.2)

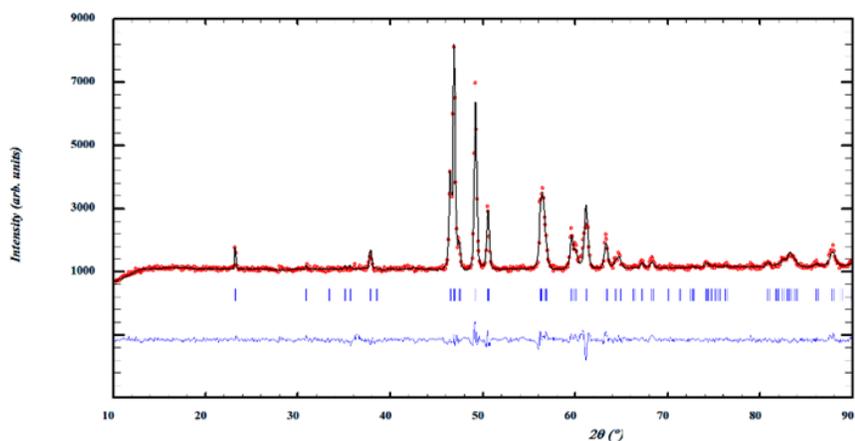


Figure III.4 : DRX sur poudre de la formule de référence $\text{MnFe}_{0.35}\text{Co}_{0.65}\text{P}$ à 293K. Les points (rouges) présentent la mesure, le diagramme (noir) correspond à l'affinement Rietveld, le tracé (bleu) à la différence entre diagrammes expérimental et calculé et les positions de Bragg aux bâtonnets verticaux.

	Composition en pourcentage atomique (% at)	
	Expérimentale	Théorique
Mn	98 ± 1	100
Fe	33 ± 1	35
Co	67 ± 1	65
P	97 ± 1	100

Tableau III.1: Pourcentages atomiques des éléments dans $\text{MnFe}_{0.35}\text{Co}_{0.65}\text{P}$ par analyses EDX.

Référence	Température (K)	a(Å)	b(Å)	c (Å)	V(Å ³)
[ROG. 70]	293	5.943	3.536	6.736	141.5
[ZAC, 07]	100	5.930	3.520	6.710	140.1
Notre travail	293	5.937	3.519	6.721	140.43

Tableau III.2: Paramètres cristallographiques de $MnFe_{0.35}Co_{0.65}P$.

Une méthode classique pour déterminer la température de Curie d'une transition F→P consiste à tracer la dérivée de l'aimantation en fonction de la température à faible champ constant. Néanmoins, pour cette composition, la transition apparaît très large, ce qui restreint l'usage de la méthode, la trace obtenue présentant une courbure sans maximum non bien défini. Aussi a-t-on tracé l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température à différents champs magnétiques (**Figure III.5b**). La transition T_C apparaît bien mais varie sensiblement sous l'effet du champ. L'extrapolation en $1/\chi \rightarrow 0$ à partir des plus hautes températures permet d'estimer la température paramagnétique θ_p , qui est généralement plus élevée que T_C de 20 K. Ainsi, la température de Curie a été estimée égale à 553 ± 1 K sous un champ magnétique faible de 0.05 T.

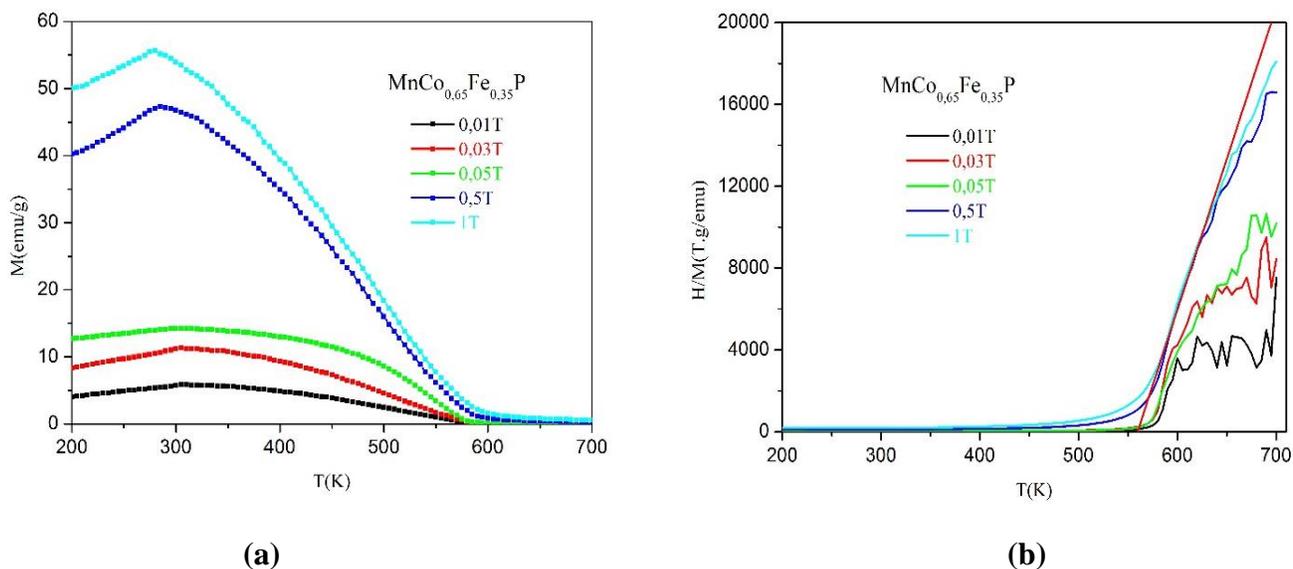


Figure III.5: (a)- Courbes thermomagnétiques du composé $MnFe_{0.35}Co_{0.65}P$, (b)- Variation thermique du rapport H/M (inverse de la susceptibilité) pour différents champs extérieurs. Le trait rouge indique un fit linéaire afin de déduire θ_p .

En dessous de cette température, les corrélations magnétiques dominent l'agitation thermique (kT), le composé s'ordonne ferromagnétiquement puis antiferromagnétiquement vers les plus basses températures selon le diagramme de la **Figure III.3b**, et le point d'inflexion est observé sur les courbes thermomagnétiques de la **Figure III.5a** vers 280 K sous 0.05 T et vers 260 K sous 1 T. A 5 K, un champ de 10 T est insuffisant pour saturer le matériau (**Figure III.6**). Cette situation résulte bien de la présence de contributions antiferromagnétiques à basse température selon un arrangement non colinéaire et non commensurable comme cela a été décrit précédemment par Chajec et al. [CHA, 10]. Comme la transition T_{AF-F} s'avère également sensible au champ avec $dT/dH \sim -5$ K/T, cette approche à saturation malgré tout opérante dès les faibles champs, tant à prouver que les corrélations antiferromagnétiques sont relativement peu fortes, vu l'absence à la fois de comportement métamagnétique avec champ critique et d'hystérèse. On peut avancer que cette transition

T_{AF-F} ne pourra être le siège d'un phénomène magnéto-calorique notable, ainsi que quantifié récemment [GUI, 13].

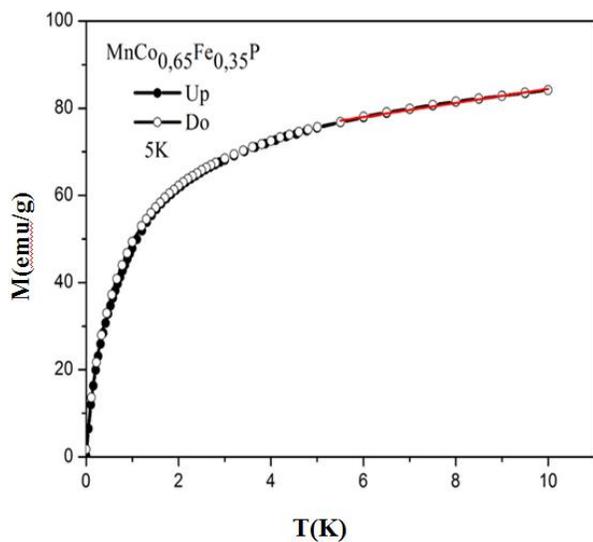


Figure III.6 : Courbe de première aimantation de $MnFe_{0.35}Co_{0.65}P$ à 5 K

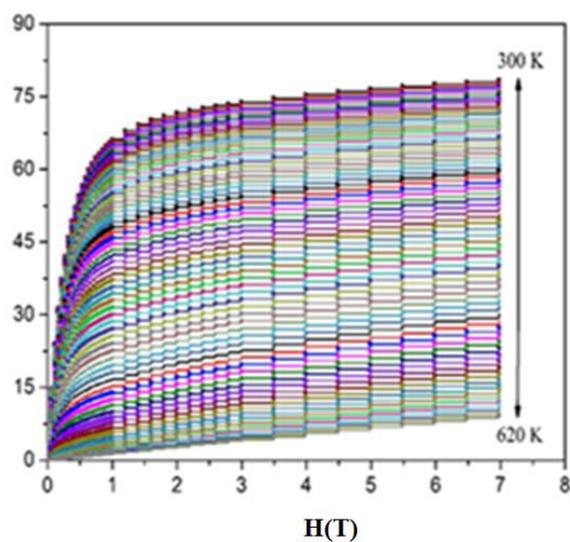


Figure III.7: Courbes d'aimantation isotherme de $MnFe_{0.35}Co_{0.65}P$

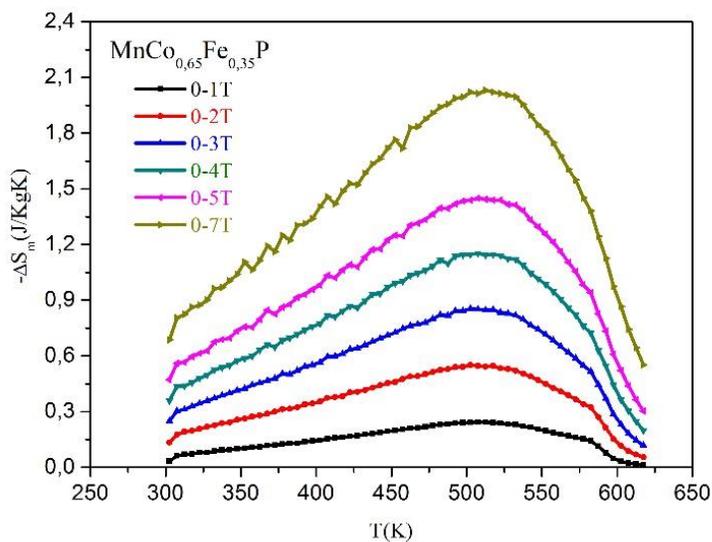


Figure III.8 : Variation d'entropie de $MnFe_{0.35}Co_{0.65}P$ autour de T_C pour différentes variations de champ.

Afin de déduire la variation d'entropie magnétique ΔS_m pour différents écarts de champ de 0-1T à 0-7T, des mesures isothermes de l'aimantation ont été effectuées en fonction du champ de part et d'autre de T_C . Pour $300 < T < 553$ K, $MnFe_{0.35}Co_{0.65}P$ est ferromagnétique, la susceptibilité est élevée sous champ faible et dès que le champ augmente, l'aimantation tend à saturer (**Figure III.7**). Pour $T > 553$ K, le matériau est paramagnétique et les courbes $M(H)$ deviennent linéaires.

Une fois les isothermes magnétiques mesurées, la relation de Maxwell Weiss permet de déterminer la variation d'entropie magnétique, en calculant l'aire comprise entre deux isothermes d'aimantation successives T_i et T_{i+1} dans un intervalle de champ bien déterminé. Les courbes d'entropie magnétique pour différentes variations de champ magnétique sont présentées sur la **Figure III.8**. On observe une variation d'entropie magnétique $|\Delta S_m|$ très étalée sur une large gamme de température, typique d'une transition du deuxième ordre, avec une amplitude modeste respectivement d'environ 0.54 J/kgK, 0.85 J/kg K et 1.45 J/kgK pour des variations de champ magnétique de 0-2 T, 0-3 T et 0-5 T. En 2010, Chajec et al [CHA, 10] avaient étudié les propriétés magnétocaloriques et notamment la variation d'entropie magnétique par la même méthode magnétique indirecte de $MnFe_{1-x}Co_xP$ pour $x = 0.3, 0.65, 0.8$ et 1 pour $\mu_0\Delta H = 3T$. Les résultats obtenus au voisinage de la transition T_N pour $x = 0.3$ et au voisinage de T_C pour les autres compositions sont présentés sur la **Figure III.9** [CHA, 10]. La très faible variation d'entropie a été reliée à un faible caractère magnéto-élastique [SRE, 01]. Elle augmente avec la teneur en cobalt. Pour $x = 0.65$, le maximum de l'entropie magnétique est égal à 0.85 J/kgK (0-3T), en parfait accord avec les présentes mesures.

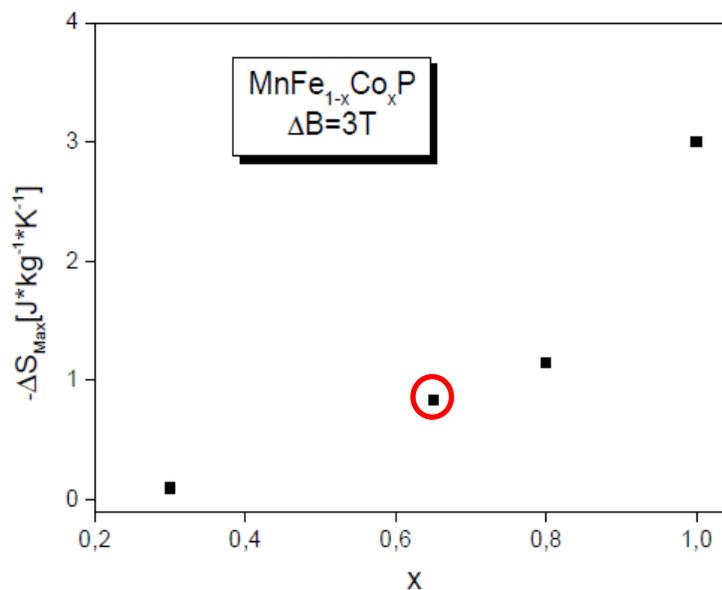


Figure III.9 : Dépendance du maximum d'entropie magnétique de solutions solides $MnFe_{1-x}Co_xP$ en fonction du taux de cobalt [CHA, 10]. Le cercle rouge correspond à notre mesure sur la composition de référence $MnFe_{0,35}Co_{0,65}P$.

Les propriétés magnétiques de ce système nous ont encouragés à partir de la composition nominale $MnFe_{0,35}Co_{0,65}P$, pour la réfrigération magnétique à température ambiante. Néanmoins, la température de Curie trop élevée (553K) et les faibles performances magnétocaloriques de cette série de matériaux ne permettent pas de les appliquer tels quels. Le présent travail a consisté à chercher comment améliorer les propriétés magnétocaloriques et à rapprocher la température de Curie de l'ambiante en partant de la formule «modeste», en procédant à des substitutions chimiques, pour en interpréter ensuite la portée.

Pour aller dans ce sens, nous avons considéré et appliqué trois voies possibles: 1- des substitutions partielles de métaux de transitions en sites tétraédriques et pyramidaux, 2- des substitutions partielles de non-métal en place du phosphore et 3- des substitutions mixtes sur les sites tétraédriques et le non-métal. Les effets

stériques, le nombre d'électrons de valence, la différence d'électronégativité, sont des paramètres qui doivent agir sur la polarisation magnétique et (ou) les couplages d'échange donc sur les caractéristiques de la transition.

III-1.2. Etude de la structure magnétique par diffraction neutronique

Afin de déterminer les structures magnétiques de plusieurs solutions solides $\text{Mn}(\text{Cr})\text{Fe}_{0.35}\text{Co}_{0.65}(\text{Ni})\text{P}$, des expériences de diffraction neutronique ont été réalisées à l'ILL avec le diffractomètre à haut taux de comptage D1B. Les diffractogrammes ont été collectés sur poudre, dans un intervalle de température compris entre $T = 100 \text{ K}$ et $T = 550 \text{ K}$, à la longueur d'onde $\lambda = 1.28 \text{ \AA}$. L'objectif était de suivre les transitions $\text{AF} \rightarrow \text{F} \rightarrow \text{P}$ pour la composition nominale ($x = 0$) et les compositions substituées au Cr; ainsi que la transition $\text{F} \rightarrow \text{P}$ pour les compositions substituées au Ni, afin de collecter les paramètres de la structure nucléaire pour déterminer la structure magnétique. La température de Curie des composés étant située au-dessus de l'ambiante, nous avons opéré dans un cryo-four pour gagner du temps de manipulation et la plus basse température appliquée a été fixée à 100 K , permettant ainsi d'être proche de la saturation. Nous avons d'abord porté les échantillons dans le domaine paramagnétique si possible jusqu'à 550 K pour se baser tout d'abord sur la structure nucléaire déjà étudiée par DRX (il est vrai à température ambiante). Cette première démarche devait ensuite permettre de référencer les intensités magnétiques par rapport au diffractogramme « paramagnétique » au fur et à mesure que la température de l'échantillon descend.

A noter le choix qu'il nous a fallu faire à propos de la longueur d'onde 1.28 \AA contre 2.42 \AA utilisée plus généralement pour déterminer les structures magnétiques. Ici nous avons à considérer le fait que la structure cristalline comporte des sites occupés avec 2 (pyramide) ou voir 3 (tétraèdre) atomes différents par site, chacun de ces atomes ayant avec les neutrons contrairement à la DRX, des longueurs de diffusion (Fermi) sensiblement différentes (Fe et $\text{Ni} \neq \text{Co}$, $\text{Mn} \neq \text{Cr}$). Donc il a été nécessaire de pouvoir utiliser une base aussi large que possible de réflexions nucléaires pour déterminer au mieux la structure nucléaire avant de procéder aux affinements des contributions magnétiques (plus faibles). Le corollaire de ce choix est que la statistique de comptage dépend du flux de neutron soit $0.4 \cdot 10^6 \text{ n}^0/\text{s}$ à 1.28 \AA contre $6.5 \cdot 10^6 \text{ n}^0/\text{s}$ à 2.42 \AA . Le temps total de l'expérience étant limité à 3 jours, pour 7 formules différentes à étudier, la statistique de comptage est restée un peu faible, et c'est pourquoi nous avons opéré l'essentiel des expériences en fonction de la température dans le créneau (restreint) $100 - 550 \text{ K}$. De ce choix résulte également une information plus restreinte vers le domaine des grands vecteurs q , c'est-à-dire vers les très petits angles.

III-1.2.1 Connaissances établies en matière de structures magnétiques

Des éléments du système $\text{MnFeP}-\text{MnCoP}$ ont déjà fait l'objet de déterminations systématiques des structures magnétiques par diffraction neutronique. D'abord la structure magnétique du composé MnCoP , ferromagnétique avec $T_C \sim 600 \text{ K}$ a été reportée par Fujii et al. [FUJ, 79] puis par Fruchart et al. [FRU, 80] qui ont procédé plus en détail sur la base d'une analyse par théorie des groupes. Pour MnFeP , une sur-structure antiferromagnétique non-colinéaire commensurable avait été proposée par Suzuki [SUZ, 73] puis a été revue par Chenevier et al [CHE, 87] qui ont démontré que la configuration proposée était en fait incommensurable. Enfin Sredniawa et al [SRE, 01] puis Chajec et al [CHA, 10], ont étudié différentes compositions du système $\text{MnFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{P}$ notamment pour la structure AF basse température qui s'étend de $x = 0$ à $x \sim 0.7$.

Toutes ces structures magnétiques ont été déterminées pour leurs caractéristiques les plus fines en s'aidant de la théorie des groupes de Bertaut [BER, 68], dont une version analytique voisine due à Kovalev [KOV, 93] a été introduite et adaptée au logiciel FullProf que nous avons utilisé par ailleurs.

Nous n'allons donner ici que quelques bribes de la procédure d'analyse de la symétrie magnétique en termes de théorie des groupes, appliquée en vue de la détermination de la configuration des moments sur la base des représentations irréductibles dans un composé ordonné magnétiquement invitant le lecteur à se référer aux références précédentes et aux articles et ouvrages cités dans ces références.

A partir du groupe d'espace G_0 , permettant de décrire la symétrie de la structure (nucléaire), la périodicité de l'arrangement magnétique apparaît souvent plus complexe, depuis une maille identique (dont le vecteur de propagation est $q = [0,0,0]$), une maille multiple pour une structure magnétique colinéaire ou non-colinéaire (ex $q = [0,0,1/2]$, pour une maille doublée selon le paramètre c) et enfin une structure magnétique non-commensurable c'est-à-dire modulée dans certaines directions (hélice, sinusoïde, cycloïde...). Dans ce dernier cas, le vecteur de propagation est une mesure de la suite et la disposition des composantes de moments magnétiques dans le réseau cristallin (ex $q = [0,0,q_z]$ pour une modulation selon le paramètre c , q_z pouvant prendre toute valeur entre 0 et 0.5), les moments n'étant pas forcément d'amplitude constante sur chacun des sites équivalents successifs.

Un moment magnétique est un vecteur axial, les règles de l'application des éléments de symétrie (centre, axe, plan) ont été définies par Shubnikov [SHU, 74] puis dans le cadre de la théorie des groupes, Bertaut [BER, 68] a proposé une analyse des configurations plus intégrée en considérant les opérations de symétrie plus complexes liées aux classes d'éléments d'ordre 2, 3 et 4. Ceci a donné l'analyse par théorie des groupes, où dans le groupe du vecteur $q(G_q)$ le sous-groupe de G_0 , compatible avec le vecteur de propagation $q = [q_x, q_y, q_z]$, on cherche à définir des combinaisons linéaires de composantes de moments (ou vecteurs de base V_j), invariantes dans l'application de certains des éléments de symétrie (classées selon les Représentations Irréductibles du groupe, notées Γ_j) et orthogonales entre elles. Ceci répond au souci de pouvoir décrire un hamiltonien d'ordre 2 (au plus simple) entre les vecteurs de base, pour définir une configuration minimisant l'énergie d'échange (Heisenberg, au plus simple) correspondante.

- MnCoP

Après l'analyse première, [FUJ, 79] proposait une structure simplement ferromagnétique sur le site 4c de Mn sans polarisation sur Co. Cette proposition a été révisée sur la base de la théorie des groupes appliquée à Pnma, puis pour raison d'abaissement de symétrie (perte d'un miroir de symétrie) au sous-groupe $Pn2_1a$. Il a donc été confirmé que la configuration sur le site du manganèse était essentiellement ferromagnétique avec un moment orienté selon l'axe y (le paramètre court b) avec $2.65 \mu_B$ et que le cobalt portait un moment ordonné mais antiferromagnétiquement ($0.65 \mu_B$) pour définir une configuration finale non-colinéaire [FRU, 80]. Le **Tableau III.3**, montre les éléments de symétrie de la configuration optimale et le **Tableau III.4** donne la valeur des composantes selon x, y et z respectivement.

Γ_{1g}	-	C_y	-	Γ_{1u}	A_x	-	G_z
Γ_{2g}	C_x	-	F_z	Γ_{2u}	-	A_y	-
Γ_{3g}	F_x	-	C_z	Γ_{3u}	-	G_y	-
Γ_{4g}	-	F_y	-	Γ_{4u}	G_x	-	A_z

Tableau III .3: Table des représentations irréductibles conduisant à la configuration optimale dans le sous-groupe $Pn2_1a$ ($N^\circ 33$) de $Pnma$ ($N^\circ 62$).

Les vecteurs de base symboliquement désignés par F(++++) , G(++-), C(++-) et A(++-), expriment les couplages des composantes x, y ou z des moments successifs situés sur les sites 1, 2, 3 et 4 de la position 4cd du groupe d'espace Pn2₁a. Le choix pour ce sous-groupe permettant de mixer les combinaisons linéaires des représentations paires (g) et impaires (u) [BER, 68] par perte d'un miroir, a été fait pour conserver la position de multiplicité 4, donc des moments strictement égaux sur tous les sites de Mn et de Co, respectivement.

En effet une étude fine de la structure par diffraction X aux 4 cercles sur monocristal a permis de mettre en évidence la perte du centre de symétrie [FRU, 80].

Atome	Composante G _x	Composante F _y	Composante A _z
Mn	-0.1	2.65	-0.1
Co	0.65	0.1	-0.1

Tableau III.4 : Composantes des moments magnétiques selon x, y et z pour Mn et Co ($\pm 0.1 \mu_B$).

- MnFeP

La structure initialement proposée par Suzuki et al [SUZ, 73], qui était décrite dans une maille AF double selon c (c'est-à-dire avec $q = [0, 0, \frac{1}{2}]$), a été d'abord suspectée être incommensurable selon une étude par spectrométrie Mössbauer [SJÓ, 88], ce qui a été confirmé et précisé par diffraction neutronique [CHE, 90] avec $q = [0, 0, \frac{1}{2} - \varepsilon]$ et $\varepsilon = 0.006$ à 10 K. Si le sous groupe G_q compatible avec le vecteur de propagation $q = [0, 0, \frac{1}{2}]$ reste bien Pnma, on trouve avec le **Tableau III.3** les modes de couplages décrivant la structure AF proposée par Suzuki et al, une fois encore à condition d'associer les vecteurs selon Γ_{4g} et Γ_{4u} , c'est-à-dire de considérer un abaissement de symétrie. Mais le sous-groupe compatible avec $q = [0, 0, q_z]$ est le sous-groupe Pnm2₁, (N° 31) ce qui implique que les atomes en position 4c de Pnma se découpent en 2 positions type 2a de Pnm2₁. Il vient alors le **Tableau III.5** de modes de couplages des vecteurs de base V⁺ et V⁻ comme suit :

	Opérateurs				Fonctions de base		
	E	2 _{1z}	m	n	x	y	z
Γ ₁	1	a	1	a	-	V ⁻	-
Γ ₂	1	-a	1	-a	-	V ⁺	-
Γ ₃	1	a	-1	-a	V ⁻	-	V ⁺
Γ ₄	1	-a	-1	a	V ⁺	-	V ⁻

Tableau III.5: Modes de couplages attachés à la position 2a du groupe Pnm2₁[CHE, 90].

$$\text{avec } a = \exp(i\pi q) = \cos(\pi q) + i \sin(\pi q) \quad \text{et} \quad a^* = \exp(-i\pi q) = \cos(\pi q) - i \sin(\pi q)$$

$$V^+ = S_1 + a^* S_3 \text{ ou } S_2 + a^* S_4 \quad \text{et} \quad V^- = S_1 - a^* S_3 \text{ ou } S_2 - a^* S_4$$

A noter que la configuration à appliquer dans le cas de MnFeP à structure incommensurable est Γ₄. Elle correspond au développement d'une structure magnétique cycloïdale à moments constants, le vecteur de propagation $[0, 0, q_z]$ étant dans le plan (x,z) contenant les composantes des moments magnétiques. En principe il n'y a pas de composante selon y, qui est l'axe de facile aimantation pour MnCoP. Le **Tableau III.6**, donne la valeur des composantes magnétiques affinées pour MnFeP selon l'approximation $q_z = 1/2$ [CHE, 90].

Le moment du manganèse est voisin de $3.05 \mu_B$, l'aimantation à saturation ($B \rightarrow \infty$) de MnFeP étant quasi identique à celle de MnCoP (3.2 et $3.3 \mu_B$ respectivement).

Atome	Composante G_x	Composante F_y	Composante A_z
Mn	1.85	-	2.4
Fe	0.05	-	0.1

Tableau III.6 : Composantes des moments magnétiques selon x , y et z pour Mn et Fe ($\pm 0.15 \mu_B$).

- MnFe_{1-x}Co_xP

Pour le système MnFe_{1-x}Co_xP, dont le diagramme de phase magnétique est rappelé à la **Figure III.3**, c'est le modèle cycloïdal qui a été appliqué avec succès pour tout le domaine antiferromagnétique. C'est-à-dire que jusqu'au voisinage du point triple, les diffractogrammes neutroniques montrent le développement des satellites de la structure incommensurable à basse température avec q_z variant de 0.494 pour $x = 0$ à 0.16 pour $x = 0.60$ [CHA, 10] soit près de la ligne de transition AF \leftrightarrow F (où q_z devient nul pour $x > 0.8$). Le moment magnétique du manganèse en site pyramidal apparaît être légèrement maximal ($3.3 \mu_B$ à 10 K) pour $x \sim 0.5$, avec une valeur moyenne sur l'ensemble des compositions étudiées de $3.1 \mu_B$ et un écart moyen de $\sim 0.3 \mu_B$. Pour le moment du site tétraédrique Fe_{1-x}Co_x, le moment reste très faible ($\sim 0.1 \mu_B$) pour $x \leq 0.4$ pour passer rapidement à $\sim 0.7 \pm 0.1 \mu_B$ pour $x \geq 0.6$. Ceci est bien corroboré par les calculs de la structure électronique.

III-1.2.2 Structure magnétique de la composition de base MnFe_{0.35}Co_{0.65}P

Les mesures thermomagnétiques $M_B(T)$ ont montré que la composition MnFe_{0.35}Co_{0.65}P est caractérisée par deux transitions magnétiques, AF-F à basse température et F-P à $T_C \approx 553$ K. Nous avons repris l'étude neutronique précédente [CHA, 10] avec une composition légèrement différente ($x = 0.65$ au lieu de 0.6). Les diffractogrammes obtenus confirment à la fois le comportement magnétique macroscopique et la structure magnétique établie précédemment.

Le diffractogramme neutronique – **Figure III.10**– enregistré à **550 K** (maximum possible avec le cryofour) présente des réflexions nucléaires où la présence de contributions ferromagnétiques est très peu probable d'après les mesures d'aimantation. L'ajustement des positions atomiques par affinement de profil ($R_B \sim 7\%$) donne des valeurs voisines de celles trouvées par DRX à 300 K comme reporté au **Tableau III.8**.

Remarque: Les premières tentatives d'affinement de composantes magnétiques (selon la théorie des représentations) semblent indiquer que la composante ferromagnétique F_y sur le (Fe, Co) serait au maximum de $0.5 \pm 0.2 \mu_B$ avec une très forte instabilité pour la détermination du moment (moyen) porté par le site tétraédrique, qui peut osciller d'un cycle d'affinement à l'autre entre 1.1 et $0.0 \mu_B$ sans pour autant faire varier sensiblement la valeur du facteur R_M autour de $15-20\%$. Nous retrouverons un tel comportement «anormal» ultérieurement lors de la détermination de la composante magnétique tétraédrique sur toutes les autres compositions étudiées par la suite. Sans pouvoir donner une explication absolue à cette aberration, nous avons considéré que: 1 - les contributions magnétiques étant généralement inférieures d'un ordre de grandeur à celle des contributions nucléaires et que 2 - les paramètres atomiques affinés du site tétraédrique sont des valeurs moyennes entre celles de Fe et Co (et ultérieurement Ni), il n'est pas interdit de penser que la considération de contributions magnétiques faibles voire très faibles, permettrait de moduler l'accord mais rendant ainsi

l'affinement indéterministe quant à cette contribution. Ici nous considérerons que le site tétraédrique n'est plus polarisé magnétiquement à 550 K.

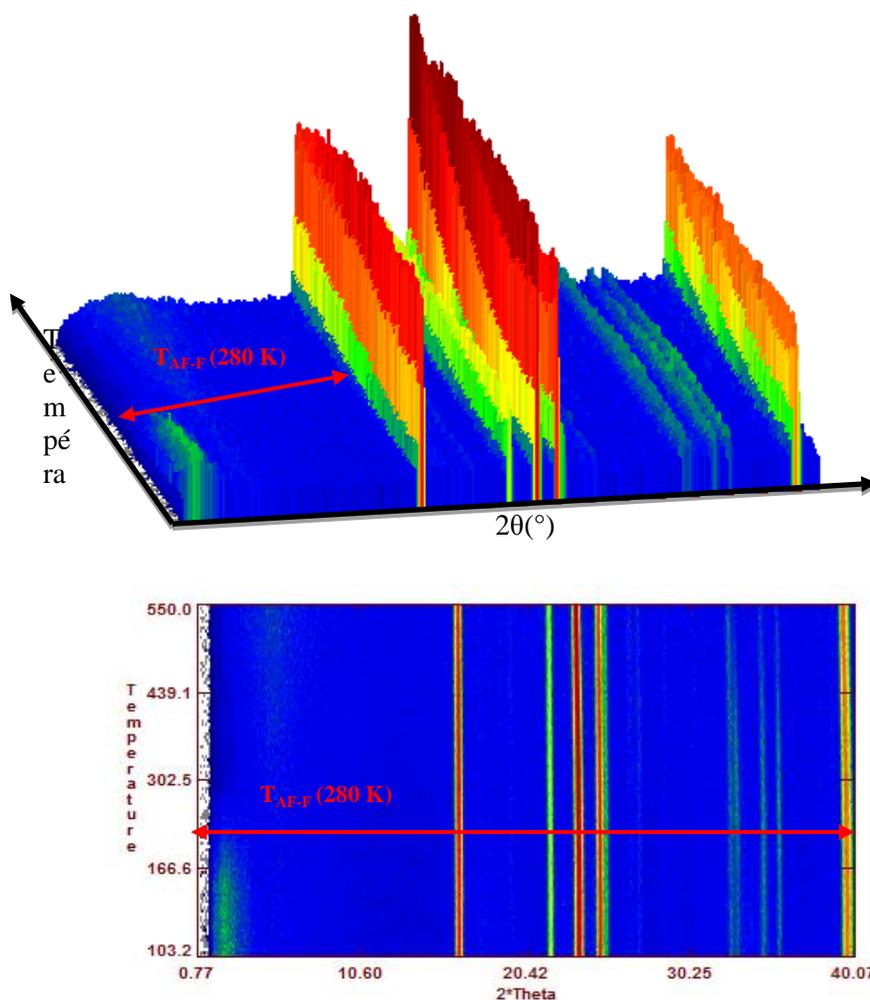


Figure III.10 : Projections 2D (bas) et 3D (haut) du diffractogramme neutronique de $MnFe_{0.35}Co_{0.65}P$ en fonction de température ($\lambda = 1.28 \text{ \AA}$)

Le diffractogramme neutronique enregistré à **300 K** est très similaire à celui reporté à la **Figure III.11** pour $T = 550 \text{ K}$. Le **Tableau III.7** donne les valeurs des paramètres de maille et des positions atomiques affinées, valeurs en bon accord avec ce qui a été déterminé par DRX et aussi reporté pour $MnFe_{0.40}Co_{0.60}P$ [CHA, 10].

Un premier affinement des composantes magnétiques du diffractogramme neutronique à 300 K pour $MnFe_{0.35}Co_{0.65}P$ selon le mode Γ_4 de $Pnma$ conduit aux valeurs de $M(Mn) \sim 1.95 \mu_B$ et $M(Fe,Co) \sim 1.2 \mu_B$. Revenant à la **Remarque** formulée ci-dessus, et d'une part en accord avec la littérature dédiée aux composés orthorhombiques essentiellement reportés dans les thèses de Chenevier [CHE, 90], Sredniawa [SRE, 01], les travaux de Chajec [CHA, 10] puis la littérature qui y est dédiée, et d'autre part en accord avec les informations données par une étude de spectrométrie ^{57}Fe Mössbauer et les calculs de structure électronique (deux études reportées en annexe dans ce mémoire), il apparaît que la valeur du moment magnétique du site tétraédrique est

de façon cohérente de l'ordre de 0.4-0.5 μ_B au maximum. Une telle valeur a donc été introduite et initialement fixée dans les affinements suivants, diminuant même quelque peu le R_M en dessous de 16%. Les valeurs attribuées au site pyramidal (Mn) et tétraédrique (Fe,Co) sont respectivement de 1.95 et 0.4 μ_B . La valeur du moment par formule à 300 K et sous champ infini est voisine de 2.4 μ_B , en très bon accord avec les mesures d'aimantation (**Figures III.6** à 5 K) d'une part et la valeur des moments magnétiques de 1.9 μ_B et 0.25 μ_B , d'autre part, respectivement pour Mn et (Fe,Co) déterminés par diffraction neutronique pour $MnFe_{0.40}Co_{0.60}P$ [**CHA, 10**].

A **100 K** le diffractogramme neutronique comporte des raies supplémentaires par rapport au diagramme de la phase nucléaire à 550 K. Aux bas angles, un premier pic d'intensité importante apparaît puis décroît progressivement avec l'augmentation de la température (**Figure III.10**), indice qui nous autorise à s'orienter vers un mode magnétique incommensurable. L'angle de Bragg du satellite (000) $^\pm$ aide à guider vers la bonne valeur du vecteur de propagation, pour cette composition. Cependant son maximum qui n'est pas tout à fait bien défini, subit la coupure du *beam-catcher* pour le faisceau direct. Mais grâce à la bonne détermination des paramètres de maille de la phase nucléaire à 100 K, le vecteur de propagation a été déterminé avec l'observation de petits pics satellites magnétiques comme étant $q = [0, 0, 0.205]$.

Par analogie avec l'analyse de Chenevier [**CHE, 90**] menée sur le composé orthorhombique $(Fe_{1-x}Mn_x)_2P$ pour $x = 0.2$ et 0.3 , le vecteur de propagation retenu est donc orienté suivant z , avec $q = (0, 0, q_z)$ confirmant celle plus récente de Chajec [**CHA, 10**] sur le système $MnFe_{1-x}Co_xP$. Cependant la différence entre le diffractogramme neutronique à 100 K et celui à 550 K fait apparaître deux types de contributions magnétiques pour $MnFe_{0.35}Co_{0.65}P$. Ces contributions magnétiques sont indexables selon deux modes, ferromagnétique avec $q_c = (0, 0, 0)$ correspond à une phase ferromagnétique suivant la configuration $A_xF_yC_z$ (sous-groupe $Pn2_1a$) et $q_i = (0, 0, 0.205)$ relatif à une structure magnétique incommensurable (sous-groupe $Pnm2_1$).

Le diffractogramme neutronique enregistré sur $MnFe_{0.35}Co_{0.65}P$ à 100 K (**Figure III.11c**), montre deux types de contributions magnétiques qui relèvent de symétries différentes. Il s'agit donc d'un mélange de phases magnétiques, c'est-à-dire que la transition dite AF – F s'étale en fait sur une certaine plage de température englobant 100 K (problème d'hystérèse magnétique, déviations à la composition au sein de l'échantillon), dans une zone du diagramme de la **Figure III.3** où la transition décroît très rapidement en température entre $x = 0.6$ et 0.8 . A noter que pour $x = 0.6$, la structure magnétique décrite par Chajec pour $MnFe_{0.40}Co_{0.60}P$ a été trouvée totalement de type AF incommensurable, de plus à 5 K avec cependant $q = [0, 0, 0.16]$. Pour ce dernier point il faut souligner que le vecteur de propagation q décroît très vite avec la composition dans cette zone du diagramme et qu'il décroît également avec la température [**CHA, 10**].

Le résultat de l'affinement des paramètres de maille et des positions atomiques (valeurs moyennes) est reporté au **Tableau III.7**. On ne note pas d'anomalie significative par rapport à ce qui provient de l'analyse par DRX en fonction de la température. En fait la transition AF-F ne s'accompagne pas d'un effet magnéto-élastique marqué.

Le **Tableau III.7** décrit les deux types de composantes magnétiques telles qu'elles ont été affinées par méthode de Rievel. On peut donc estimer qu'à 100 K, il y a environ $\sim 50\%$ de l'échantillon qui est encore en phase ferromagnétique et donc $\sim 50\%$ qui a transité vers l'état antiferromagnétique incommensurable, en supposant que le moment magnétique du manganèse est resté constant à la transition avec une valeur de l'aimantation à saturation qui est voisine de 2 $\mu_B/f.u.$

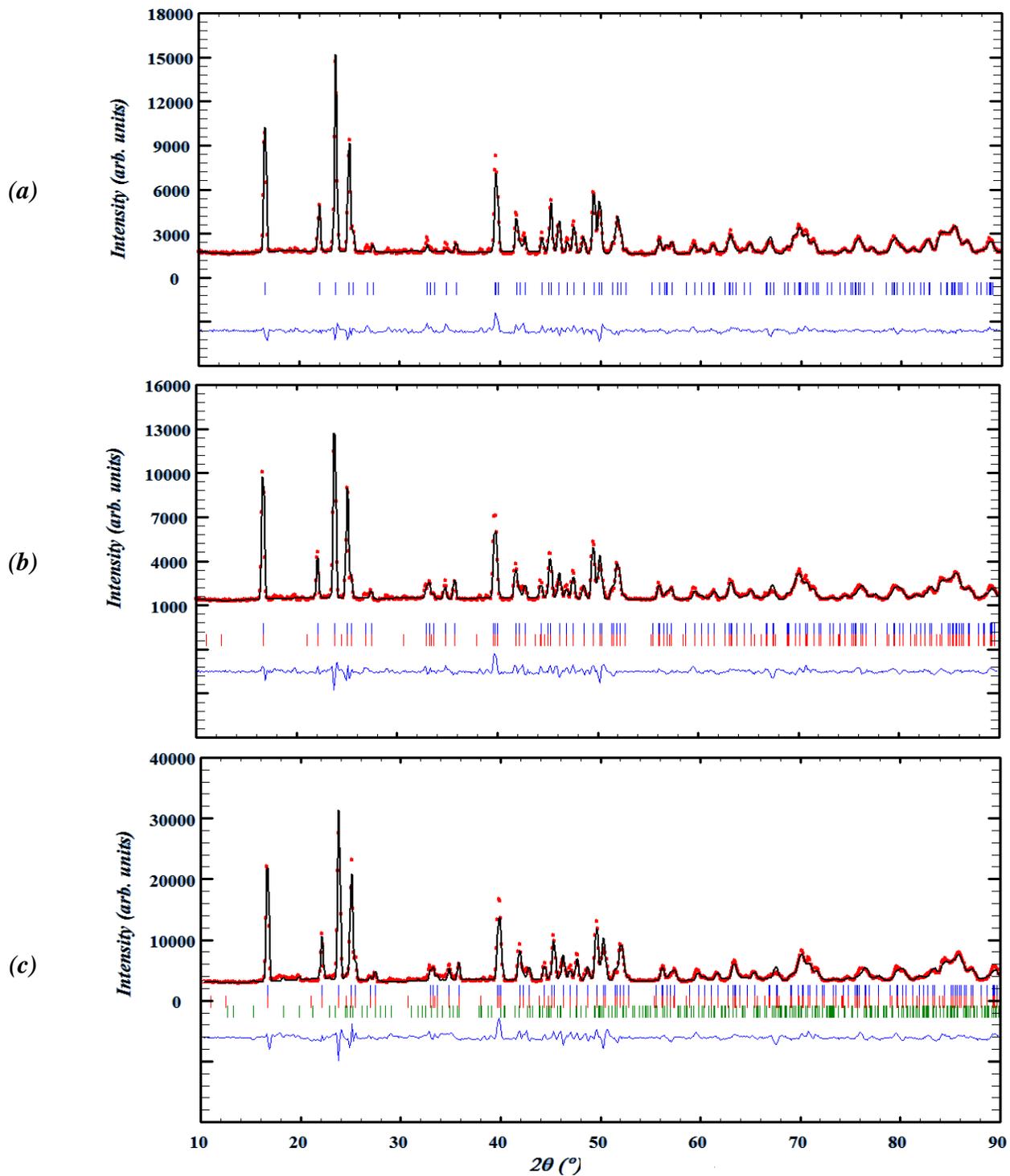


Figure III-11: Diffractogrammes représentatifs de l'affinement des structures nucléaires et magnétiques de $MnFe_{0.35}Co_{0.65}P$, (a)- phase nucléaire à 550 K, (b)- phase ferromagnétique à 300 K suivant le mode $(-F_y)$, et (c)- les deux phases à 100 K, ferromagnétique suivant le mode $(A_x F_y C_z)$ et antiferromagnétique incommensurable suivant le mode $(V^+ - V)$.

MnFe_{0.35}Co_{0.65}P				
T(K) SG	Paramètres de maille a, b, c(Å) et V(Å³)	Positions atomiques x, y = 1/4, z	M(Mn) (μ_B)	M(Fe_{0.35}Co_{0.65}) (μ_B)
550 K Pnma	5.9223[2] 3.5331[2] 6.7091[3] V(Å ³) = 140.42[1]	Mn (0.9727[8], 0.6675[8]) Co (0.8541[5], 0.0605[6]) Fe (0.8552[5], 0.0605[4]) P (0.2305[7], 0.1243[6])	-	-
	R _B = 8 %		-	
300 K Pnma	5.9052[3] 3.5124[2] 6.6878[4] V(Å ³) = 138.71[1]	Mn (0.97380[9], 0.66745[9]) Co (0.85398[7], 0.06064[7]) Fe (0.85398[7], 0.06064[7]) P (0.23168[7], 0.12415[6])	(- F_y -) ↔ q = (0, 0, 0)	
	R _B = 8 %		1.95 [0.1]	0.40 [0.2]
		R _M = 13 %		
100 K Pn2 ₁ a puis Pnm2 ₁	5.89854[3] 3.50494[2] 6.67609[4] V(Å ³) = 138.02[1]	Mn (0.97439[8], 0.66814[8]) Co (0.85399[7], 0.06051[6]) Fe (0.85399[7], 0.06051[6]) P(0.23070[7], 0.12408[6])	(A_xF_yC_z) ↔ q = (0, 0, 0)	
			1.98[0.1]	0.53[0.2]
			R _M = 13 %	
			(V+·V-) ↔ q = (0, 0, 0.205)	
R _B = 10 %		2.12[0.2]	0.38[0.3]	
		R _M = 33 %		

Tableau III.7 : Paramètres de maille, positions atomiques, composantes magnétiques selon x, y et z pour Mn et Fe,Co, à 550, 300 et 100 K.

Le composé MnFe_{0.35}Co_{0.65}P présente donc une réorientation de moments en fonction de la température, qui rappelle le cas du ferromagnétique (Fe_{0.75}Co_{0.25})₂P de symétrie orthorhombique, tel qu'à 90 K, les moments sont selon l'axe c et à 294 K ils sont parallèles à l'axe b. Ces réorientations des spins interviennent à des concentrations moyennes en électrons 3d voisines [ROG, 70] car le même comportement est observé avec (Fe_{0.7}Mn_{0.3})CoP. Ici la configuration antiferromagnétique de basse température se présente comme une cycloïde se développant dans le plan (101) la direction de propagation étant établie selon l'axe z, alors qu'à la configuration haute température, essentiellement ferromagnétique correspond l'axe de facile aimantation [010] c'est-à-dire selon les canaux triangulaires de la structure.

III-2. Substitutions de Ni au Fe en sites tétraédriques: Mn(Fe,Ni)CoP

III-2.1. Etude structurale

La qualité et l'homogénéité de chaque composition MnFe_{0.35-x}Ni_xCo_{0.65}P pour x = 0, 0.15, 0.2 et 0.25 ont été contrôlées par diffraction des rayons X, puis par microanalyse X (EDX). Plusieurs essais de traitements thermiques ont été réalisés à des températures inférieures à 750°C, immédiatement après application des cycles thermiques initiaux et progressifs jusqu'à 500°C. Ainsi, des recuits jusqu'à 880°C pendant 4 jours se sont avérés suffisants pour obtenir des solutions solides monophasées. L'indexation indique la symétrie orthorhombique - type Co₂Pet tous les atomes Mn, M' = (Fe,Co,Ni) et P sont sur les sites 4c de Pnma. La DRX est illustrée à la **Figure III.12** et les résultats des affinements sont récapitulés au **Tableau III.8**.

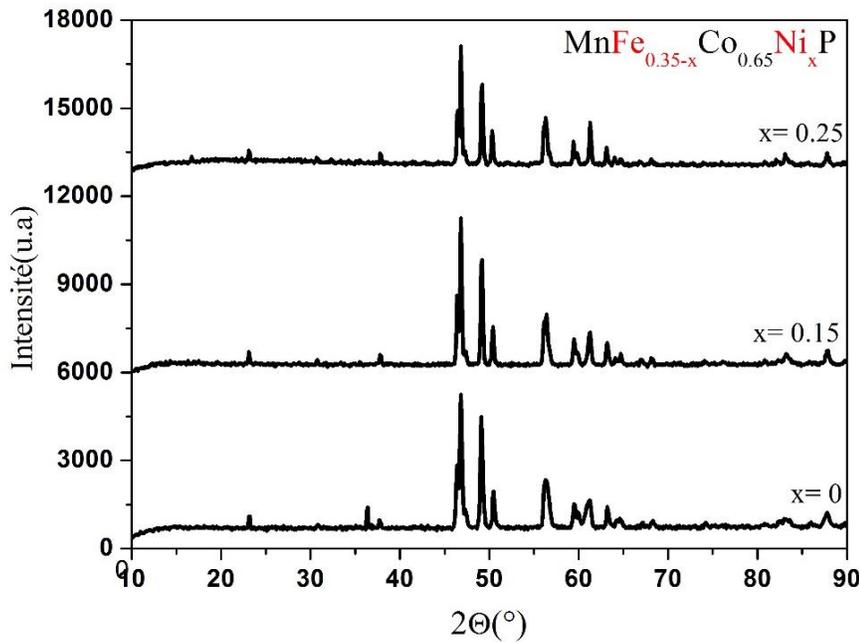


Figure III.12: DRX de la série $MnFe_{0.35-x}Co_{0.65}Ni_xP$ avec $\lambda(Co) = 1.74 \text{ \AA}$.

$MnFe_{0.35-x}Co_{0.65}Ni_xP$ SG (Pnma)				
	x = 0	x = 0.15	x = 0.2	x = 0.25
a (Å)	5.9370 [4]	5.9405 [9]	5.9563 [4]	5.9497 [9]
b (Å)	3.5190 [7]	3.5125 [5]	3.5188 [2]	3.5120 [5]
c (Å)	6.7215 [6]	6.7350 [1]	6.7608 [4]	6.7530 [1]
V Å ³	140.429	140.526	141.698	141.110
Mn (x, z)	(0.9751 [1], 0.67118 [9])	(0.9706 [9], 0.6693 [7])	(0.9696 [4], 0.6683 [4])	(0.9700 [1], 0.6729 [8])
Co (x, z)	(0.85912 [9], 0.06286 [9])	(0.8592 [8], 0.0628 [7])	(0.8552 [5], 0.0646 [4])	(0.8585 [9], 0.0635 [8])
Fe (x, z)	(0.85912 [9], 0.06286 [9])	(0.8592 [8], 0.0628 [7])	(0.8552 [5], 0.0646 [4])	(0.8585 [9], 0.0635 [8])
Ni (x, z)	-	(0.8592 [8], 0.0628 [7])	(0.8552 [5], 0.0646 [4])	(0.8585 [9], 0.0635 [8])
P (x, z)	(0.232 [2], 0.126 [2])	(0.232 [1], 0.127 [1])	(0.2364 [7], 0.1279 [6])	(0.233 [2], 0.124 [1])
RB (%)	4.2	2	2.3	1.7

Tableau III-8: Affinements structuraux de $MnFe_{0.35-x}Co_{0.65}Ni_xP$ pour $x = 0, 0.15, 0.2$ et 0.25

L'évolution des paramètres de maille en fonction de la concentration de Ni ne suit pas toujours la loi de Vegard (Figure III.13), donc pour les composés substitués les paramètres de maille ne varient pas linéairement avec la composition [FOU, 53]. Les deux paramètres les plus grands a et c (perpendiculaires à l'axe des canaux triangulaires) varient de manière similaire, avec un net changement de pente pour $x = 0.2$, tandis que le paramètre court b (selon les canaux triangulaires) passe par un minimum puis un maximum pour $x = 0.15$ et 0.2 (Figure III.5). Ces résultats traduisent une variation inattendue du volume de la maille car le rayon atomique du nickel est inférieur à celui du fer, cependant au-delà de $x = 0.2$ la réduction atomique apparaît reprendre son cours. Ce comportement anormal n'est toutefois pas unique pour les pnictures où on substitue Ni à Fe. En effet, des variations similaires ont été observées par Roger avec le système $(Fe_{1-x}Ni_x)_2P$ de type Fe_2P , où les deux paramètres a (perpendiculaire aux canaux) et c (selon les canaux) passent respectivement par un maximum et un minimum, avec une anomalie de volume pour $x = 0.85$ [ROG, 70].

Les affinements montrent que la substitution ne change ni la structure cristalline ni la répartition des atomes métalliques sur les deux types de polyèdres P et T. Les sites pyramidaux sont uniquement occupés par Mn (plus gros et plus électropositif) tandis que Fe, Co et Ni (plus petits et plus électronégatifs) occupent statistiquement les sites tétraédriques.

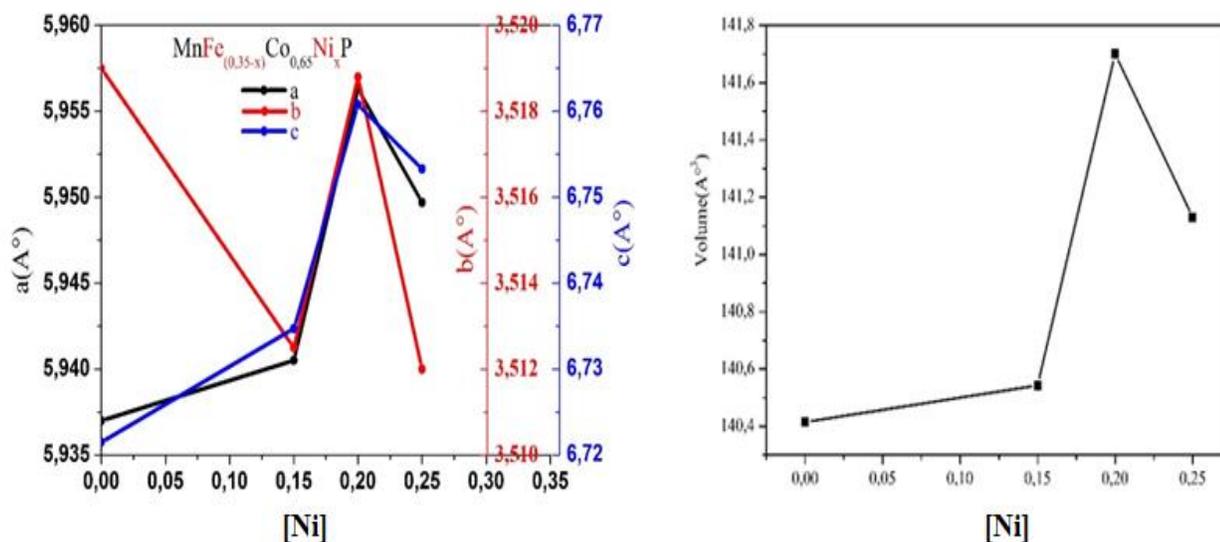


Figure III.13: Paramètres (gauche) et volume de la maille (droite) en fonction du taux de substitution de Fe par Ni dans le système $MnFe_{0,35-x}Co_{0,65}Ni_xP$ (les lignes sont des guides pour l'œil).

Afin de suivre le comportement thermique des paramètres de maille du système $MnFe_{0,35-x}Co_{0,65}Ni_xP$, une étude dilatométrique a été réalisée sur toutes les compositions : $x = 0, 0,15, 0,2$ et $0,25$. Un comportement unique a été observé pour toutes les compositions. A titre d'exemple, la **Figure III.14** présente les résultats obtenus pour $MnFe_{0,1}Co_{0,65}Ni_{0,25}P$. De part et d'autre de la température de Curie, les paramètres de maille augmentent rapidement et plutôt linéairement avec la température. Au voisinage de la transition, on observe une discontinuité des plus grands paramètres, a et c. Par contre la transition est insignifiante sur le paramètre court b et sur le volume V. On peut conclure à un effet magnéto-volumique négligeable, bien qu'un effet magnéto-élastique à la transition F-P ait été détecté. Ces résultats sont en accord avec ceux publiés par B. Średniawa sur le système orthorhombique $(Co_{1-x}Mn_x)_2P$ pour $x = 0,65$ [ŚRE,02].

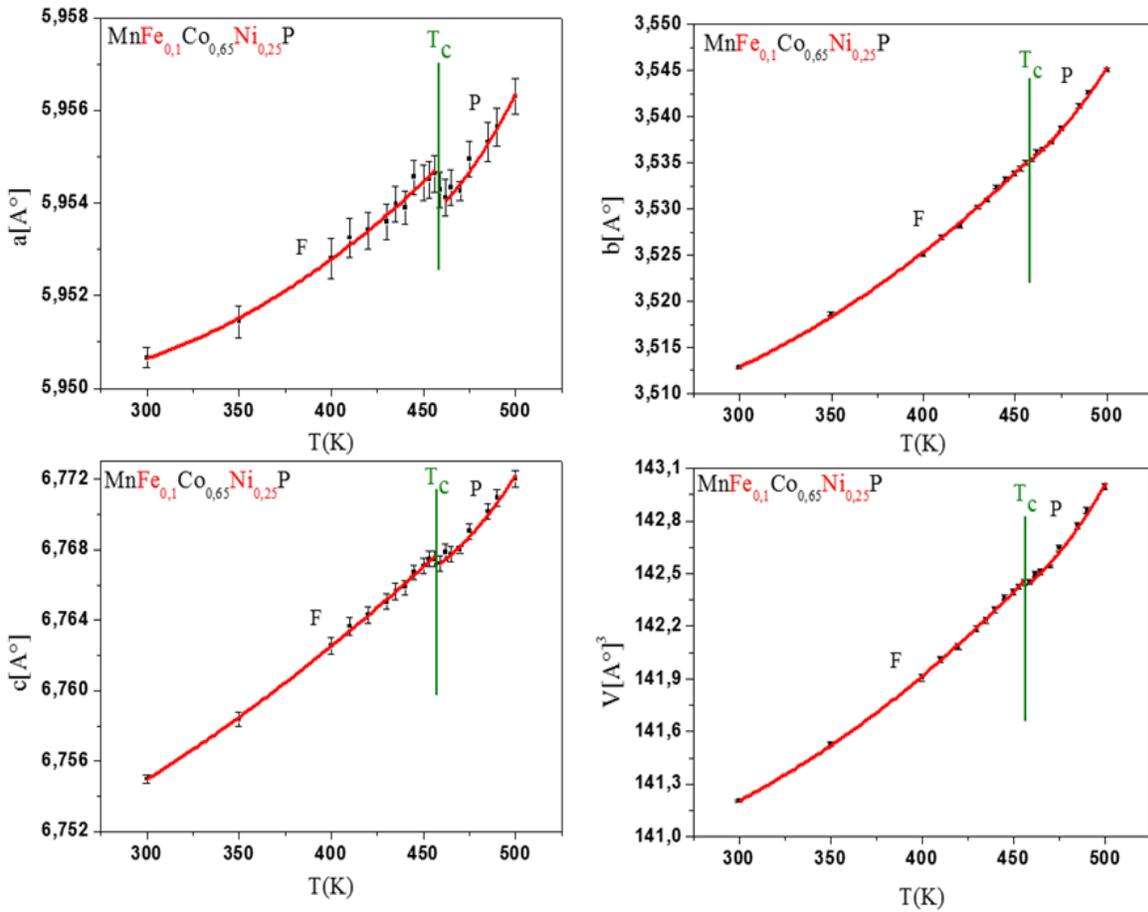


Figure III.14 : Paramètres et volume de la maille en fonction de la température de $\text{MnFe}_{0.1}\text{Co}_{0.65}\text{Ni}_{0.25}\text{P}$.

III-2.2. Evolution de l'aimantation en fonction de la température et du champ appliqué

Des courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique $M(H)$ à température constante, ainsi que l'aimantation en fonction de la température $M(T)$ sous champ de 0.05 T, ont été enregistrées sur les deux magnétomètres à extraction, BS2 et BS1 (Figure III.15a et b). Une forte variation d'aimantation est observée en chauffant et en refroidissant dans une large gamme de température. La disparition de la transition AF \rightarrow F à basse température avec la substitution implique l'extension du diagramme de phase magnétique par rapport au système MnFeP-MnCoP vers la partie plus riche en Fe et parallèlement la diminution en température du domaine ferromagnétique avec l'augmentation de la teneur en Ni. En effet, la température de Curie (F \rightarrow P) décroît nettement de 553 ± 1 K pour $x = 0$ à 520, 500 et 453 K respectivement, pour $x = 0.15, 0.2$ et 0.25 (Figure II.18).

D'une manière générale, dans les pnictures de métaux 3d, la température de transition magnétique est sensible aux interactions entre sites pyramidaux ($J_{\text{PYR-PYR}}$), puis entre sites tétraédriques et pyramidaux ($J_{\text{PYR-TET}}$) car les distances intermétalliques les plus courtes sont de peu supérieures (~ 0.2 \AA) à celles mesurées dans les métaux et leurs alliages binaires. Il en va de même avec les sites tétraédriques ($J_{\text{TET-TET}}$) mais alors les moments portés par les atomes y sont souvent faibles, d'où une contribution minimale à l'échange. Ceci est

supporté par le modèle de Slater-Néel (**Figure III.16a**) qui témoigne de la dépendance de l'énergie d'interaction aux distances (recouvrement orbitaux) entre les métaux de transition.

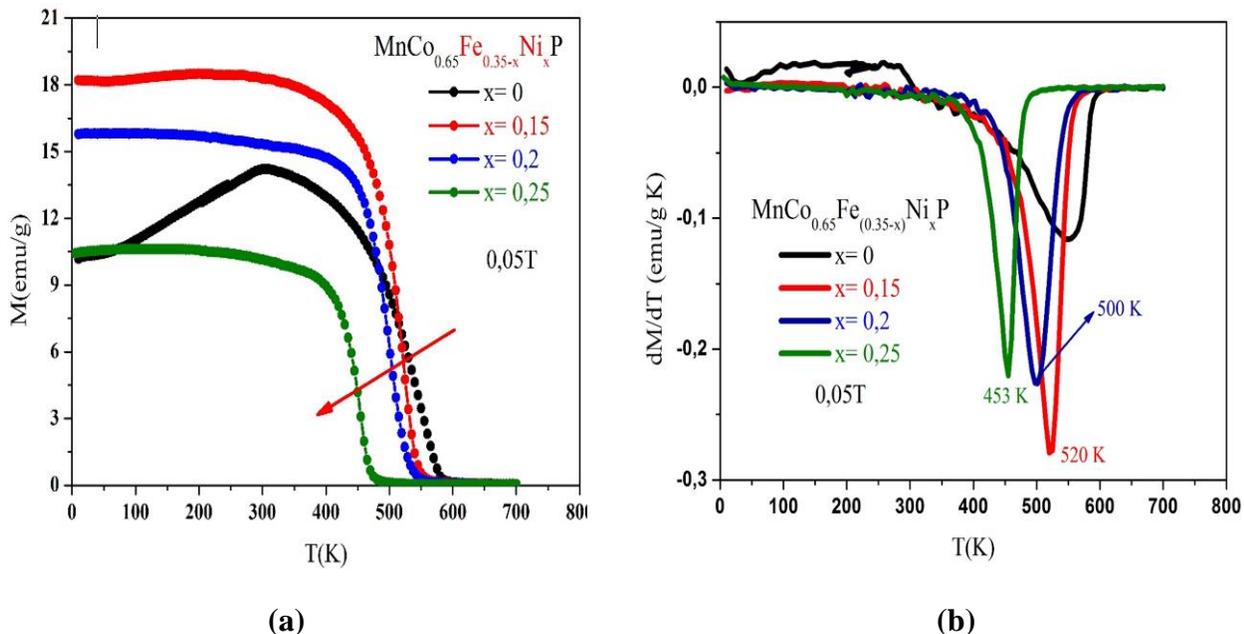


Figure III.15 : Dépendance thermique (a) de l'aimantation $M(T)$ des solutions $\text{MnFe}_{0.35-x}\text{Co}_{0.65}\text{Ni}_x\text{P}$ sous 0,05T et (b) dérivée de l'aimantation par rapport à la température.

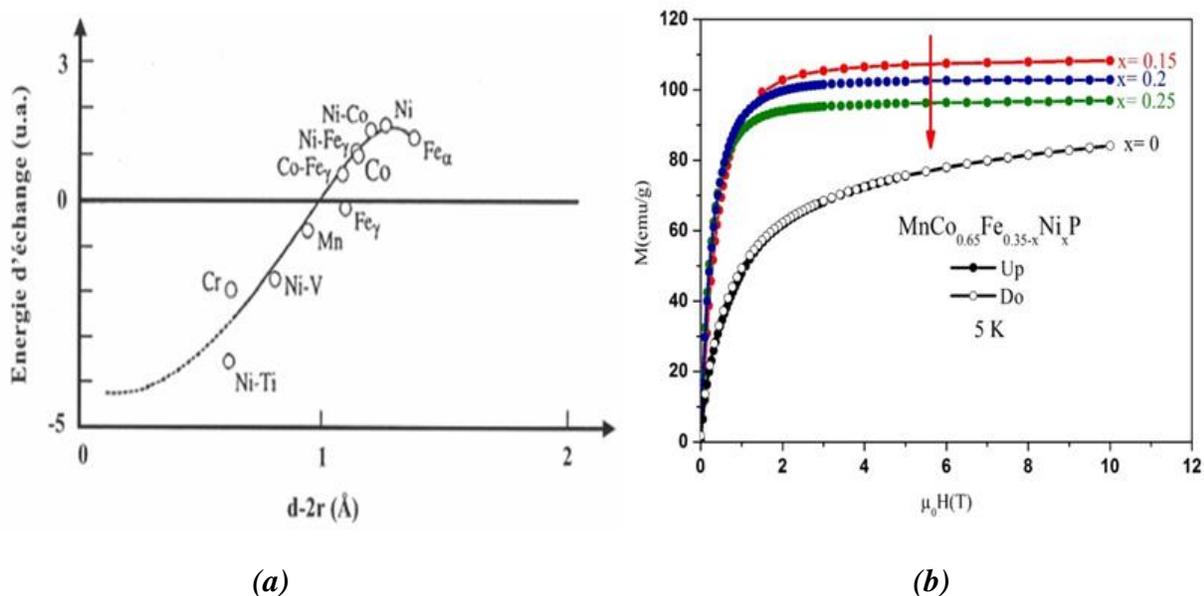


Figure III.16 : (a) Courbe de Slater-Néel présentant l'énergie d'échange en fonction de la distance entre couches magnétiques (d : distance entre deux atomes, r : rayon moyen de la couche magnétique) dans des métaux et alliages d'éléments 3d [NEE, 78], (b) Aimantation de la solution solide $\text{MnFe}_{0.35-x}\text{Co}_{0.65}\text{Ni}_x\text{P}$ à 5 K.

Les distances interatomiques (inférieures à 3.5 Å) ont été affinées et sont reportées au **Tableau III.9**. Les distances les plus sensibles à la substitution Fe par Ni sont celles de type Mn-TET, dont 2/6 croissent d'environ de $6 \cdot 10^{-2}$ Å et 4/6 décroissent de $\approx 5 \cdot 10^{-2}$ Å. On observe par ailleurs une faible augmentation des distances Mn-Mn, de $2 \cdot 10^{-2}$ Å et les distances Mn-P et TET-P sont presque inchangées. Si l'évolution des distances Mn-TET joue un rôle prépondérant quant à la diminution de la température de Curie, celle-ci dépend également de l'amplitude des moments magnétiques.

D'après le modèle du champ moléculaire de Weiss pour décrire un matériau ferromagnétique, la température de Curie s'écrit sous la forme ci-dessous (**Equation III.1**) où C est définie comme étant la constante de Curie, w est le coefficient de champ moléculaire traduisant la force des interactions mentionnées ci-dessus, N est le nombre d'atomes magnétiques par unité de volume, $M_0 = N \cdot m_0$ l'aimantation à saturation, m_0 le moment magnétique par atome et k_B la constante de Boltzmann.

$$T_C = C w w e c C = \mu_0 M_0^2 / 3 k_B N \quad \text{Eq III.1}$$

300 K	0	0.15	0.2	0.25
(Fe, Co, Ni)-(Fe, Co, Ni) (Å)	2x 2.5823	2x 2.5874	2x 2.6159	2x 2.6029
Mn-(Fe, Co, Ni) (Å)	1x 2.6990	1x 2.7594	1x 2.7699	1x 2.7542
	1x 2.7359	1x 2.7672	1x 2.7795	1x 2.7843
	2x 2.7582	2x 2.7182	2x 2.7279	2x 2.7032
	2x 2.7441	2x 2.7211	2x 2.7093	2x 2.7240
Mn-Mn (Å)	2x 3.1577	2x 3.1738	2x 3.1784	2x 3.1633
	2x 2.8974	2x 2.8728	2x 2.8938	2x 2.9135
Mn-P (Å)	1x 3.4315	1x 3.4759	1x 3.4958	1x 3.4513
	1x 2.4558	1x 2.4323	1x 2.4386	1x 2.4325
	2x 2.5527	2x 2.5540	2x 2.5530	2x 2.5630
	2x 2.4800	2x 2.4822	2x 2.4904	2x 2.4787
P-(Fe, Ni, Co) (Å)	1x 2.2729	1x 2.2881	1x 2.3157	1x 2.3058
	1x 2.2098	1x 2.1980	1x 2.1894	1x 2.2096
	2x 2.2414	2x 2.2496	2x 2.2594	2x 2.2462
P-P (Å)	2x 3.4005	2x 3.3960	2x 3.4013	2x 3.4227

Tableau III.9: Distances interatomiques de $MnFe_{0.35-x}Co_{0.65}Ni_xP$ pour $x = 0, 0.15, 0.2$ et 0.25 .

Des mesures d'aimantations ont été réalisées à 5 K en montant et descendant le champ appliqué (Up/Down) (**Figure III.16b**). Elles apparaissent totalement réversibles. Les moments magnétiques extrapolés à 5 K pour chacun des échantillons sont reportés **Figure III.17**. L'aimantation à saturation atteint un maximum à faible teneur de Ni ($x=0.15$), avec $2.79 \mu_B/f.u.$ On observe ensuite une décroissance linéaire à $2.65 \mu_B/f.u.$ et $2.51 \mu_B/f.u.$, respectivement pour $x=0.2$ et 0.25 (**Tableau III.10**). Cette augmentation de l'aimantation à saturation pour $x=0.15$ nickel est inattendue. Par la suite, la diminution progressive de l'aimantation à saturation est de l'ordre de $0.28 \mu_B/f.u.$ par 1/10 Ni substitué. En fait ceci est tout à fait semblable à ce qui se produit dans le système $Fe_{2-x}Ni_xP$ où dans un premier temps les corrélations et la polarisation magnétiques sont renforcées, pour décroître ensuite très rapidement lorsque le taux de Ni croît [**ROG, 70**]. Il s'agit d'un effet de bande lié au caractère magnétisme fort de Ni contrairement à celui de Fe.

La composition $\text{MnFe}_{0.35}\text{Co}_{0.65}\text{P}$ possède une anisotropie magnéto-cristalline uniaxiale notable, qui diminue visiblement avec la substitution de Fe par Ni. L'augmentation du champ tend à aligner les moments magnétiques individuels avec une valeur critique $B_s = \mu_0 H_s \approx 3 \text{ T}$ pour $x = 0.15$ et 0.2 et 2 T pour $x = 0.25$.

	Température de Curie	Moment magnétique total
$\text{MnFe}_{0.35}\text{Co}_{0.65}\text{P}$	553 K	$2.56 \mu_B/\text{fu}$
$\text{MnFe}_{0.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.65}\text{P}$	520 K	$2.79 \mu_B/\text{fu}$
$\text{MnFe}_{0.15}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.65}\text{P}$	500 K	$2.65 \mu_B/\text{fu}$
$\text{MnFe}_{0.1}\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.65}\text{P}$	453 K	$2.51 \mu_B/\text{fu}$

Tableau III.10: Propriétés magnétiques de la série $\text{MnFe}_{0.35-x}\text{Co}_{0.65}\text{Ni}_x\text{P}$, pour $x = 0, 0.15, 0.2$ et 0.25 .

En champ faible, la variation de M est linéaire en H avec une pente égale à :

$$\frac{dM}{dH_0} = (N + 2K_1/\mu_0 M_S^2)^{-1} \quad \text{Eq III.2}$$

où N est le coefficient de champ démagnétisant [TRE,99].

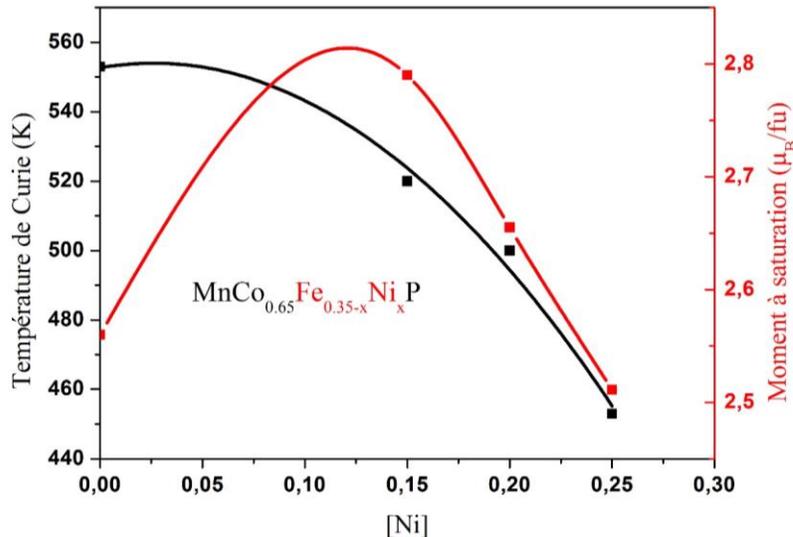


Figure III.17: Aimantation à saturation à 5 K et température de Curie en fonction du taux de Ni dans $\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.35-x}\text{Co}_0\text{Ni}_x\text{P}$ pour $x = 0, 0.15, 0.2, 0.25$.

III-2.3. Comportement de l'entropie magnétique ΔS_m autour de la transition

Comme expliqué **Chapitre I**, c'est au voisinage de la température de Curie que la variation d'entropie magnétique ΔS_m , associée à une variation de champ, est la plus importante. Nous avons appliqué la relation de Maxwell-Weiss à partir des mesures d'aimantation. Ceci revient à calculer l'aire comprise entre deux isothermes autour d'une température donnée sur la plage de champ considérée $\mu_0 \Delta H$, normalisée par la différence de température entre ces deux isothermes. Nous avons calculé les variations d'entropie magnétique pour des intervalles en champ de 0-2 T et 0-5 T. Le premier intervalle correspond à la gamme de champ accessible aux aimants permanents pour l'application à la réfrigération, tandis que le second intervalle permet de comparer nos valeurs avec celles de la littérature (**Figure III.18**).

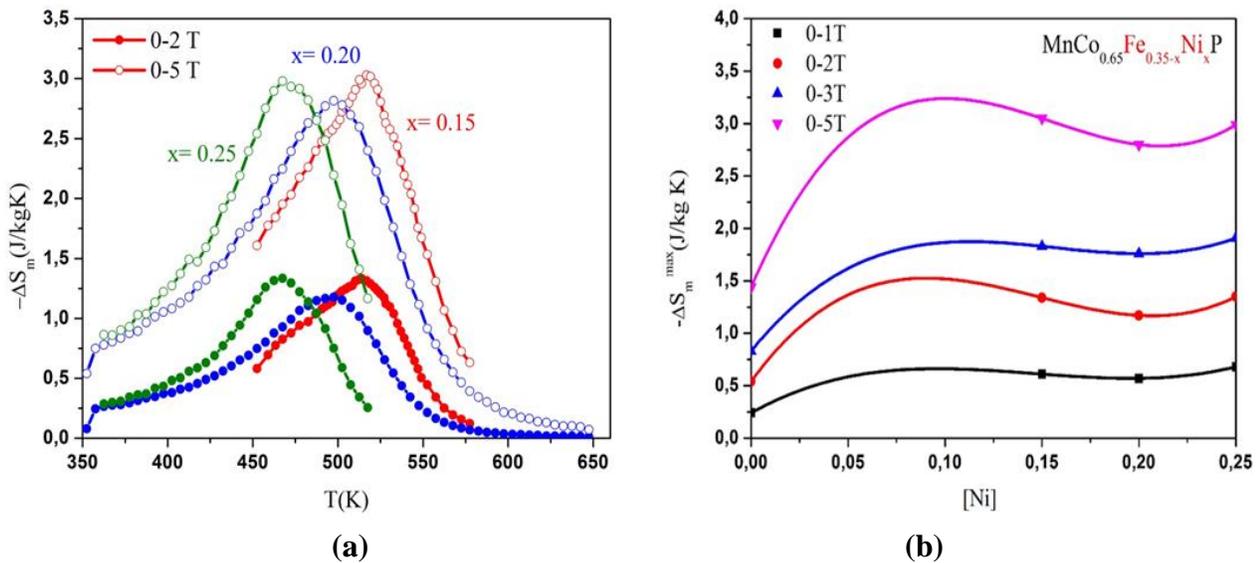


Figure III.18 : (a) Variation de l'entropie magnétique de composés $MnFe_{0.35-x}Co_{0.65}Ni_xP$ pour les variations du champ 0-2 T et 0-5 T, (b) dépendance du maximum de la variation d'entropie

Les isothermes d'aimantation présentés **Figure III.19a**, correspondent aux échantillons substitués Ni pour différentes variations du champ magnétique. Pour tous les composés présentés, on observe une augmentation monotone du maximum d'entropie magnétique autour de la température de Curie avec la valeur de $\mu_0 \Delta H$ appliquée (**Figure III.19b**). La forme de ces courbes est typique d'une transition de 2^{ème} ordre. Les valeurs de maximum de variation de ΔS_m en fonction de la composition, **Figure III.18a**, prouvent que le rapport Fe/Ni influence très sensiblement $\Delta S_m(T_C)$, qui passe de -0.54 J/kgK pour $x=0$ à -1.33 J/kgK pour $x=0.15$, tandis que la variation d'entropie évolue moins au delà de $x=0.15$, soient -1.23 J/kgK et -1.34 J/kgK, respectivement pour $x=0.2$ et 0.25 et 0-2T. Par contre, la substitution de Fe par Ni influence fortement la T_C sur toute l'étendue de composition étudiée, permettant de réduire cette température d'environ 100 K par rapport à la composition nominale.

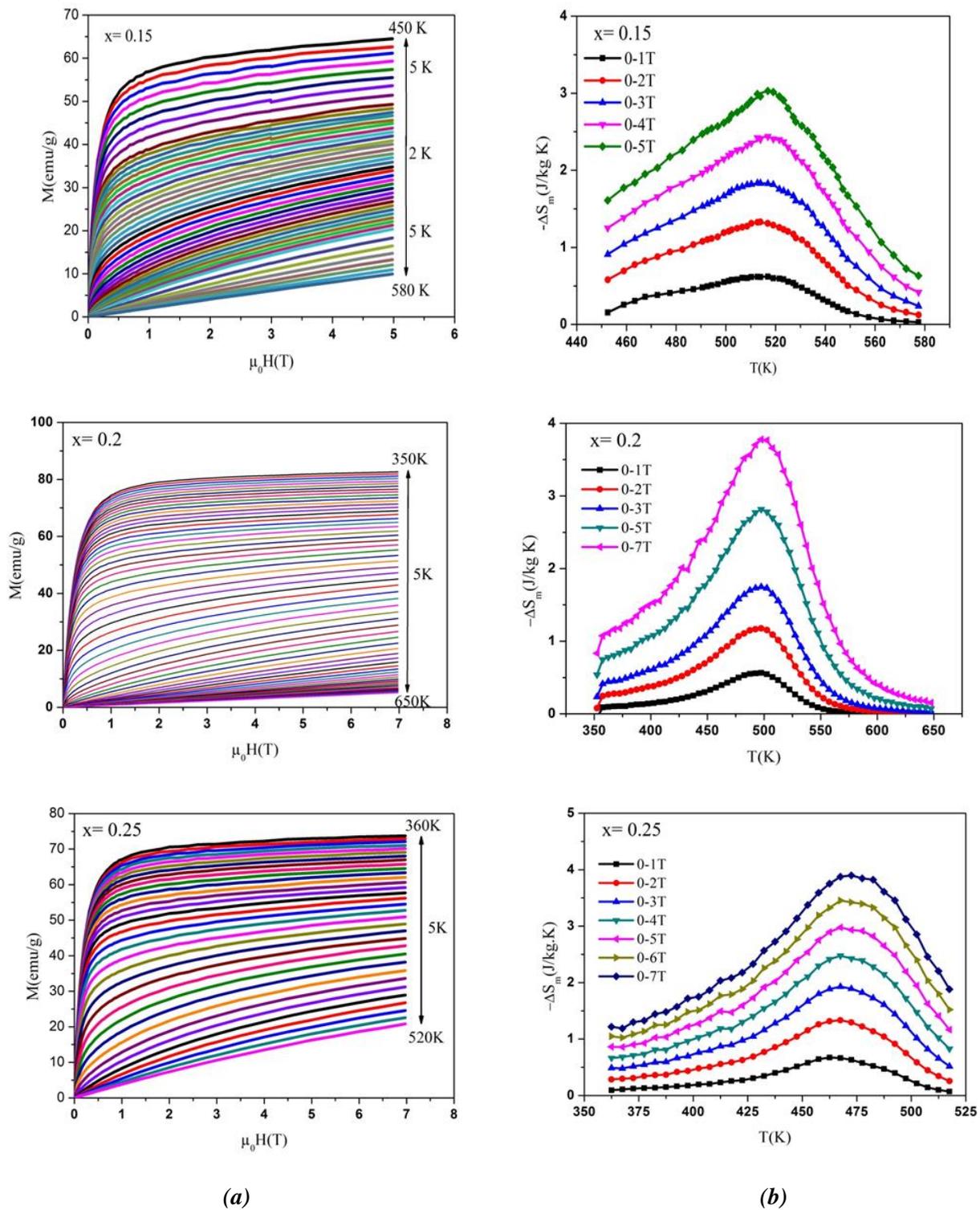


Figure III.19: (a) aimantation isotherme en fonction du champ magnétique, (b) variation thermique d'entropie de $MnFe_{0.35-x}Co_{0.65}Ni_xP$ pour $x = 0.15, 0.2$ et 0.25 , pour différentes variations de champ.

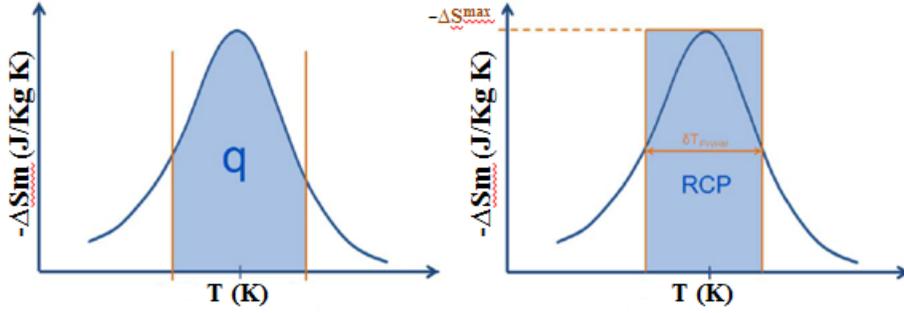


Figure III.20 : Représentation de la capacité de réfrigération q et du pouvoir de refroidissement relatif RCP.

Cependant, la hauteur de maximum des pics de la variation d'entropie magnétique n'est pas le seul critère pertinent pour comparer les différentes compositions. Le profil des courbes $\Delta S_m(T)$ conduit à deux autres critères importants pour les matériaux magnéto-caloriques, qui sont la capacité de réfrigération magnétique notée par q ou parfois RC, et encore la puissance froide notée RCP. Ces deux paramètres correspondent à la quantité de chaleur qui peut être transférée de la source froide vers la source chaude d'un réfrigérateur. La RCP est définie comme le produit de $\Delta S_{m, \max}$ par la largeur à mi-hauteur de la courbe $\Delta S_m(T, \mu_0 \Delta H)$ et q correspond à l'aire de la fonction $\Delta S_m(T, \mu_0 \Delta H)$ dans l'intervalle de température $[T_F, T_C]$ (**Figure III.20**), où T_F est la température de source froide et T_C celle de source chaude. Ces données s'expriment respectivement selon les deux équations (III.3) et (III.4). Concernant le deuxième critère, il y a controverse quant à la définition de T_F et T_C , certains prenant les températures à mi-hauteur des courbes $\Delta S_m(T, \mu_0 \Delta H)$ [RAN, 00], et d'autres définissant T_F et T_C , comme T_{C+25} et T_{C-25} [GSC, 05].

$$RCP = -\Delta S_m^{\max} * \delta T^{FWHM} \quad \text{Eq III.3}$$

$$q = \int_{T_C}^{T_F} \Delta S_m(T, \Delta H) dT \quad \text{Eq III.4}$$

La prise en compte de ces deux paramètres est importante du point de vue pratique, leur évolution pouvant modifier de manière significative la comparaison entre les matériaux, d'autant qu'ils possèdent un caractère 2^{ème} ordre (TSO), comme montré précédemment par les mesures thermomagnétiques $M(T)$ et $M(H)$. En effet, des matériaux impliquant des TSO caractérisés par des $\Delta S_m(T, \mu_0 \Delta H)$ modestes répartis sur une large gamme de température peuvent entrer en compétition avec des matériaux de type 1^{er} ordre (TPO) présentant une $\Delta S_m(T, \mu_0 \Delta H)$ «géantes» mais sur une gamme de température restreinte.

Comme pour $\Delta S_m(T)$, les paramètres RCP et q croissent linéairement avec l'intervalle de champ magnétique appliqué (**Figure III.21a**). Cependant, en augmentant le champ, l'écart entre ces deux paramètres augmente, en particulier pour les compositions $x=0.15$ et $x=0.2$. Sur la **Figure III.21b**, on présente la variation du coefficient de réfrigération magnétique et la puissance de réfrigération en fonction de x . La dépendance est presque constante puis décroît très faiblement pour $x=0.25$. Un point à remarquer, l'évolution de RCP et de q en fonction de x diffère de celle de la variation d'entropie magnétique (**Figure III.18b**). Ainsi, pour $x=0.2$, la valeur de $\Delta S_{m, \max}$ est légèrement plus faible que les deux autres alors que les valeurs obtenues sur RCP et q deviennent les plus intéressantes avec l'augmentation du champ.

(a)

(b)

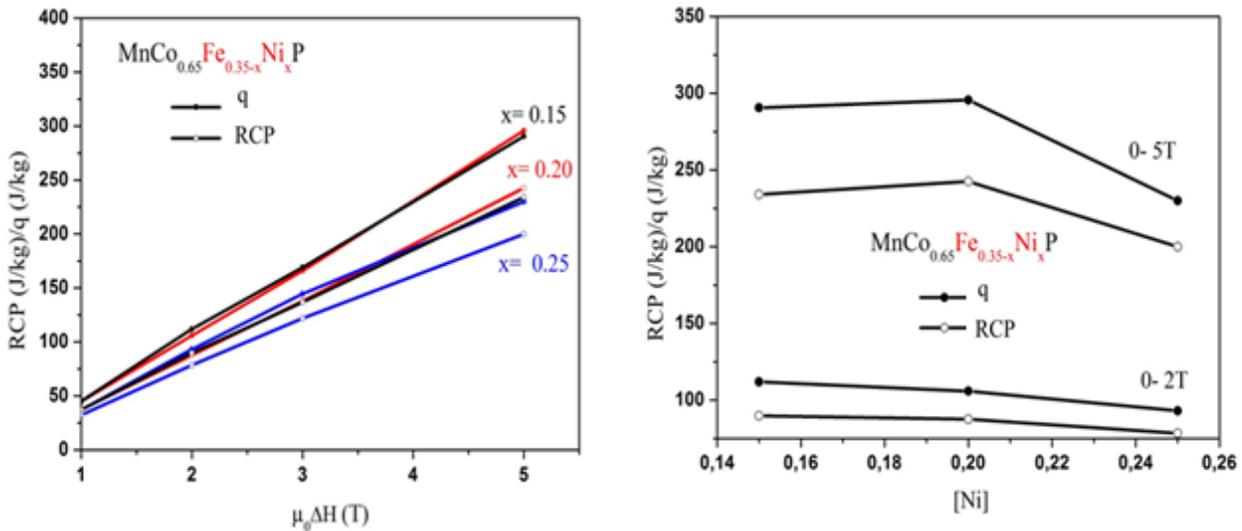


Figure III.21 : Dépendance en champ et en composition de RCP et de q pour $MnFe_{0.35-x}Co_{0.65}Ni_xP$.

III-2.4. Structure magnétique par diffraction neutronique

La structure cristalline a d'abord été affinée à partir des diffractogrammes enregistrés dans l'état paramagnétique à 550 K. Les résultats sont présentés au **Tableau III.11** ci-dessous.

Les diffractogrammes neutroniques « magnétiques » enregistrés à 100K pour deux compositions substituées $MnFe_{0.2}Ni_{0.15}Co_{0.65}P$ et $MnFe_{0.1}Ni_{0.25}Co_{0.65}P$, ne présentent pas de réflexions magnétiques de type incommensurable en référence à la phase nucléaire à 550 K (paramagnétique). Par contre, on note une augmentation d'intensité de certaines réflexions de Bragg spécialement pour (101), (002), (200), (112), (202), (211) et (103), (**Figure III.22b**). Le bon accord entre les intensités théoriques et expérimentales est observé avec le modèle $\Gamma_4 + \Gamma_8$ ($A_xF_yC_z$ - nouvelle description) [FRU, 80]. La substitution partielle de $x = 0.15$ et ensuite de $x = 0.25$ Fe par Ni modifie l'échange magnétique à basse température et la configuration devient simplement ferromagnétique non-colinéaire. Avec l'accroissement de x (Ni), le moment magnétique total décroît de $3.612 \mu_B$ à $3.165 \mu_B$ du fait de la diminution simultanément des moments (Fe, Co, Ni) avec 0.77 et $0.35 \mu_B$ et de Mn avec 2.85 et $2.59 \mu_B$ respectivement pour $x = 0.15$ et 0.25 .

Nous reportons ici au **Tableau III.11**, les résultats des affinements des diffractogrammes obtenus à 100 K qui significativement correspondent à une configuration magnétique différente - essentiellement ferromagnétique et d'axe facile selon y sur Mn et non colinéaire avec de faibles moments sur le site tétraédrique - que celle obtenue à la même température pour la composition de base $MnFe_{0.35}Co_{0.65}P$ qui est une structure modulée incommensurable dans le plan (x, z) .

La transition AF-F avec réorientation de spin est donc déplacée vers la gauche (vers Fe) dans le diagramme $MnFe_{1-x}Co_xP$ lorsque le nickel est substitué au fer. Nous n'avons pas enregistré de diffractogramme neutronique à 300 K de haute statistique par faute de temps, mais cependant les résultats sur le plan configuration magnétique auraient tout à fait corroborés ceux obtenus à plus basse température, ce qui était prévisible à la lumière des mesures magnétiques.

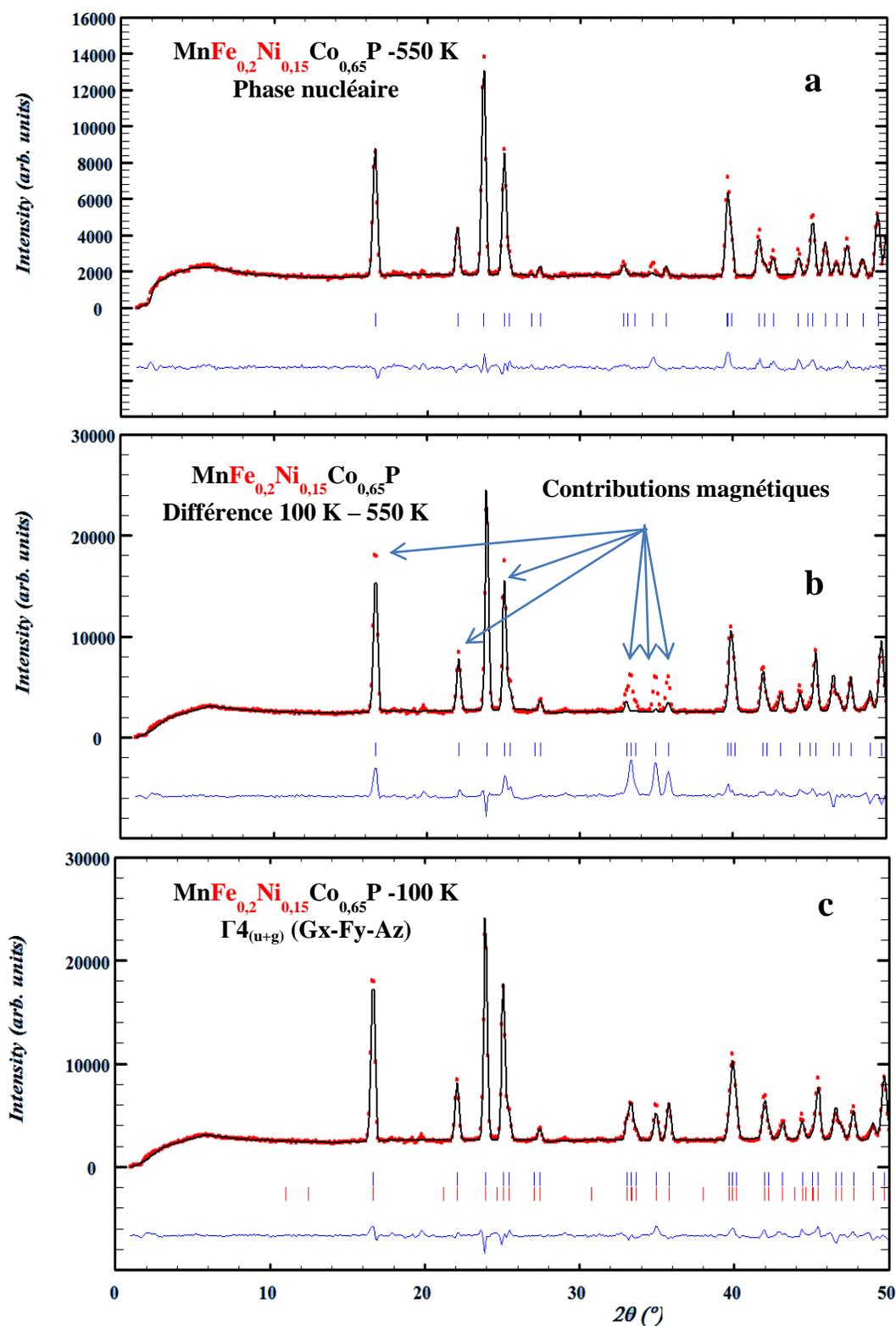


Figure III.22 Affinement des diffractogrammes neutroniques pour le composé $\text{MnFe}_{0.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.65}\text{P}$. a) de la phase nucléaire à 550 K, b) différence entre les diffractogrammes neutroniques à 550 et 100 K (magnétique - nucléaire), c) Affinement du diffractogramme neutronique à 100 K.

MnFe_{0.2}Ni_{0.15}Co_{0.65}P				
T (K) SG	Paramètres de maille a, b, c (Å) et V (Å³)	Positions atomiques x, 1/4, z	M(Mn) (μ_B)	M(Fe,Co,Ni) (μ_B)
550 K Pnma	5.913526[2] 3.524120[1] 6.713228[3] V = 139.90[1]	Mn (0.97312[7], 0.66916[7]) Fe (0.85442[5], 0.06153[5]) Co (0.85442[5], 0.06153[5]) Ni (0.85442[5], 0.06153[5]) P (0.23413[5], 0.12504[4])	-	-
	R _B = 7%		-	
100 K Pn2₁a	5.89535[2] 3.48158[1] 6.68132[2] V = 137.13[1]	Mn (0.97319[7], 0.66925[7]) Fe (0.85442[5], 0.06153[5]) Co (0.85442[5], 0.06153[5]) Ni (0.85442[5], 0.06153[5]) P (0.23412[5], 0.12504[4])	2.85[0.1]	0.77[0.2]
	R _B = 5%		(A _x F _y C _z) ↔ q(0, 0, 0) R _M = 10%,	
MnFe_{0.1}Ni_{0.25}Co_{0.65}P				
550 K Pnma	5.93348[1] 3.53434[1] 6.74434[2] V = 141.43[1]	Mn (0.9708[5], 0.66940[5]) Fe (0.85602[4], 0.06272[4]) Co (0.85602[4], 0.06272[4]) Ni (0.85602[4], 0.06272[4]) P (0.23392[4], 0.12503[3])	-	-
	R _B = 7%		-	
100 K Pn2₁a	5.91714[1] 3.48345[1] 6.71315[2] V (Å ³) = 138.372[6]	Mn (0.97177[5], 0.66839[5]) Fe (0.85772[4], 0.06321[3]) Co (0.85772[4], 0.06321[3]) Ni (0.85772[4], 0.06321[3]) P (0.23396[4], 0.12506[3])	2.59[0.1]	0.35[0.2]
	R _B = 3%		(A _x F _y C _z) ↔ q(0, 0, 0) R _M = 6%,	

Tableau III.11: Paramètres structuraux et magnétiques déduits des diffractogrammes neutroniques de MnFe_{0.2}Ni_{0.15}Co_{0.65}P et MnFe_{0.1}Ni_{0.25}Co_{0.65}P enregistrés à 550 et 100 K.

III-3. Substitutions de Ni à Co en sites tétraédriques: MnFe(CoNi)P

III.3.1. Etude structurale

La structure orthorhombique des composés MnFe_{0.35}Co_{0.65-x}Ni_xP pour x = 0.15, 0.25, 0.35 et 0.45 présente une forte anisotropie dans la dilatation des paramètres de la maille en fonction de la température (Figure III.25).

La substitution partielle d'atomes de nickel au cobalt montre que la maille orthorhombique subit des évolutions très appréciables des paramètres a, b, et ctels qu'ilsinterviennent dans les solutions solides (M_{1-x}M_x)₂P[NYL,72]. Pourtant ici comme pour le cas de la substitution Fe par Ni, l'évolution du volume élémentaire est normale et n'obéit pas à la loi de Végard (Figure III.24b). Avec la substitution de x = 0.15 Ni au Co, le volume augmente d'environ 2 Å³, effet non attendu car R_{Co} > R_{Ni}. A rappeler qu'en 1967, Rundqvist

et al ont déjà remarqué que les paramètres des arséniures au cobalt sont systématiquement moindres que ceux des phases isomorphes au nickel, en particulier sur les couples MnNiAs-MnCoAs et TiNiAs-TiCoAs. Ils ont expliqué que l'accentuation du caractère ionique de la liaison M-X opère au fur et à mesure que diminue le nombre d'électrons 3d du métal [RUN, 67]. Ce comportement pourrait être similaire pour les phosphures [SEN, 73]. Cet effet anormal décroît ensuite considérablement lorsque la teneur en nickel devient plus importante, dû au fait que le rayon atomique de Co est supérieur à celui de Ni.

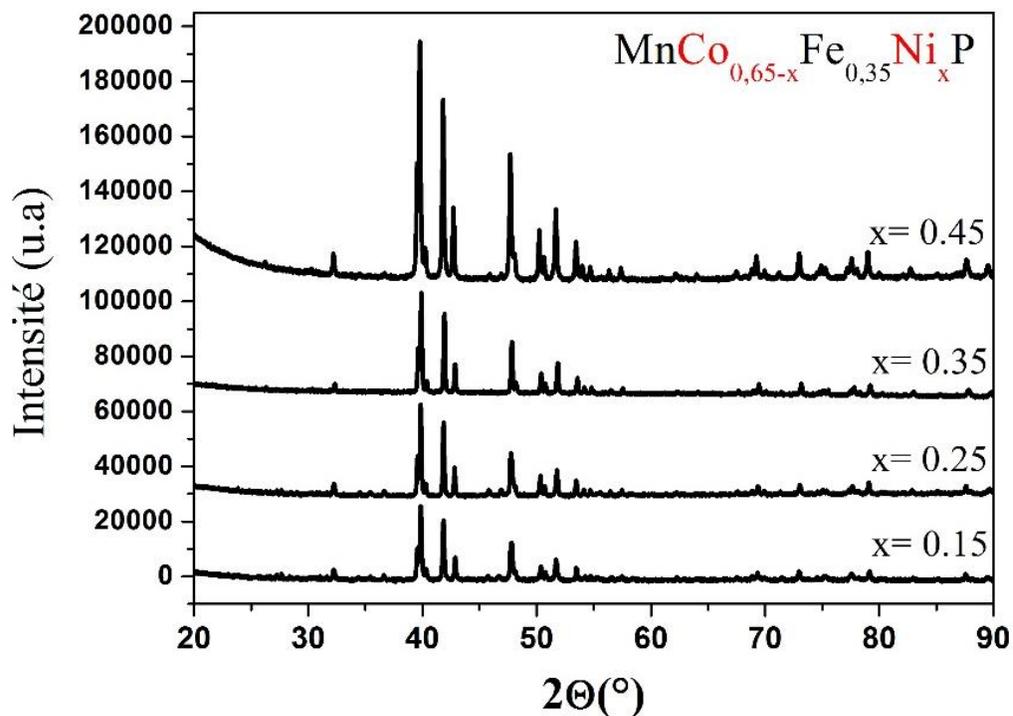


Figure III.23 : Ensemble des diffractogrammes DRX de la série $MnFe_{0,35}Co_{0,65-x}Ni_xP$ ($D5000T - \lambda_{Cu}$).

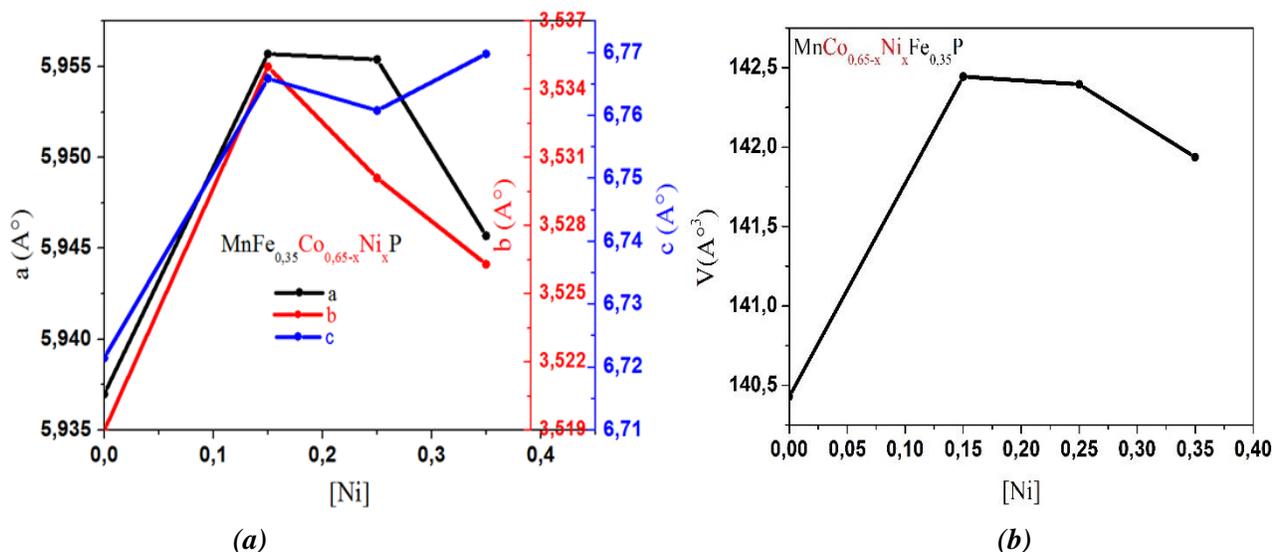


Figure III.24: Evolution des paramètres de maille (a) et du volume élémentaire (b), en fonction du taux de substitution du cobalt par le nickel dans le système $MnFe_{0,35}Co_{0,65-x}Ni_xP$.

Comme précédemment, une étude dilatométrique a été réalisée pour suivre le comportement thermique des paramètres de maille et du volume de part et d'autre de la transition magnétique. La **Figure III.25** est présentée comme un exemple avec la composition $\text{MnFe}_{0.35}\text{Co}_{0.4}\text{Ni}_{0.25}\text{P}$. Au-dessous et au-dessus de la transition magnétique les paramètres de maille et de volume croissent avec la température (dilatation thermique). A la transition, on note une discontinuité très nette pour les deux grands paramètres a et c , et moins marquée sur le paramètre b (plus petit et dans la direction des canaux triangulaires). On observe une quasi-absence d'effet magnéto-volumique (pas de discontinuité sur le volume V). Par contre il y a effet magnéto-élastique à la transition magnétique F-P, mais qui est presque 10 fois plus faible que celui observé sur le système $\text{MnFe}_{1-x}\text{As}_x$ [ZAC, 97]. Ici ce comportement est identique pour tous les matériaux de la série.

$\text{MnFe}_{0.35}\text{Co}_{0.65-x}\text{Ni}_x\text{P}$ (Pnma)			
	$x = 0.15$	$x = 0.25$	$x = 0.35$
a (Å)	5.9557[5]	5.9554[5]	5.9457[4]
b (Å)	3.5350[3]	3.5301[3]	3.5263[2]
c (Å)	6.7659[5]	6.7608[6]	6.7698[5]
V (Å³)	142.44	142.39	141.94
Mn (x, z)	(0.9699[7], 0.6736[6])	(0.9690[7], 0.6721[7])	(0.9704[7], 0.6678[6])
Co (x, z)	(0.8553[7], 0.0632[5])	(0.8554[8], 0.0621[5])	(0.8555[7], 0.06231[5])
Fe (x, z)	(0.8553[7], 0.0632 [5])	(0.8554[8], 0.0621[5])	(0.8555[7], 0.06231[5])
Ni (x, z)	(0.8553[7], 0.0632[5])	(0.8554[8], 0.0621[5])	(0.8555[7], 0.06231[5])
P (x, z)	(0.227[1], 0.124[1])	(0.231[1], 0.126[1])	(0.239[1], 0.126[1])
R_B(%)	2.3	2	3.4

Tableau III.12: Résultats des affinements structuraux étudiés par DRX pour les composés $\text{MnFe}_{0.35}\text{Co}_{0.65-x}\text{Ni}_x\text{P}$ avec $x = 0.15, 0.25, 0.35$.

III-3.2. Comportement de l'aimantation en fonction de la température et de l'induction

Sur le plan magnétique, l'évolution thermique de l'aimantation en fonction de la température a été mesurée sous un champ magnétique extérieur constant et faible de 0.05 T avec un pas de 5 K (**Figure III.26**). Le fait de substituer quelques % de Ni à Co tend à déstabiliser comme précédemment l'ordre antiferromagnétique qui existe à basse température pour la composition nominale. Cependant avec une faible substitution du Ni au Co ($x = 0.15$) deux types de transitions magnétiques sont observées : la première à 112 K d'un « ferromagnétique modeste » à un ferromagnétique plus fort et la deuxième à $T_C = 405$ K, de ce dernier état au paramagnétisme. Mais en augmentant encore le taux de Ni, les composés deviennent purement ferromagnétiques en-dessous de T_C , laquelle décroît continuellement en augmentant le taux de Ni substitué. En fait la transition à 112 K rappelle le comportement qui a été observé pour la composition de base $\text{MnFe}_{0.35}\text{Co}_{0.65}\text{P}$ à 100 K, mais pour les composés de formule $\text{MnFe}_{0.35-x}\text{Co}_{0.65-x}\text{Ni}_x\text{P}$, la substitution de Ni (ferromagnétique fort) sur Fe (ferromagnétique faible) apparaît plus drastique que lorsque ici, Ni est substitué à Co (ferromagnétique fort).

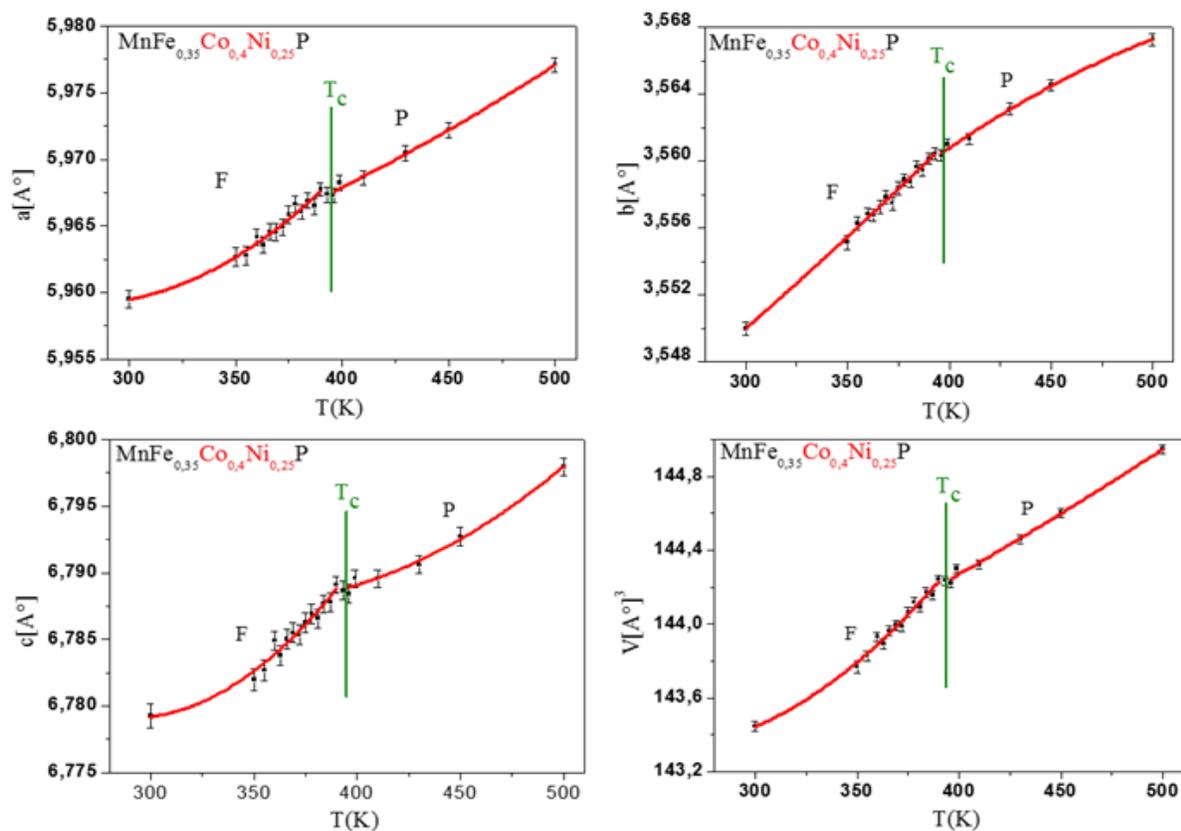


Figure III.25: Evolution des paramètres et du volume de la maille en fonction de la température pour le composé $\text{MnFe}_{0.35}\text{Co}_{0.4}\text{Ni}_{0.25}\text{P}$.

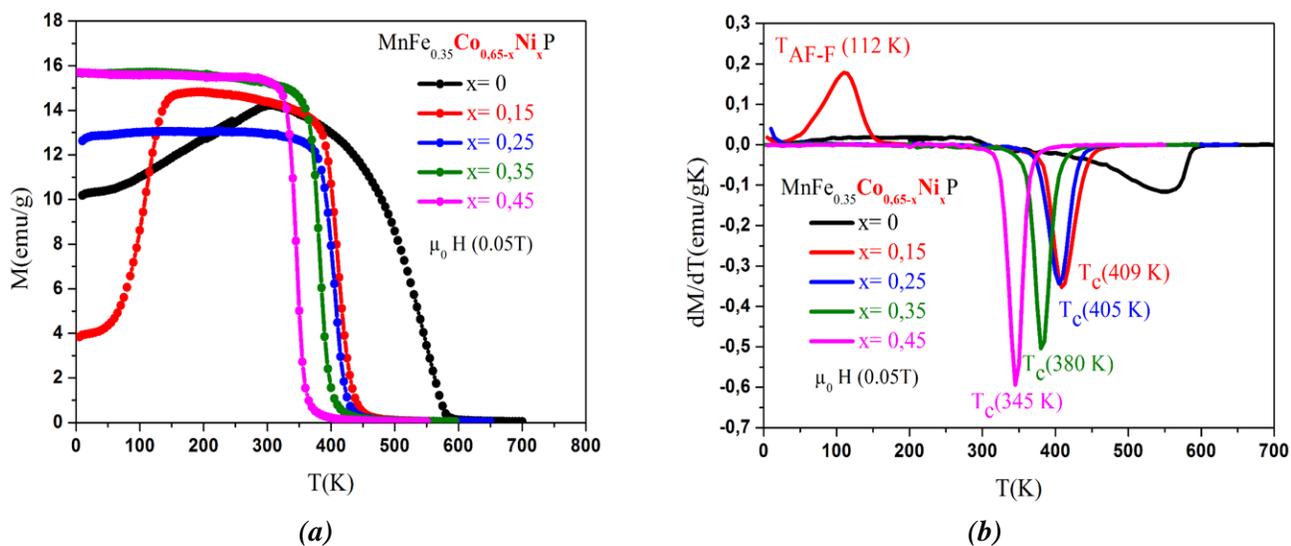


Figure III.26: Dépendance en température de l'aimantation des composés $\text{MnFe}_{0.35}\text{Co}_{0.65-x}\text{Ni}_x\text{P}$ sous un champ constant de 0.05T (a) et dérivée de l'aimantation par rapport à la température (b).

Nous avons cherché à voir si la variation des propriétés magnétiques des composés pouvait être corrélée à la composition et à l'évolution de la maille cristallographique, c'est à dire aux

distances intermétalliques. La dérivée de la variation d'aimantation est de plus en plus marquée et plus serrée avec le taux de Ni substitué en comparaison avec $x=0$ (Figure III.26b). Cependant l'absence d'hystérésis thermique laisserait à penser que la transition reste de 2^{ème} ordre. Les principales distances d'échange ont été déterminées par le calcul des distances interatomiques ($< 3.5 \text{ \AA}$) à 300 K des plus proches voisins et reportées au Tableau III.13.

300K	0	0.15	0.25	0.35	$\Delta d/d$
(Fe,Co,Ni)-(Fe,Co,Ni)	2.571 x2	2.603x2	2.606x2	2.606x2	$\nearrow 1.3\%$
Mn-(Fe,Co,Ni)	2.721	2.723	2.727	2.726	~
	2.770	2.800	2.795	2.772	$\nearrow \searrow$
	2.694 x2	2.716 x2	2.729 x2	2.738 x2	$\nearrow 1.7\%$
	2.750 x2	2.727 x2	2.721 x2	2.714 x2	$\searrow 1.3\%$
Mn-Mn	3.152 x2	3.152 x2	3.159 x2	3.174 x2	~
	2.912 x2	2.936 x2	2.947 x2	2.957 x2	$\nearrow 1.5\%$
P-Mn	2.465	2.478	2.437	2.422	$\searrow 1.8\%$
	2.542 x2	2.526 x2	2.549 x2	2.572 x2	$\searrow \nearrow$
	2.490 x2	2.501 x2	2.497 x2	2.483 x2	~
P-(Fe,Ni,Co)	2.257	2.251	2.279	2.323	$\nearrow 2.4\%$
	2.219	2.253	2.240	2.214	$\nearrow \searrow$
	2.239 x2	2.228 x2	2.236 x2	2.251 x2	~
P-P	3.401	3.424	3.420	3.413	~

Tableau III.13: Distances interatomiques en (\AA) de $MnFe_{0.35}Co_{0.65-x}Ni_xP$ pour $x=0, 0.15, 0.25$ et 0.35 .

Les résultats montrent des oppositions entre les variations de distances Métal-P et Métal-Métal, ce qui rend la comparaison non évidente. Deux points illustrent bien le caractère des coordinations dans les composés MM'_2X : 1- les distances moyennes $d_{\text{Métal-Métal}}$ et $d_{\text{Métal-P}}$ sont nettement plus courtes au niveau du site tétraédrique (que pyramidal), c'est-à-dire que l'hybridation de caractère d-d et de caractère d-p y sont plus fortes, 2- la distance moyenne $d_{m(\text{Fe,Co,Ni})-P}$ est plus courte sur site tétraédrique que la somme des rayons atomiques $R_{(\text{Fe, Co, Ni})}-R_P$, ce qui conduit à des forces répulsives, inversement pour le cas de site pyramidal où la distance moyenne $d_{m\text{Mn}-P}$, est légèrement plus grande que la somme des rayons atomique $R_{\text{Mn}}-R_P$, ce qui traduirait des effets attractifs. Une seule distance intermétallique (Fe,Co,Ni)-(Fe,Co,Ni) varie dans une « zone critique » d'échange éloignant le fer de couplages potentiellement AF vers F, mais en même temps le Ni (+ petit) est substitué au Co (+ gros). Si dans les 4 composés orthorhombiques considérés le changement de volume est faible (~ 0.015), cette augmentation suite à la substitution de Ni au Co est anormale. Reste qu'une distance Mn-P (sommet de la pyramide) décroît de 1.8%, ce qui éloigne d'autant plus de 2.4% la position (Fe,Co,Ni) voisine de ce même atome P. Les modifications de distances, de paramètres de maille, de volume et par conséquent du magnétisme pourraient être essentiellement liés à la structure électronique des métaux.

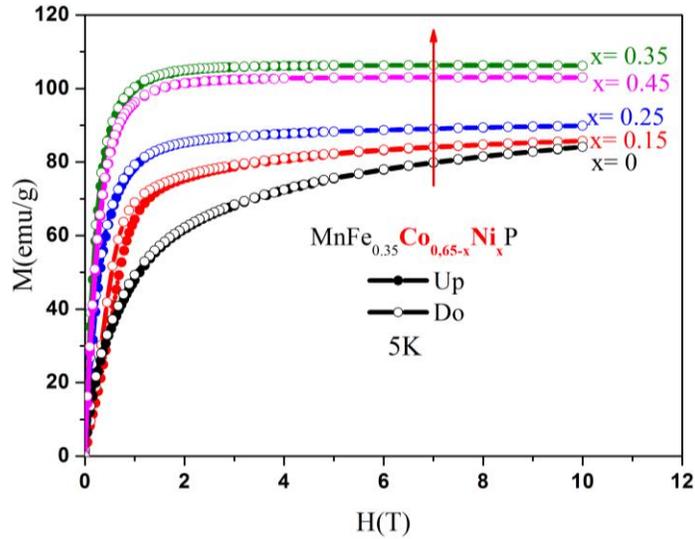


Figure III.27: Courbes de première aimantation à 5 K des composés $MnFe_{0.35}Co_{0.65-x}Ni_xP$, avec $x = 0.0, 0.15, 0.25, 0.35$ et 0.45 .

L'évolution de l'aimantation à 5 K en fonction du champ appliqué de 0 à 10 T a été enregistrée sur les échantillons de poudre non orientés (**Figure III.27**). Le palier de saturation est atteint pour un champ critique $B_s = \mu_0 H_s$ qui décroît avec le taux de Ni, de 7 T à 4 T, 3 T et 2 T respectivement pour $x = 0.15, 0.25, 0.35$ et 0.45 . On en déduit le moment magnétique à saturation par extrapolation (loi d'approche à saturation (**Figure III.28**)). Il augmente continûment jusqu'à $2.8 \mu_B$ ($x = 0.35$), dépendant de la quantité de Ni substitué.

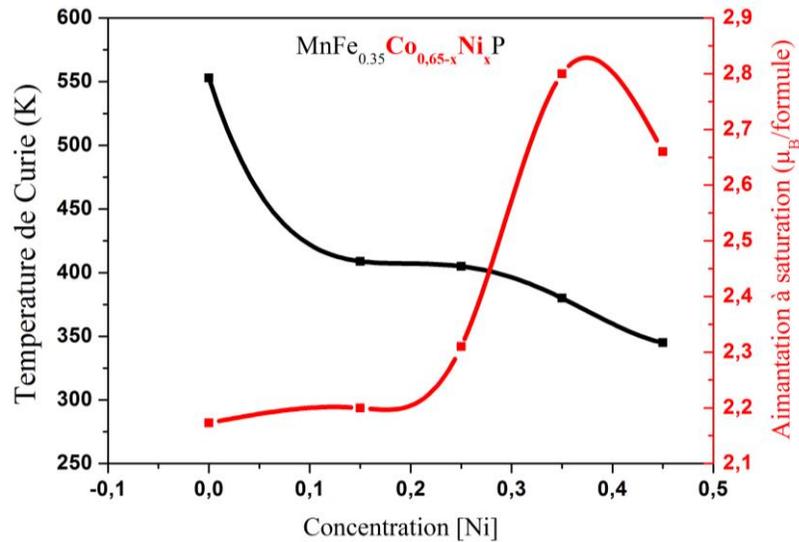


Figure III.28: Evolution de l'aimantation à saturation à 5 K et de la température de Curie en fonction de la teneur en nickel des composés $MnFe_{0.35}Co_{0.65-x}Ni_xP$ pour $x = 0.0, 0.15, 0.25, 0.35$ et 0.45 .

III-3.3. Structure magnétique

Nous avons enregistré une série de diffractogrammes neutroniques en fonction de la température, entre 10 K et 550 K (**Figure III.29**). Tout d'abord, nous avons affiné la phase nucléaire à 550 K. Les deux composés étant paramagnétiques, les réflexions de Bragg sont purement nucléaires et s'indexent bien avec le groupe d'espace Pnma, structure-type Co_2P . Le manganèse est en site pyramidal, et les atomes (Fe, Co, Ni) se répartissent dans le site tétraédrique. Les paramètres de maille, reportés **Tableau III.14**, sont $a = 5.920$ [2] Å, $b = 3.530$ [1] Å et $c = 6.725$ [3] Å pour $x = 0.15$ ($R_B = 5.4$ %) et $a = 5.947$ [1] Å, $b = 3.548$ [1] Å et $c = 6.766$ [2] Å pour $x = 0.35$ ($R_B = 2$ %). Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par DRX compte tenu des faibles effets magnéto-élastiques reportés ci-dessus.

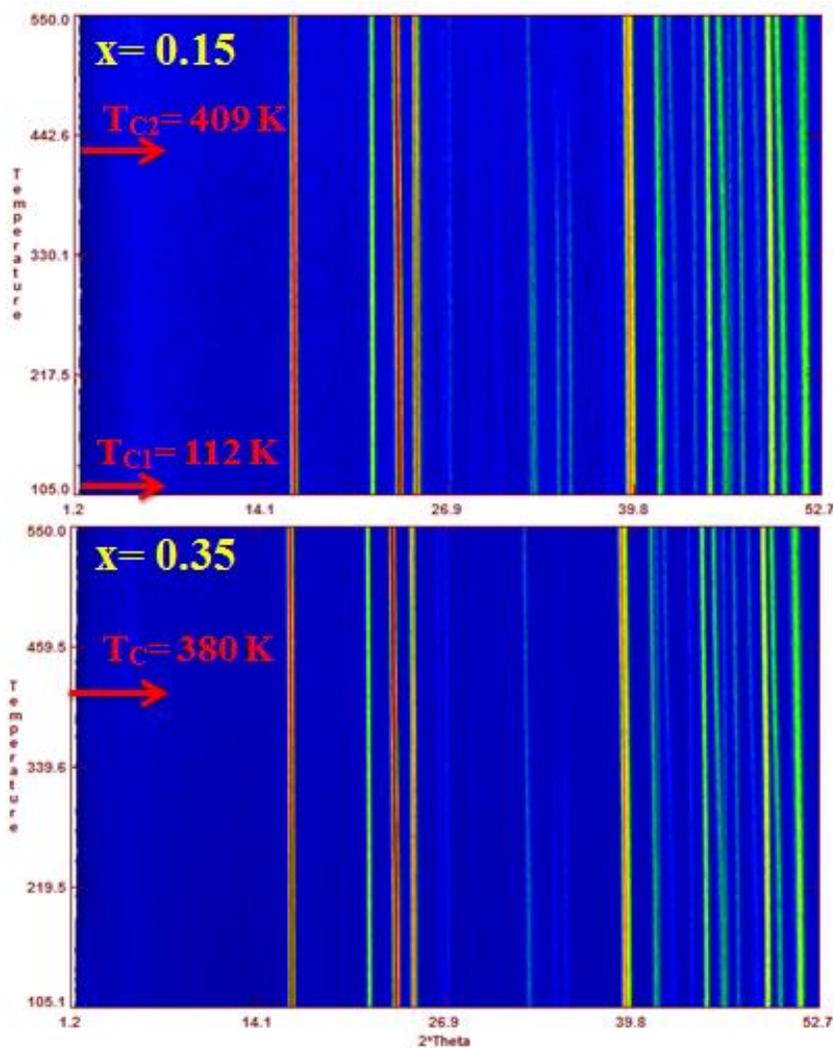


Figure III.29: Ensemble des diffractogrammes neutroniques enregistrés en fonction de la température pour $\text{MnFe}_{0.35}\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.15}\text{P}$ (haut) et $\text{MnFe}_{0.35}\text{Co}_{0.3}\text{Ni}_{0.35}\text{P}$ (bas). Les flèches indiquent les transitions magnétiques.

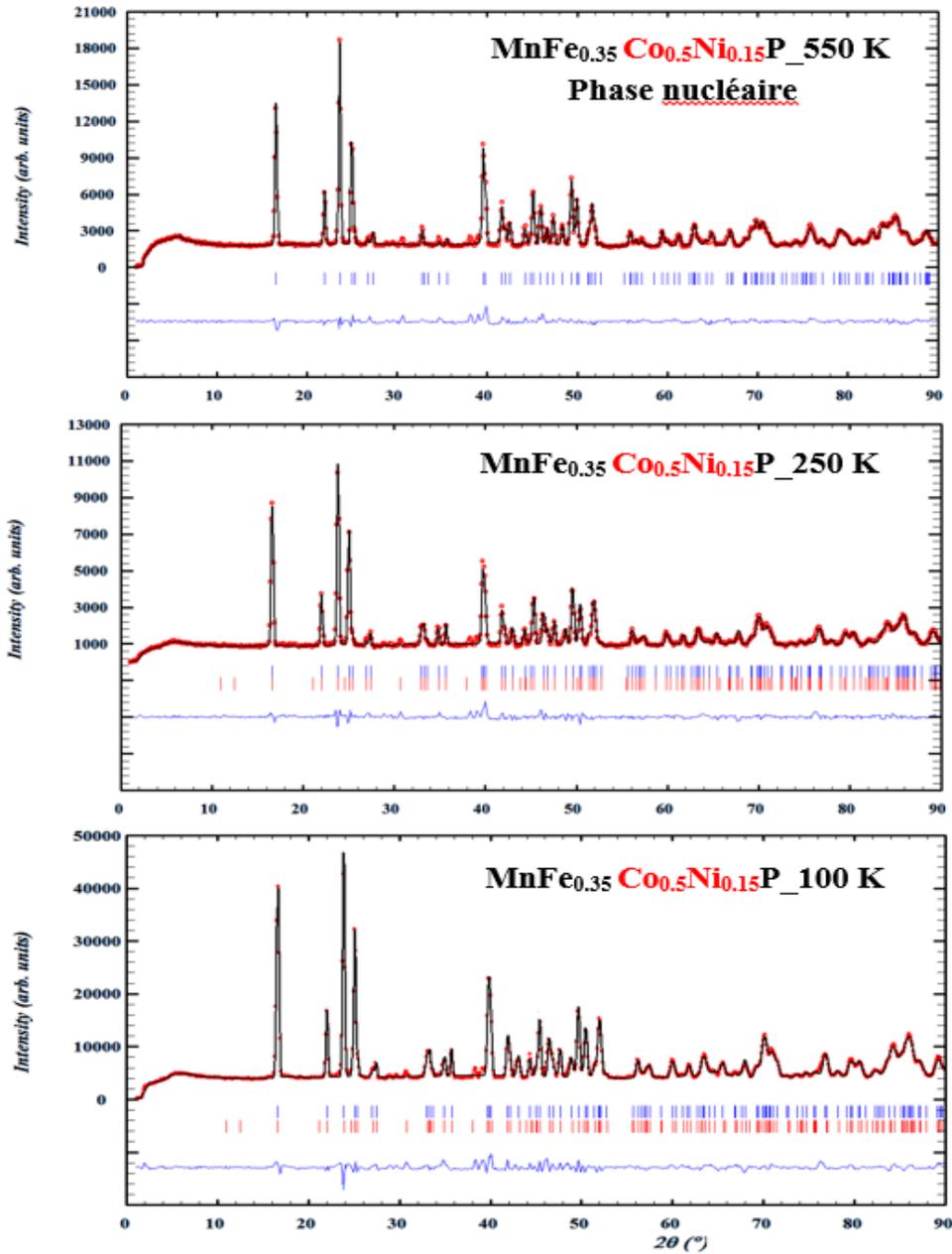


Figure III.30: Diffractogrammes neutroniques de la phase nucléaire à 550 K (haut) et des phases magnétiques à 250 K (milieu) et 100 K (bas), de $\text{MnFe}_{0.35}\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.15}\text{P}$. Les pics en bleu correspondent au nucléaire et en rouge au magnétique.

A 100 K, et pour les deux compositions $\text{MnFe}_{0.35}\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.15}\text{P}$ et $\text{MnFe}_{0.35}\text{Co}_{0.3}\text{Ni}_{0.35}\text{P}$, il n'y a pas de pic supplémentaire et les contributions magnétiques apparaissent uniquement par augmentation de certains pics, plus notables sur les plans (h 0 l), ce qui suggère la direction facile suivant l'axe b. Nous avons confronté les différentes combinaisons possibles données lors de l'analyse de la composition de base (**Tableau III.3**) assurant une résultante ferromagnétique avec 1)-application du mode Fy sur Mn exclusivement (Mn porte

le magnétisme dans les pnictides MM²P, comme pour MnCoP [FRU,80], FeMnP [CHE, 90], CoMnSi [NIZ, 78] et MnNiGe [BAZ, 76]), de la représentation irréductible Γ_4 de Pnma.2) -affinement des composantes magnétiques selon $\Gamma_8(A_x-G_z)$ de Pn2₁a. Ceci a été fait pour MnFe_{0.35}Co_{0.5}Ni_{0.15}P à 250 puis 100 K et pour MnFe_{0.35}Co_{0.3}Ni_{0.35}P à 100 K. Les résultats sont reportés au **Tableau III.14** ci-dessous.

MnFe_{0.35}Co_{0.5}Ni_{0.15}P				
T (K)	Paramètres de maille	Positions atomiques	M(Mn)	M(Fe,Co,Ni)
SG	a, b, c (Å) et V(Å³)	x, 1/4, y	(μ_B)	(μ_B)
550 K Pnma	5.9206 [2] 3.5302 [1] 6.7205 [3] V = 140.471[9]	Mn (0.9703 [8], 0.6702 [7]) Fe (0.8559 [4], 0.0614 [4]) Co(0.8559 [4], 0.0614 [4]) Ni(0.8559 [4], 0.0614 [4]) P (0.2313 [5], 0.1255 [4])	-	-
	R _B = 5.4%		-	
250 K Pn2₁a	5.9033 [2] 3.4943 [2] 6.6977 [3] V = 138.164[8]	Mn (0.9714 [7], 0.6686 [7]) Fe (0.8552 [5], 0.0616 [5]) Co (0.8552 [5], 0.0616 [5]) Ni (0.8552 [5], 0.0616 [5]) P (0.2330 [5], 0.1261 [4])	2.25[1]	0.39[2]
	R _B = 8%		(A _x F _y C _z)↔q = (0, 0, 0)R _M = 9%	
100 K Pn2₁a	5.8999 [1] 3.4877 [1] 6.6914 [2] V = 137.691[9]	Mn (0.9713 [5], 0.6686 [5]) Fe (0.8560 [4], 0.0614 [4]) Co (0.8560 [4], 0.0614 [4]) Ni (0.8560 [4], 0.0614 [4]) P (0.2314 [4], 0.1251 [3])	2.22[1]	0.69[2]
	R _B = 5%		(A _x F _y C _z)↔q = (0, 0, 0)R _M = 11%	
MnFe_{0.35}Co_{0.3}Ni_{0.35}P				
550 K Pnma	5.9472 [1] 3.5484 [1] 6.7662 [2] V = 142.792[2]	Mn (0.9726 [4], 0.6705 [4]) Fe (0.8554 [2], 0.0637 [2]) Co (0.8554 [2], 0.0637 [2]) Ni (0.8554 [2], 0.0637 [2]) P (0.2318 [3], 0.1263 [2])	-	-
	R _B = 2%		-	
100 K Pn2₁a	5.9214 [2] 3.5039 [1] 6.7349 [2] V = 138.372[6]	Mn (0.9727 [5], 0.6702 [5]) Fe (0.8554 [4], 0.0639 [3]) Co (0.8554 [4], 0.0639 [3]) Ni (0.8554 [4], 0.0639 [3]) P (0.2322 [4], 0.1261[3])	2.665[1]	0.399[2]
	R _B = 6%		(A _x F _y C _z)↔q = (0, 0, 0)R _M = 8%	

Tableau III.14: Valeurs des paramètres de maille, positions atomiques et moments magnétiques affinés pour les deux composés MnFe_{0.35}Co_{0.5}Ni_{0.15}P et MnFe_{0.35}Co_{0.3}Ni_{0.35}P à différentes températures.

III-3.4. Propriétés magnétocaloriques

On a pratiqué les mêmes étapes que celles déjà utilisées avec le système $\text{MnFe}_{0,35-x}\text{Co}_{0,65}\text{Ni}_x\text{P}$ pour extraire la variation d'entropie magnétique par la méthode indirecte de l'aimantation. Les isothermes magnétiques ont été mesurées de manière à encadrer la transition magnétique pour des variations de champ allant de 0 à 7 T. A titre d'exemple, la **Figure III. 31** présente les courbes correspondant aux composés $x = 0,35$ et $x = 0,45$. On a reporté **Figure III. 32** la variation d'entropie magnétique des solutions solides $\text{MnFe}_{0,35}\text{Co}_{0,65-x}\text{Ni}_x\text{P}$ pour $x = 0, 0,15, 0,25, 0,35, 0,45$ pour des variations de 0-2 T et 0-5 T.

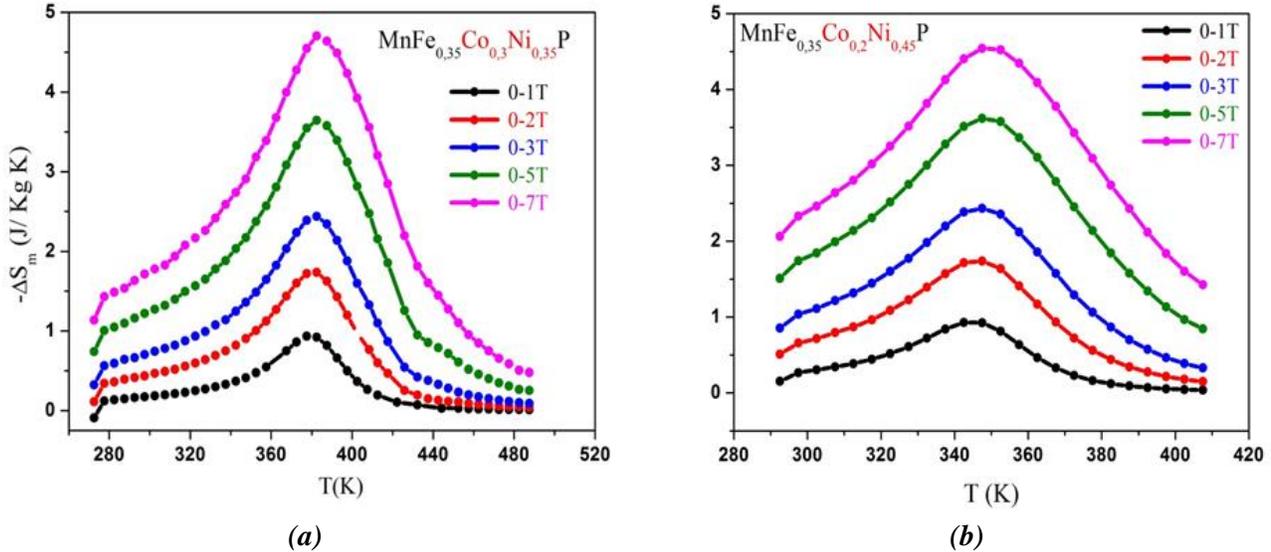


Figure III.31: Variation thermique d'entropie pour différentes variations de champ de (a) $\text{MnFe}_{0,35}\text{Co}_{0,3}\text{Ni}_{0,35}\text{P}$ et (b) $\text{MnFe}_{0,35}\text{Co}_{0,2}\text{Ni}_{0,45}\text{P}$.

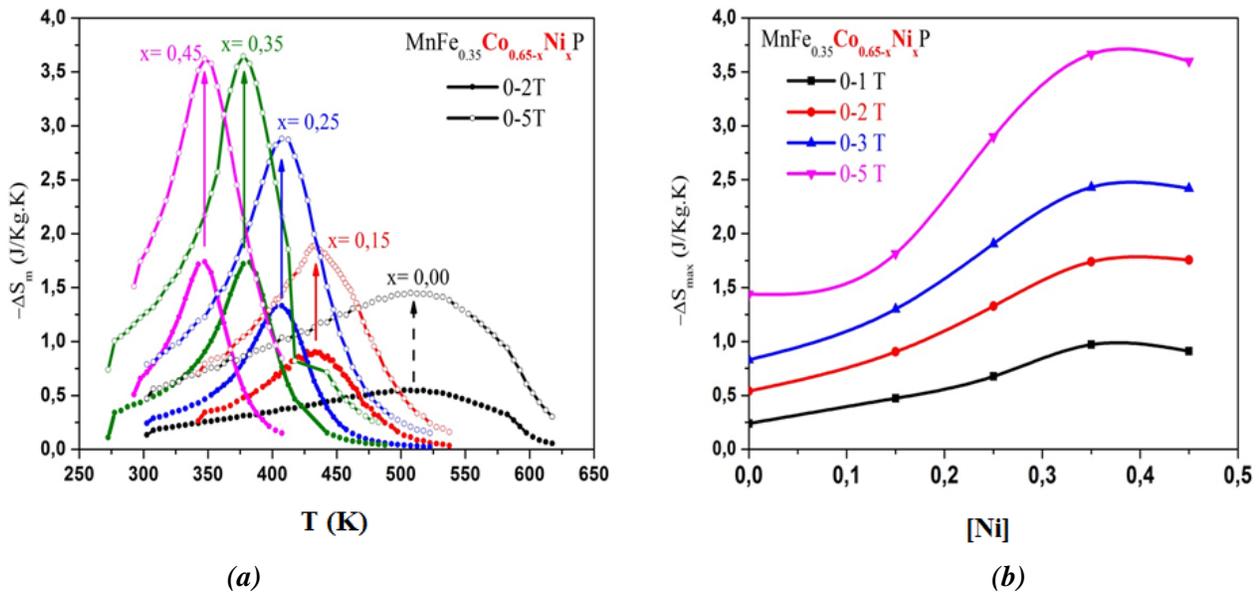


Figure III.31: (a) Variation thermique d'entropie magnétique de $\text{MnFe}_{0,35}\text{Co}_{0,65-x}\text{Ni}_x\text{P}$ entre les intervalles 0-2 T et 0-5 T (b) dépendance par rapport à x du maximum de la variation d'entropie magnétique.

L'effet de la substitution de Co au Ni est très marqué sur ΔS_m , la dépendance est quasiment linéaire avec l'augmentation de $x(\text{Ni})$ (de $\Delta S_m = -0.54 \text{ J/Kg K}$ pour $x = 0$ jusqu'à -1.74 J/Kg K pour $x = 0.35$, entre 0-2T), puis elle reste quasi-constante pour $x = 0.45$. Ce comportement est similaire à l'évolution de l'aimantation à saturation observée à basse température en augmentant le rapport Ni/Co. Le maximum est bien défini à T_C pour les variations de champs faibles et se déplace légèrement vers les plus hautes températures sous les champs les plus intenses. Cette variation de l'entropie magnétique peut être liée à l'augmentation relative de la concentration d'électrons de conduction ce qui augmenterait l'efficacité des couplages positifs Ni-(Fe, Co, Mn) et Ni-Ni. D'après la courbe de Néel-Slater (**Figure III.16a**), on trouve que $J_{\text{Co-Fe}} < J_{\text{Ni-Fe}} < J_{\text{Ni-Co}}$, un effet essentiellement lié aux interactions d'échange renforcées par le caractère magnétisme fort apporté par le nickel.

Pour les gammes de températures couvertes, ces matériaux permettent d'obtenir des valeurs de (RCP) et (q) assez intéressantes par comparaison avec des matériaux bien plus performants en terme de MCE. En effet, les deux quantités RCP et q varient dans le même sens et avec une intensité différente, les valeurs de q étant plus élevées que celles de RCP l'intervalle de champ 0 - 5 T (**Figure III.33**) alors que RCP et q croissent pour passer par un maximum à $x = 0.35$ puis diminuent lorsque x augmente. On notera que les valeurs données par un échantillon de gadolinium commercial de pureté 99.9% ne sont que deux fois plus élevées.

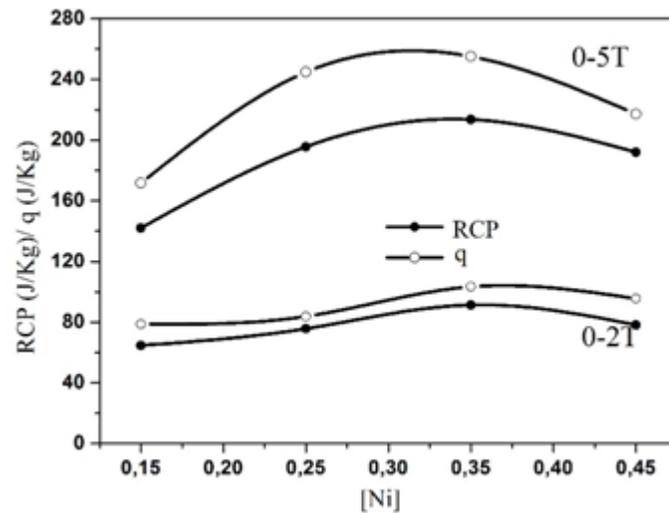


Figure III.33: Evolution de la capacité de réfrigération q et la puissance frigorifique RCP du système $\text{MnFe}_{0.35}\text{Co}_{0.65-x}\text{Ni}_x\text{P}$ en fonction du taux de Ni substitué sous des variations de champ de 0 à 2 et 0 à 5 T.

La variation adiabatique de température ΔT_{ad} a été tout d'abord déterminée par la méthode indirecte, en combinant les mesures magnétiques précédentes de $\Delta S_m (T, \mu_0 \Delta H)$ avec la mesure de chaleur spécifique à champ nul $C_p (T, H = 0)$ selon l'Equation I-13 donnée Chapitre I. Près de T_C , l'effet magnétocalorique maximal est atteint avec $\Delta T_{ad} = 0.9$ et 0.95 K , respectivement pour $x = 0.35$ et 0.45 , le champ magnétique variant de 0 à 2 T (**Figure III.34**). Ensuite la méthode directe a été mise en œuvre (Chapitre I). En dessous de la transition magnétique, les évolutions ΔT_{ad} en fonction de la température coïncident bien en utilisant les deux méthodes et plus particulièrement sous des variations faibles du champ appliqué. Mais en se rapprochant de la transition, un décalage d'environ 9 K vers les basses températures a été observé pour le maximum en ΔT_{ad} , décalage sensiblement invariant en fonction du champ appliqué. Ceci pourrait provenir du dispositif expérimental (un problème strictement analogue ayant été signalé lors de l'étude d'un oxyde MCE de référence

synthétisé au CRISMAT dans le cadre de l'ANR MagCool). D'autre part, les amplitudes de l'EMC obtenues par méthode directe ne représentent que 71% de celles obtenues par nos méthodes de mesures magnétique et calorimétrique (**Figure III.34**). Cette réduction est similaire à celle obtenue (74%) sur le ternaire Gd_5CoSi_2 [MAY, 11], expliquée par des problèmes de contacts thermiques inhérents à la technique de mesure directe. Dans ces conditions il est apparu légitime de chercher à réduire le pas de la température de 5 à 2 K afin de déterminer avec plus de précision la position du maximum, mais aucune différence n'a été détectée (**Figure III-34a**).

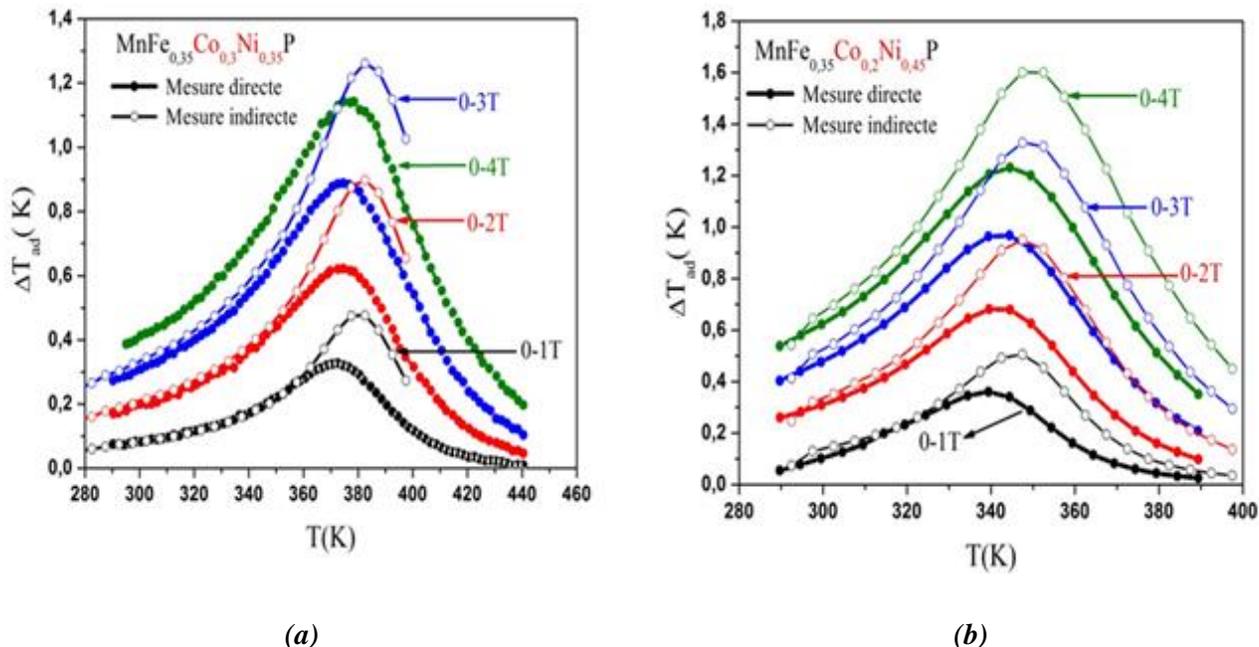


Figure III.34: Dépendance thermique de la variation adiabatique de température des composés $MnFe_{0.35}Co_{0.3}Ni_{0.35}P$ et $MnFe_{0.35}Co_{0.2}Ni_{0.45}P$ déterminée par deux méthodes et pour différentes variations de champ.

Les capacités calorimétriques de $MnFe_{0.35}Co_{0.65-x}Ni_xP$ pour $x = 0.35$ ($m = 10.8$ mg) et 0.45 ($m = 8.6$ mg) ont été enregistrées sous et sans champ dans une plage de température entre 245 et 400 K avec des écarts de température suffisamment larges de 5 K autour des transitions magnétiques en utilisant la méthode Quantum Design (**Figure III.35**). La chaleur spécifique étant la somme de 3 contributions électronique C_{el} , phonique C_{ph} et magnétique C_m , nous avons considéré pour notre part que les C_{el} et C_{ph} étaient similaires pour les deux matériaux (de caractère 2^{ème} ordre) et nous n'avons donc examiné et comparé que les pics attribués aux contributions magnétiques C_m . Seules les transitions ferro-paramagnétique mises en évidence par mesures thermomagnétiques sont observables. Leurs positions en champ nul sont respectivement 373 K ($C_p \approx 8010 \mu J/K$) et 338 K ($C_p \approx 5591 \mu J/K$) pour $x = 0.35$ et 0.45 . Ces valeurs sont légèrement inférieures mais très voisines de celles déduites des mesures magnétothermiques. Pour $x = 0.45$, les pics de $C_p(T, H \neq 0)$ s'élargissent et se décalent parallèlement vers les hautes températures par effet du champ appliqué. En revanche, un comportement différent est observé avec $x = 0.35$. Sous 1T, l'épaule de $C_p(T)$ débute à $T \approx 310$ K contre $T \approx 340$ K sous 0 T, tandis que le maximum suit l'évolution opposée et se décale vers les hautes températures.

La température d'intersection entre courbes à champ nul et celles sous champ correspond bien au maximum de la variation d'entropie magnétique. Par exemple sous 1T, ces températures sont de 378 K pour

$x=0.35$ et de 344 K pour $x=0.45$, etcoincidenttout à fait avec les températures du maximum d'entropie déduites par l'équation de Maxwell (**Figure III-31**).L'évolution thermique de $C_p(T, H \neq 0)$ est faiblement affectée par l'application du champ,ce qui laisse présager de valeurs d'EMC modestes, mais en bon accord avec les résultats obtenus par la méthode de l'aimantation. En fait, les valeurs de $C_p(T, H)$ sont plus élevées pour $MnFe_{0.35}Co_{0.3}Ni_{0.35}P$, révélant un EMC plus faible que pour $MnFe_{0.35}Co_{0.2}Ni_{0.45}P$, bien qu'ilse manifeste par des variationsd'entropie magnétique similaires (**Figure III.31**).

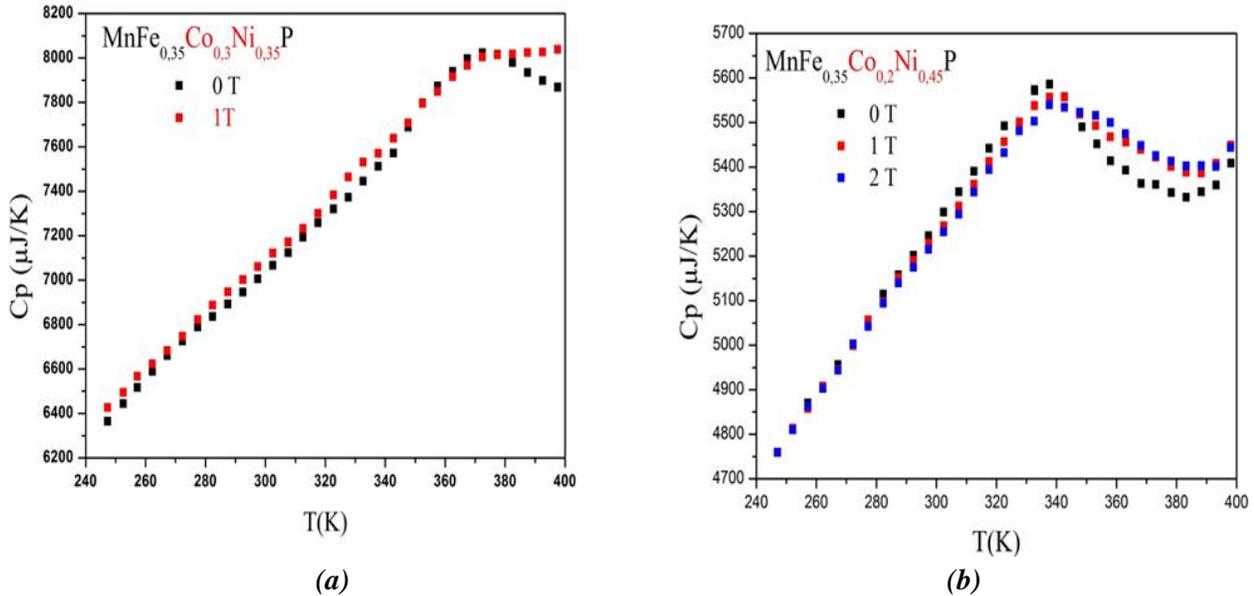


Figure III.35: Dépendance thermique de la chaleur spécifique de $MnFe_{0.35}Co_{0.3}Ni_{0.35}P$ et de $MnFe_{0.35}Co_{0.2}Ni_{0.45}P$.

Malgré les multiples problèmes rencontrés au-cours des mesures calorimétriques (signal de la graisse, force exercée sur l'échantillon sous l'effet duchamp démagnétisant, centrage du porte-échantillonsdécalé par rapport au champ magnétique, lignes de champ perturbées par des pièces du puck PPMS (inox), ...), de façon générale ces mesures, bien que délicates, apportent la caractérisation la plus complète concernant la détermination del'EMC, en plus avec la meilleure précision. En fait, avec une simple intégration des courbes $C_p(T, H)/T$ à l'aide de l'**Equation I.11** donnée au **Chapitre I**, il est possible de reconstruire les courbes $S(T, H)$ sans champ et sous différents champs (**Figure III.36**). $S(T, H)$ est maximaleen champ nul au-delà de la transition magnétique (désordre magnétique). On a noté sur différentes courbesréalisées, une forte augmentation quasi-linéairede $S(T, H)$ dans l'état ferromagnétique suivie d'une variation sensiblement constante au-delà de T_c . Sous champ magnétique extérieur,la diminution de $S(T, H)$ peut s'expliquer par l'alignement des moments magnétiques (ordre magnétique). Une fois les courbes $S(T, H)$ établies, $\Delta S_m(T, \mu_0 \Delta H)$ est déduit par un processus thermodynamique isotherme (soustraction verticale) et ΔT_{ad} est déduit par un processus thermodynamique isentropique (soustraction horizontale) entre $S(T, 0 T)$ et $S(T, H/2 T)$, en appliquant les deux relations :

$$\Delta S_m(T, \mu_0 \Delta H) = S_m(T, H) - S_m(T, 0 T) \quad \text{et} \quad \Delta T_{ad}(S, \mu_0 \Delta H) = T(S, H) - T(S, 0 T)$$

Ainsi les valeurs maximales de ΔS_m et ΔT_{ad} à $T = 344$ K pour $H = 1$ T sont respectivement 0.91 J/ kg K et 0.49 K pour $MnFe_{0.35}Co_{0.2}Ni_{0.45}P$. Ces valeurs sont en bon accord avec celles obtenues par les méthodes magnétique et calorimétrique en champ nul.

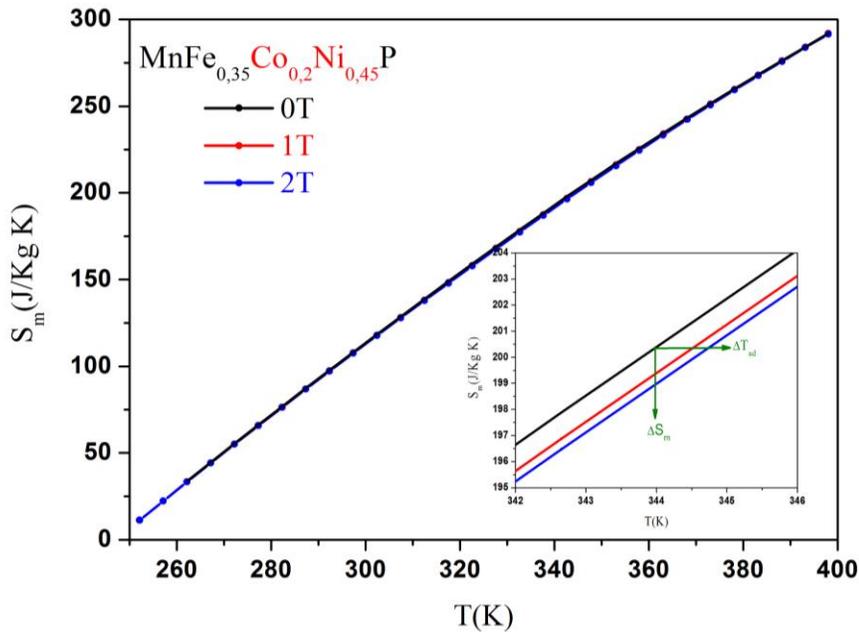


Figure III.36 : Dépendance thermique de l'entropie totale à champ nul pour des variations de 1 et 2 T, pour la composition $MnFe_{0.35}Co_{0.2}Ni_{0.45}P$. L'écart mesuré (voir zoom) autour de la température d'intersection de $C_p(T, 0 T)$ et $C_p(T, 1 T)$ permet de déduire les grandeurs magnéto-caloriques essentielles.

Il faut noter qu'une méthode hybride parfois proposée dans la littérature, consiste à reconstruire l'entropie magnétique totale $S(T, H)$ pour différents champs. Elle se base d'une part sur la mesure de $C_p(T, H)$ en champ nul pour en déduire $S(T, H=0 T)$ calorimétrique et d'autre part sur les variations d'entropie magnétique déterminées pour différentes variations de champ par mesures isothermes d'aimantation. Ensuite par soustraction, l'entropie sous champ est obtenue comme $S(T, H) = S(T, H=0 T) + \Delta S_m(T, \mu_0 \Delta H)$.

III-4. Substitution du manganèse par le chrome en site pyramidal (Mn,Cr)FeCoP

III-4.1. Etude structurale

Différents composés de formule $Mn_{1-x}Cr_xFe_{0.35}Co_{0.65}P$ ont été préparés par diffusion dans l'état solide sous vide, à une température finale comprise entre 880°C et 1050°C selon la concentration de chrome substituée au manganèse, à partir de mélanges convenables de phosphore rouge en morceaux, et de métal à l'état finement divisé. On a pris les plus grandes précautions notamment pendant les étapes de pompage et de rinçage des ampoules avant scellement, et pour assurer l'homogénéité des alliages. Des exemples de diffractogrammes RX obtenus sont reportés à la **Figure III.37**. Ces phosphures $(Mn,Cr)Fe_{0.35}Co_{0.65}P$ sont de structure orthorhombique, de type Co_2P et donc de groupe d'espace $Pnma$. Tous les atomes sont en position $4c(x, 1/4, z)$ comme récapitulé au **Tableau III. 15**.

Les premières analyses par DRX et par MEB-EDX ont montré que la stabilisation de composés monophasés et de bonne qualité cristalline dans ce système contenant le Cr s'avérait plus complexe que pour les séries précédentes. La qualité des échantillons dépendait très sensiblement de la température du dernier

traitement thermique. Pour l'élaboration, un point essentiel a été observé, à savoir la nécessité d'augmenter progressivement la température du dernier recuit avec l'augmentation de $x(\text{Cr})$, pour atteindre respectivement 880, 950, 1000 et 1050°C pour $x = 0.15, 0.20, 0.25$ et 0.486 . Par exemple pour $x = 0.25$, après recuit jusqu'à 950°C, 13 % de Cr libre a été retrouvé, après un deuxième recuit jusqu'à 1000°C on a trouvé 25 % de Cr libre. Enfin, un échantillon de même composition recuit directement jusqu'à 1000°C ne laisse apparaître aucune trace de Cr libre.

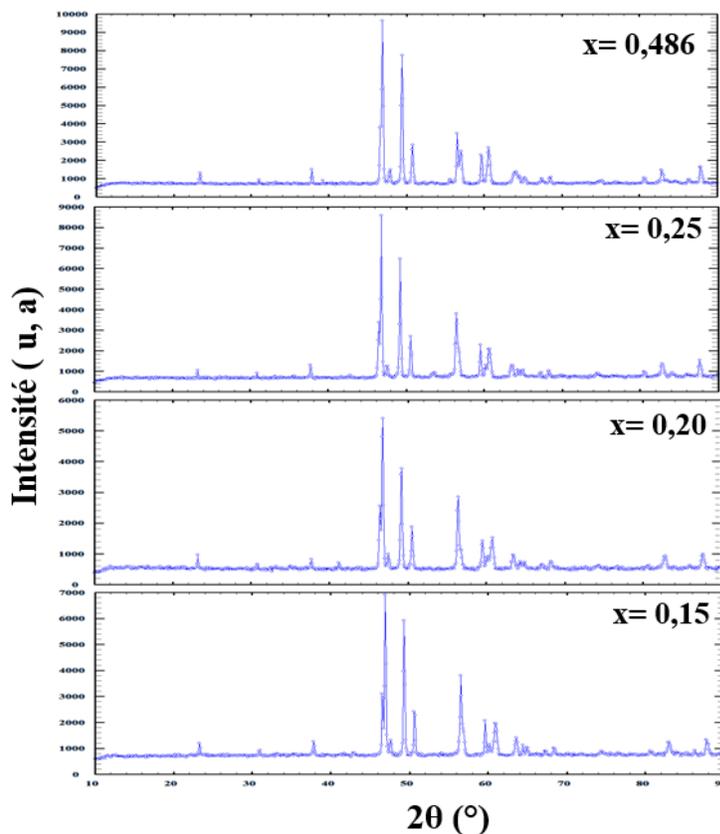


Figure III.37: DRX des composés $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Fe}_{0.35}\text{Co}_{0.65}\text{P}$ à 300 K ($D5000\text{ R}$, $\lambda(\text{Co}) = 1.74 \text{ \AA}$).

$\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Co}_{0.65}\text{Fe}_{0.35}\text{PSG Pnma}$				
x	0.15	0.20	0.25	0.486
a (Å)	5.9151 [1]	5.9171 [1]	5.9104 [1]	5.8697 [1]
b (Å)	3.5331 [1]	3.5386 [1]	3.5446 [1]	3.5484 [1]
c (Å)	6.7201 [1]	6.7242 [1]	6.7247 [1]	6.7048 [1]
V (Å ³)	140.42 [3]	140.79 [4]	140.88 [3]	139.64 [5]
Mn (x, z)	(0.977[1], 0.668[1])	(0.973[1], 0.666[1])	(0.979[1], 0.668[1])	(0.971[1], 0.671[1])
Cr (x, z)	(0.977[1], 0.668[1])	(0.973[1], 0.666[1])	(0.979[1], 0.668[1])	(0.971[1], 0.671[1])
Fe (x, z)	(0.856[1], 0.058[1])	(0.858[1], 0.059[1])	(0.857[1], 0.060[1])	(0.855[1], 0.062[1])
Co (x, z)	(0.856[1], 0.058[1])	(0.858[1], 0.059[1])	(0.857[1], 0.060[1])	(0.855[1], 0.062[1])
P (x, z)	(0.234[2], 0.126[1])	(0.224[2], 0.127[2])	(0.230[2], 0.126[1])	(0.235[2], 0.130[1])
R _B (%)	5	6.2	6.4	7

Tableau III.15: Affinements structuraux à 300 K pour $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Fe}_{0.35}\text{Co}_{0.65}\text{P}$ avec $x = 0.15, 0.20, 0.25$ et 0.468 .

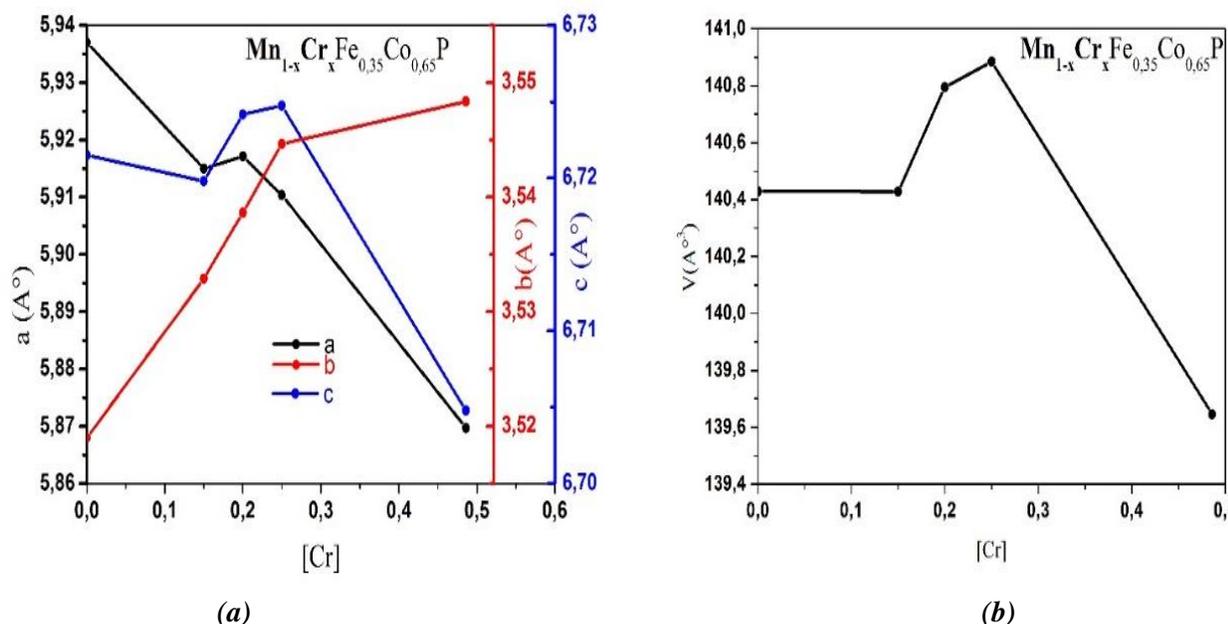


Figure III.38: Evolution des paramètres de maille (a) et de volume (b) reporté en fonction de x (Cr) pour les composés $Mn_{1-x}Cr_xFe_{0,35}Co_{0,65}P$ (les lignes sont des guides pour l'œil).

Les atomes s'ordonnent de manière à ce que Cr plus volumineux que Fe et Co et plus électropositif partage les sites pyramidaux (4c) avec Mn. Avec l'augmentation du taux de Cr, la variation des paramètres de maille s'écarte encore une fois de la loi de Végard (**Figure III.38**). En effet, le paramètre de maille b croît continument, alors que a et c décroissent, et la forme générale de la variation de volume suit la tendance des paramètres a et c (maxima pour $x=0.25$) alors que b est devenu quasi-maximal. Avec la substitution de Cr sur le site pyramidal en place de Mn, on observe une expansion selon les canaux triangulaires et une contraction dans le plan perpendiculaire.

300 K	0.15	0.2	0.25	0.486
(Fe,Co)-(Fe,Co) (Å)	2.575x2	2.561	2.576	2.597
(Mn,Cr)-(Fe,Co) (Å)	2.714x1	2.725	2.733	2.702
	2.706 x1	2.738	2.710	2.728
	2.734x2	2.745	2.729	2.697
(Mn,Cr)-(Mn,Cr) (Å)	2.750x2	2.739	2.758	2.734
	3.154x2	3.165	3.156	3.159
	2.883x2	2.870	2.879	2.938
(Mn,Cr)-P (Å)	3.428x1	3.433	3.426	3.4205
	2.448x1	2.460	2.462	2.478
	2.567x2	2.536	2.566	2.534
P-(Fe, Co) (Å)	2.474x2	2.532	2.485	2.470
	2.281x1	2.210	2.252	2.279
	2.244 x1	2.259	2.240	2.179
P-P (Å)	2.220x2	2.219	2.231	2.257
	3.395x2	3.392	3.390	3.345

Tableau III.16: Distances interatomiques dans $Mn_{1-x}Cr_xFe_{0,35}Co_{0,65}P$ pour $x = 0.15, 0.20, 0.25$ et 0.486

Sur le **Tableau III.16** on remarque que les environnements métalliques des atomes situés en sites pyramidaux et tétraédriques restent comparables dans les différents composés: **1)**- 8 distances inférieures à 2.76 Å entre sites tétraédriques, et **2)**- 8 distances inférieures à 2.94 Å et 2 distances supérieures à 3.1 Å en sites pyramidaux.

Les distances moyennes $d\langle(\text{Fe, Co, Ni})-\text{P}\rangle$ sont toujours plus courtes en site tétraédrique ($<2.243 \text{ \AA}>$) et plus petites que la somme des rayons atomiques $r(\text{Fe, Co, Ni}) + r(\text{P})$ (exemple: la distance Fe-P devrait être proche de $1.26 + 1.1 = 2.37 \text{ \AA}$), ce qui reflète un degré d'hybridation d-p plus fort en site tétraédrique. La situation opposée est observée en site pyramidal (distance $d\langle(\text{Mn, Cr})-\text{P}\rangle$ légèrement plus grande que la somme des rayons atomiques $r(\text{Mn, Cr}) + r(\text{P})$ (en théorie $1.31 + 1.1 = 2.41 \text{ \AA}$). Ces caractéristiques ont été interprétées par le fait que le rapport des volumes $V_{\text{PYR}}/V_{\text{TET}}$ en structure orthorhombique est supérieur à 2 alors qu'en structure hexagonale il est strictement égal à 2 [**CHE, 90**] et [**ART, 92**].

x	0.15	0.20	0.25	0.486
$d\langle(\text{Mn, Cr})-\text{M}\rangle$	2.846	2.850	2.848	2.839
$d\langle(\text{Fe, Co, Ni})-\text{M}\rangle$	2.669	2.694	2.696	2.686
$d\langle(\text{Mn, Cr})-\text{P}\rangle$	2.660	2.672	2.665	2.651
$d\langle(\text{Fe, Co, Ni})-\text{P}\rangle$	2.241	2.227	2.238	2.243

Tableau III.17: Evolution à 300 K avec $x(\text{Cr})$, des distances interatomiques moyennes en (Å) dans les composés $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Fe}_{0.35}\text{Co}_{0.65}\text{P}$.

III-4.2 Etudes magnétiques et magnétocaloriques

III-4.2.1. Mesures d'aimantation en fonction de la température et du champ appliqué

- Etat ordonné

Les études systématiques menées sur les pnictures de formule $\text{MnM}'\text{X}$ ont montré que les propriétés magnétiques sont portées principalement par le site pyramidal (Mn) [**ŠRE, 01**] [**CHE, 87**] [**D. FRU, 80**] [**OU, 11**] [**DUN, 12**]... Ici, les mesures thermomagnétiques réalisées sur le système $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Fe}_{0.35}\text{Co}_{0.65}\text{P}$ pour $x = 0.15, 0.20, 0.25, 0.486$ sous champ magnétique de 0.05 T sont présentées **Figure III.39** et mettent en évidence deux types de comportements magnétiques. La substitution de Mn par Cr apparaît maintenir les phases magnétiques de la formule de base $\text{MnFe}_{0.35}\text{Co}_{0.65}\text{P}$ en diminuant les températures de transition. L'évolution de l'aimantation vers zéro pour $T > T_C$, confirme l'analyse DRX et l'homogénéité des compositions (pas de phase secondaire magnétique). Avec l'augmentation de $x(\text{Cr})$, T_C et T_1 (transition AF-F, définie par un point d'inflexion) décroissent toutes les deux et relativement dans les mêmes proportions ($<T_C/T_1> \sim 1.85$).

Lorsque la teneur en Mn diminue avec la substitution de Cr, la polarisation magnétique globale diminue. En conséquence, la température de Curie T_C et l'aimantation à saturation de l'état ferromagnétique diminuent. Le Cr est donc très vraisemblablement non porteur de moment (sinon très faible) puisque toutes les corrélations magnétiques (T_C, T_1, M_s) diminuent parallèlement (**Tableau III-18**).

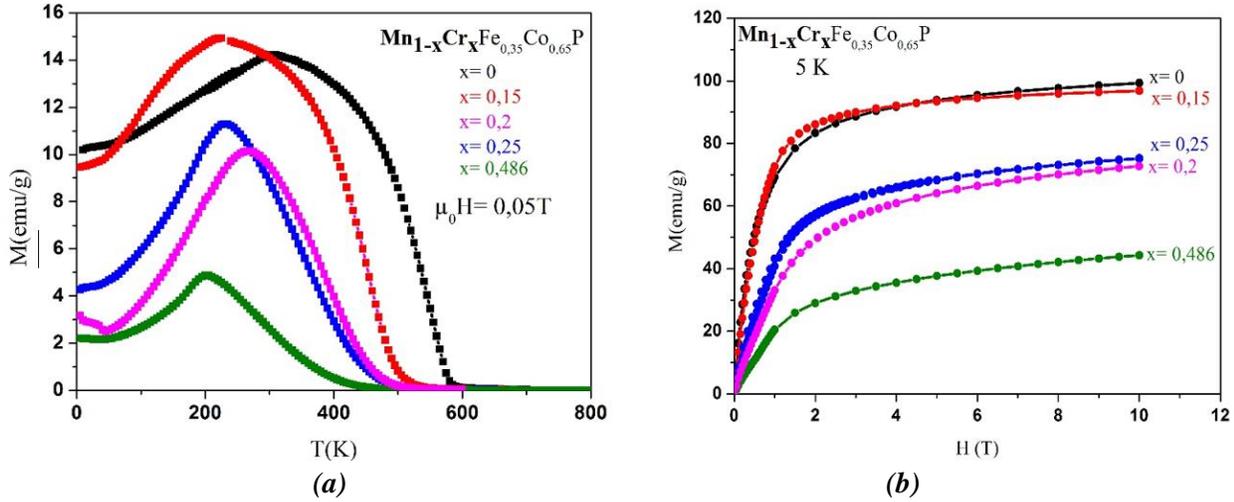


Figure III.39: Dépendance de l'aimantation $M(T)$ sous champ constant de 0.05 T (a) et courbes de 1^{ère} aimantation $M(H)$ à 5 K de la série $Mn_{1-x}Cr_xFe_{0.35}Co_{0.65}P$ (b).

Le **Tableau III.18** liste les températures de transition T_1 et T_C , leur rapport et les aimantations spontanées à 5 K en fonction de $x(\text{Cr})$. Les courbes de première aimantation de chaque composition sont quasi-linéaires pour les champs faibles ($H \leq 1$ T). En revanche, à champ fort $1 \text{ T} \leq H \leq 10$ T, la saturation de l'aimantation n'est pas atteinte, ce qui permet d'anticiper soit une structure ferromagnétique faible, soit une structure incommensurable comme souvent rencontrée dans les composés orthorhombiques $MnM'X$. A 5 K, l'extrapolation vers $H = 0$ à partir des hauts champs permet d'estimer l'aimantation réduite à $2.56 \mu_B/\text{fu}$ pour $x = 0.0$ et à $1.13 \mu_B/\text{fu}$ pour $x = 0.486$ (**Figure III.40**). Cela ne peut que correspondre à une chute appréciable du moment en site pyramidal suite à la substitution partielle de Mn par Cr. L'évolution de M_s est en parfait accord avec la tendance des valeurs rapportées sur un système très voisin $MnP-CrP$ [**ROG, 70**], où l'augmentation du taux de Cr au-delà de 75% conduit même à un comportement paramagnétique.

x	T_1 (K)	T_C (K)	T_C/T_1	M_s (μ_B/fu) à 5K
0.0	280 [3]	553 [3]	~2.0	2.56
0.15	240 [3]	451 [3]	~1.9	2.49
0.20	218 [3]	380 [3]	~1.8	1.86
0.25	175 [3]	343 [3]	~2.0	1.93
0.486	163 [3]	274 [3]	~1.75	1.13

Tableau III.18: Propriétés magnétiques intrinsèques des composés $Mn_{1-x}Cr_xFe_{0.35}Co_{0.65}P$.

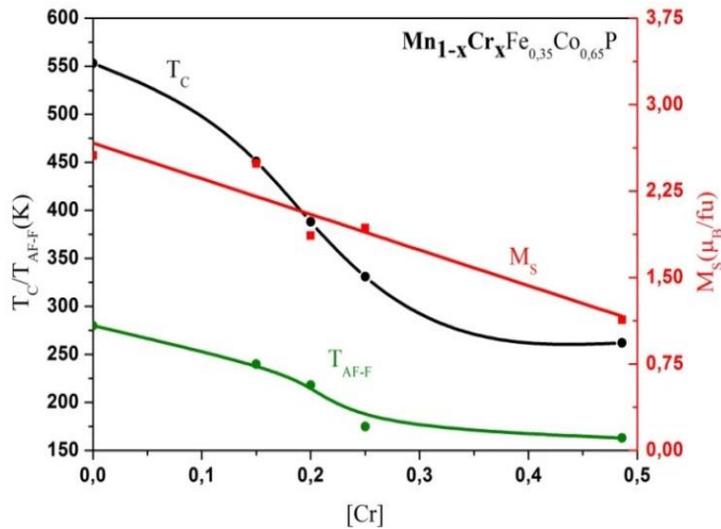


Figure III.40: Aimantation à saturation à 5 K sous champ de 0.05 T avec $x(Cr)$ et températures de transitions $AF \rightarrow F$ et $F \rightarrow P$ pour les composés $Mn_{1-x}Cr_xFe_{0.35}Co_{0.65}P$.

- Etat désordonné

La variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique $1/\chi$, des composés $Mn_{1-x}Cr_xFe_{0.35}Co_{0.65}P$ pour $x = 0.15, 0.20, 0.25, 0.486$ a été déterminée à partir des mesures d'aimantation $(M/H)^{-1}$ dans la région paramagnétique $T > T_C$ comme illustré sur la **Figure III.41**. A haute température l'inverse de la susceptibilité paramagnétique varie linéairement avec la température selon la loi de Curie-Weiss (CW) qui s'écrit :

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T - \theta_p}{C} \text{ Eq III. 5}$$

Où θ_p est la température paramagnétique (positive, négative ou nulle suivant le cas FM, AFM ou PM) et C est la constante de Curie. Les valeurs de C , θ_p et le moment effectif μ_{eff} déterminés pour tous les composés figurent au **Tableau III.19**. Une déviation à la loi (CW) se produit à $1.06 \theta_p, 1.11 \theta_p, 1.12 \theta_p, 1.16 \theta_p$ et $1.18 \theta_p$, respectivement pour $x = 0.0, 0.15, 0.20, 0.25$ et 0.486 . Cette déviation signale le début de la formation de corrélations ferromagnétiques à courte distance pour $T > T_C$ [TOZ, 11].

Ce phénomène est très prononcé pour les composés à structure hexagonale comme $Fe_2P, Fe_{2-x}M_xP, MnFeP_{1-x}As_x$. Le comportement a été interprété en termes de fortes corrélations magnétiques à courte distance suite à la perte de polarisation magnétique du sous réseau tétraédrique ce qui a été modélisé par des calculs de structures électroniques validant ainsi le comportement magnétocalorique de compositions $Fe_{2-x}Ru_xP$ d'une part [WIE, 08] et en se référant aux phénomènes de fluctuations de spin [MOR, 80] déjà invoqué pour le système très fortement magnétocalorique $MnFeP_{1-x}As_x$ d'autre part [ZAC, 95]. Ces phénomènes de fluctuations de spin se produisent également en présence d'instabilités de la structure électronique, et dans le cas des pnictures $MM'X$ lorsqu'il y a une compétition d'ordre ferromagnétique par rapport à l'antiferromagnétisme.

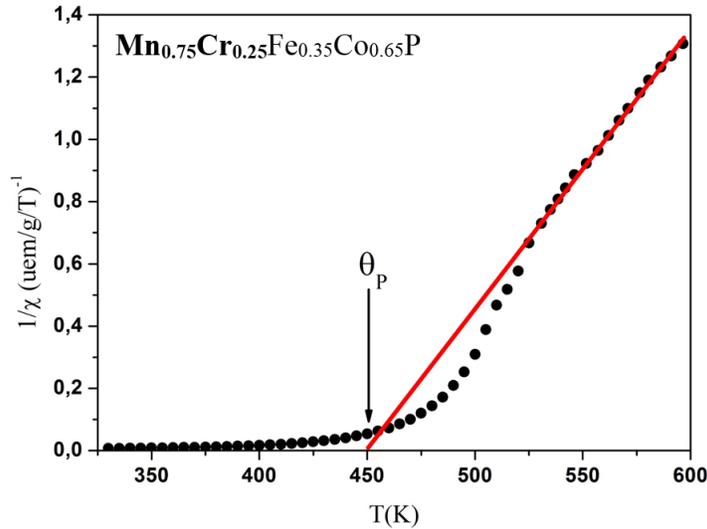


Figure III-41: Inverse de la susceptibilité paramagnétique de $Mn_{0.75}Cr_{0.25}Fe_{0.35}Co_{0.65}P$ en fonction de la température.

A partir de la valeur de la constante de Curie déduite de la courbe $1/\chi$ (T), le moment effectif paramagnétique a été déterminé par la relation:

$$\mu_{eff} = \sqrt{\frac{3K_B C}{N\mu_B^2}} \text{ Eq III. 6}$$

où N est le nombre de porteurs du moment magnétique, K_B est la constante de Boltzmann, μ_B le magnéton de Bohr, C est exprimé en K.uem/mol T. L'Equation III.6 devient:

$$\mu_{eff} = \sqrt{8 C} \text{ Eq III. 7}$$

x	θ_p (K)	C(K.uem/g.T)	μ_{eff} (μ_B)
0.0	568	128.5	2.67
0.15	520	133.0	2.72
0.20	465	99.6	2.36
0.25	450	78.8	2.10
0.486	409	55.6	1.76

Tableau III.19: Température paramagnétique de Curie θ_p , constante de Curie C, moment effectif paramagnétique μ_{eff} pour différentes valeurs de x pour les composés $Mn_{1-x}Cr_xFe_{0.35}Co_{0.65}P$.

III-4.2.2 Mesures de l'aimantation isotherme

Les mesures thermomagnétiques sous 0.05 T révèlent que deux transitions magnétiques caractérisent toutes les compositions $Mn_{1-x}Cr_xFe_{0.35}Co_{0.65}P$ pour x = 0.15, 0.20, 0.25 et 0.486. Les isothermes enregistrés en-dessous des températures d'ordre T_1 et T_C , montrent deux comportements différents, avec une forte non-linéarité dans la partie des champs faibles ($H < 1$ T) (effet d'anisotropie magnétocristalline dont l'effet diminue avec l'augmentation de la température), tandis qu'en champs forts, elles deviennent sensiblement linéaires.

L'exemple en est donné avec les mesures d'aimantation isotherme de $Mn_{0.75}Cr_{0.25}Fe_{0.35}Co_{0.65}P$, de 20 à 400 K par pas de 20 K et présentées à la **Figure III.42**. En dessous de 160 K, les courbes se rejoignent pour une même valeur d'aimantation vers $H = 7$ T, une indication significative qui permet d'écarter l'hypothèse d'un faible ferro- mais plutôt d'une structure non-colinéaire incommensurable (**Figure III.42a**). Au-delà de 180 K, l'ordre ferromagnétique s'établit sur une vaste gamme de températures(**Figure III.42b**).

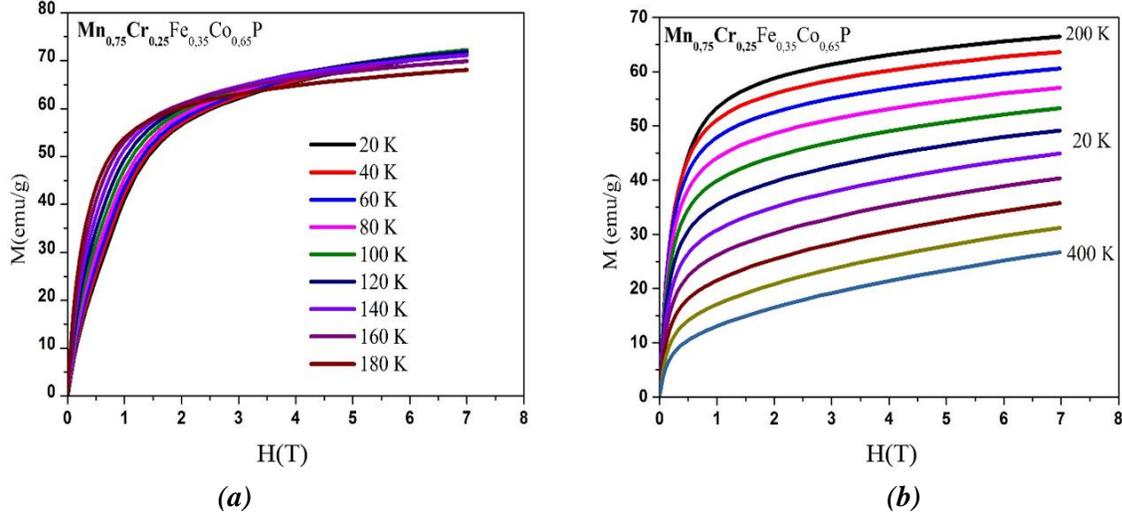


Figure III.42: Isothermes d'aimantation sous des champs de 0 à 7 T autour des deux transitions magnétiques présentées par le composé $Mn_{0.75}Cr_{0.25}Fe_{0.35}Co_{0.65}P$.

- Détermination des coefficients de Landau

Afin de statuer quant à la nature de la transition magnétique de la composition $Mn_{0.75}Cr_{0.25}Fe_{0.35}Co_{0.65}P$, les coefficients de Landau ont été calculés à partir des mesures d'aimantation isotherme (**Figure III.43**). La dépendance en température et en champ de l'énergie libre magnétique au voisinage de la température de transition magnétique détermine l'ordre de la transition. L'énergie libre magnétique $F(M, T)$ selon le modèle Inoue-Shimizu [INO et SHI, 82] peut être exprimée comme une expression de type Landau en fonction de l'aimantation M [BRO, 89].

$$F(M, T) = \frac{1}{2}a_1(T)M^2 + \frac{1}{4}a_2(T)M^4 + \frac{1}{6}a_3(T)M^6 + \dots + \mu_0HM \quad \text{Eq III.7}$$

L'équilibre du potentiel thermodynamique $F(M, T)$ est déterminé par la condition:

$$\frac{\partial F(M, T)}{\partial M} = 0 \quad \text{Eq III.8}$$

Cette condition permet de déterminer la dépendance en température des coefficients de Landau $a_1(T)$, $a_2(T)$, ..., $a_3(T)$, et peut être atteinte en ajustant les courbes isothermes d'aimantation à l'aide de l'équation III.9. Alors le premier coefficient $a_1(T)$ est égal à l'inverse de la susceptibilité magnétique.

$$\mu_0H = a_1(T)M + a_2(T)M^3 + a_3(T)M^5 \quad \text{Eq III.9}$$

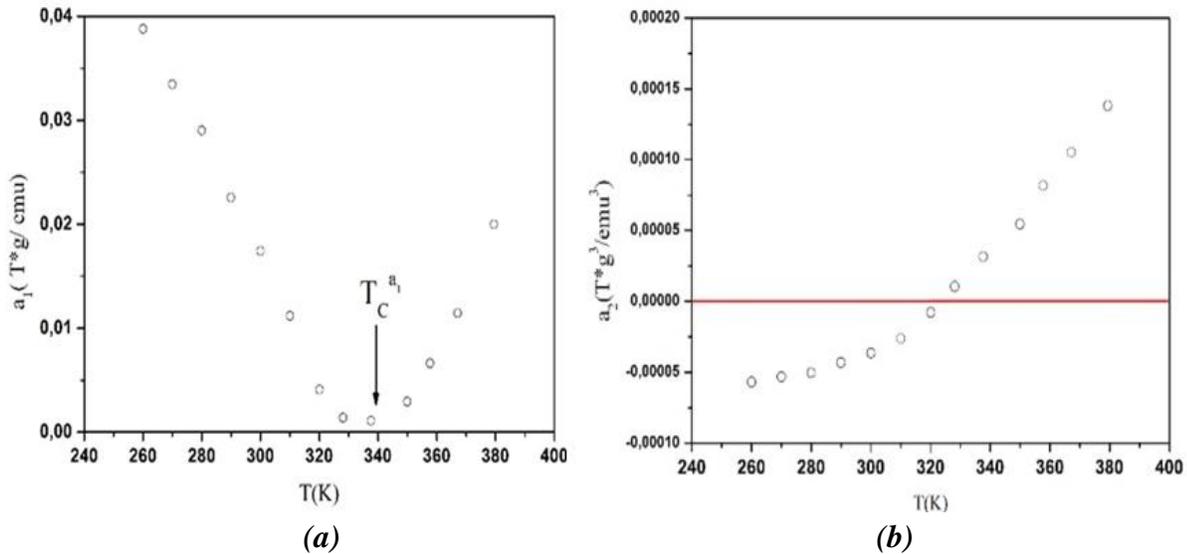


Figure III.43: Dépendance thermique des coefficients de Landau $a_1(T)$ et $a_2(T)$ du composé $Mn_{0.75}Cr_{0.25}Fe_{0.35}Co_{0.65}P$.

La dépendance en température des premiers coefficients de Landau $a_1(T)$ et $a_2(T)$ permet d'identifier deux températures caractéristiques et de distinguer la nature de la transition de phase magnétique (1^{er} (TPPO) ou 2^{ème} ordre (TPSO)). Pour $Mn_{0.75}Cr_{0.25}Fe_{0.35}Co_{0.65}P$, la susceptibilité magnétique déduite des mesures thermodynamiques à champ faible est positive et présente un maximum à $T_C \approx 343$ K auquel correspond un minimum positif du coefficient $a_1(T)$, à une température que l'on notera $T_C^{a_1}$ (**Figure III.43a**). Quant à $a_2(T)$, il passe par zéro à la température par T_0 définie par l'intersection de la droite $a_2(T) = 0$ avec la courbe $a_2(T)$ (**Figure III.43b**). Le signe de $a_2(T)$ à T_C renseigne sur la nature de la transition de phase, positif ou nul il correspond à une transition du 2^{ème} ordre tandis que négatif, il correspond à une transition du 1^{er} ordre. L'évolution thermique du paramètre a_1 passe par un minimum positif à $T_C^{a_1} \approx 338$ K, correspondant à un maximum de la susceptibilité $T_C \approx 343$ K. A l'erreur d'expérience près, la valeur de $T_C^{a_1}$ est égale à T_C .

III-4.2.3 Propriétés magnétocaloriques

Pour évaluer l'effet magnétocalorique de la série $Mn_{1-x}Cr_xFe_{0.35}Co_{0.65}P$ pour $x = 0.15, 0.20, 0.25, 0.486$, nous avons déterminé la variation d'entropie magnétique $-\Delta S_m$ pour deux variations de champ magnétique appliqué 0-2T et 0-5T **Figure III.45** (méthode indirecte). La **Figure III.44** illustre la dépendance en température de la dérivée de l'aimantation mesurée sous champ appliqué de 0.05 T en température croissante. Le tracé montre pour chaque échantillon deux pics et un changement de signe en passant de positif à négatif lorsque la température augmente. Ces deux pics correspondent aux transitions magnétiques successives à T_1 et T_C en température croissante. Le signe de la dérivée de l'aimantation par rapport à la température détermine celui de la variation d'entropie magnétique [**LEB, 05**].

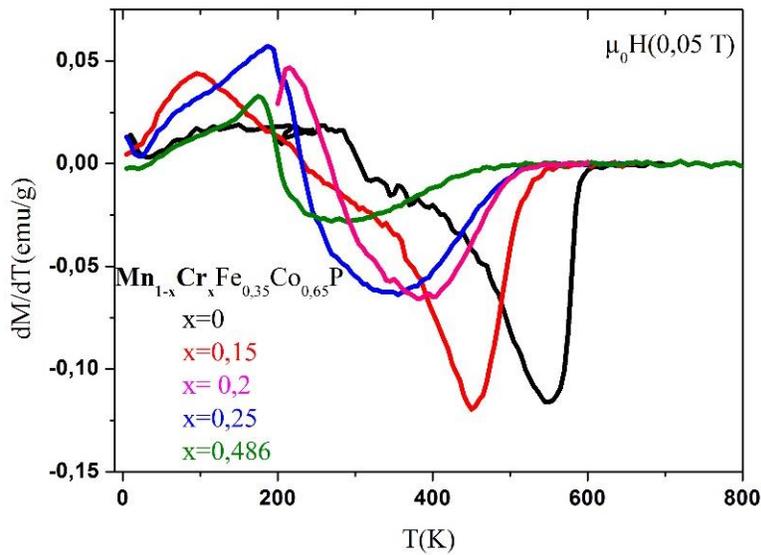


Figure III.44: Dérivées en fonction de la température des courbes thermomagnétiques mesurées en température croissante sous un champ magnétique de 0.05 T de la série $Mn_{1-x}Cr_xFe_{0.35}Co_{0.65}P$.

En revanche, sur la **Figure III.45**, on a limité la mesure de la variation d'entropie magnétique autour de la transition de phase ferromagnétique- paramagnétique (pour des raisons de temps car vu la large gamme température (> 300 K), la période de mesure nécessaire est au minimum de 4 à 5 jours). En fait, la présence à basse température d'un pic de signe positif sur le tracé de $dM/dT = f(T)$ prouve l'existence d'un effet magnétocalorique inverse [FRU et GIG, 09].

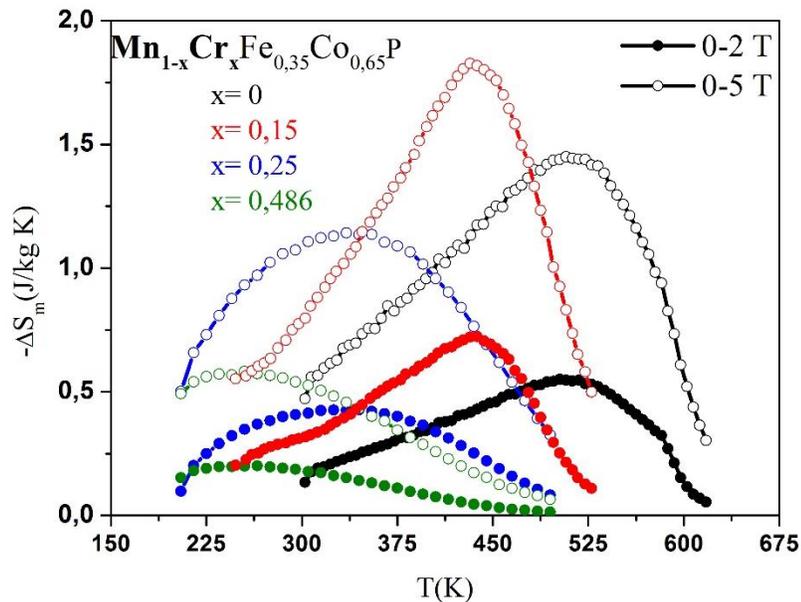


Figure III.45: Dépendance thermique de l'entropie magnétique dans le système $Mn_{1-x}Cr_xFe_{0.35}Co_{0.65}P$ pour les variations de champ 0-2 T et 0-5 T.

La variation d'entropie magnétique de $Mn_{1-x}Cr_xFe_{0.35}Co_{0.65}P$ présente une forte dépendance en champ et sa valeur se déplace vers les plus hautes températures lorsque le champ magnétique externe augmente. La

forme des pics est caractéristique d'un comportement de 2^{ème} ordre de la transition à T_C , tout comme retenu de l'analyse en termes de la théorie de Landau. Cependant, le maximum de $-\Delta S_m$ en fonction de $x(\text{Cr})$ prouve que son augmentation influe très sensiblement sur l'évolution de la variation d'entropie magnétique. L'ajout de 15 % de chrome augmente légèrement ΔS_m à -0.65 J/kg K et -1.8 J/kg K respectivement pour 0-2 T et 0-5 T, puis celle-ci décroît avec l'augmentation de $x(\text{Cr})$ pour atteindre -1.2 J/kg K et -0.52 J/kg K , respectivement pour $x = 0.25$ et 0.486 pour $\Delta H = 5 \text{ T}$.

III-4.3 Structure magnétique par diffraction neutronique

La structure des phases $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Fe}_{0.35}\text{Co}_{0.65}\text{P}$ a été analysée en fonction de la température par diffraction neutronique. La différence entre les longueurs de diffusion neutronique des éléments métalliques constitue un point favorable à l'étude précise de l'ordre métallique à la fois sur les sites tétraédriques et pyramidaux. Les diffractogrammes neutroniques pour les composés $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Fe}_{0.35}\text{Co}_{0.65}\text{P}$ avec $x = 0.15$ et 0.25 ont été enregistrés in-situ en fonction de la température dans les mêmes conditions que celles reportées aux sous-chapitres précédents. Cependant nous avons choisi, pour des questions d'optimisation, de faire des poses longues aux températures de 550, 300 et 100 K pour le premier composé et à 300 et 20 K pour le second. En effet pour le second composé plus riche en Cr, le décalage des transitions vers les plus basses températures comme révélé par les mesures magnétiques sous champ faible nous a amené à enregistrer les poses les plus longues à 300 et 20 K, respectivement.

Les représentations 2D des diffractogrammes successivement enregistrés sont reportées à la **Figure III.46** ci-dessous pour les deux compositions avec $x = 0.15$ et $x = 0.25$. Les affinements ont porté parallèlement sur la structure nucléaire à toute température et sur les contributions magnétiques aux plus basses températures. Pour $\text{Mn}_{0.85}\text{Cr}_{0.15}\text{Fe}_{0.35}\text{Co}_{0.65}\text{P}$ et en descendant en température, on a rencontré successivement à 550 K l'état paramagnétique, à 300 K un arrangement essentiellement « ferromagnétique » de direction facile b selon le mode $A_xF_yC_z$ décrit précédemment, et à 100 K la coexistence de plusieurs phases magnétiques dont $A_xF_yG_z$ ferromagnétique commensurable d'une part et l'arrangement AF non commensurable se développant dans le plan (a, c) décrit par les vecteurs $V^+ - V^-$ (voir **Tableau III.5**) d'autre part. Cette coexistence de phases correspondance qui a été trouvé pour la composition nominale $\text{MnFe}_{0.35}\text{Co}_{0.65}\text{P}$ à 100 K. Par ailleurs on voit sur les **Figures III.39a** que si la température d'ordre a diminué de 100 K environ lorsque x passe de 0.0 à 0.15, les courbes de 1^{ère} aimantation enregistrées à basse température (5 K) pour ces deux compositions sont quasiment superposables (**Figure III.39b**) contrairement aux compositions plus riches en Cr, en particulier pour $x = 0.25$. Pour cette seconde composition, la succession des phases magnétiques est plus simple à 300 K un arrangement essentiellement « ferromagnétique » de direction facile b selon le mode $A_xF_yC_z$ et à 20 K l'arrangement AF non commensurable (seul) se développant dans le plan (a, c) et décrit par les vecteurs $V^+ - V^-$.

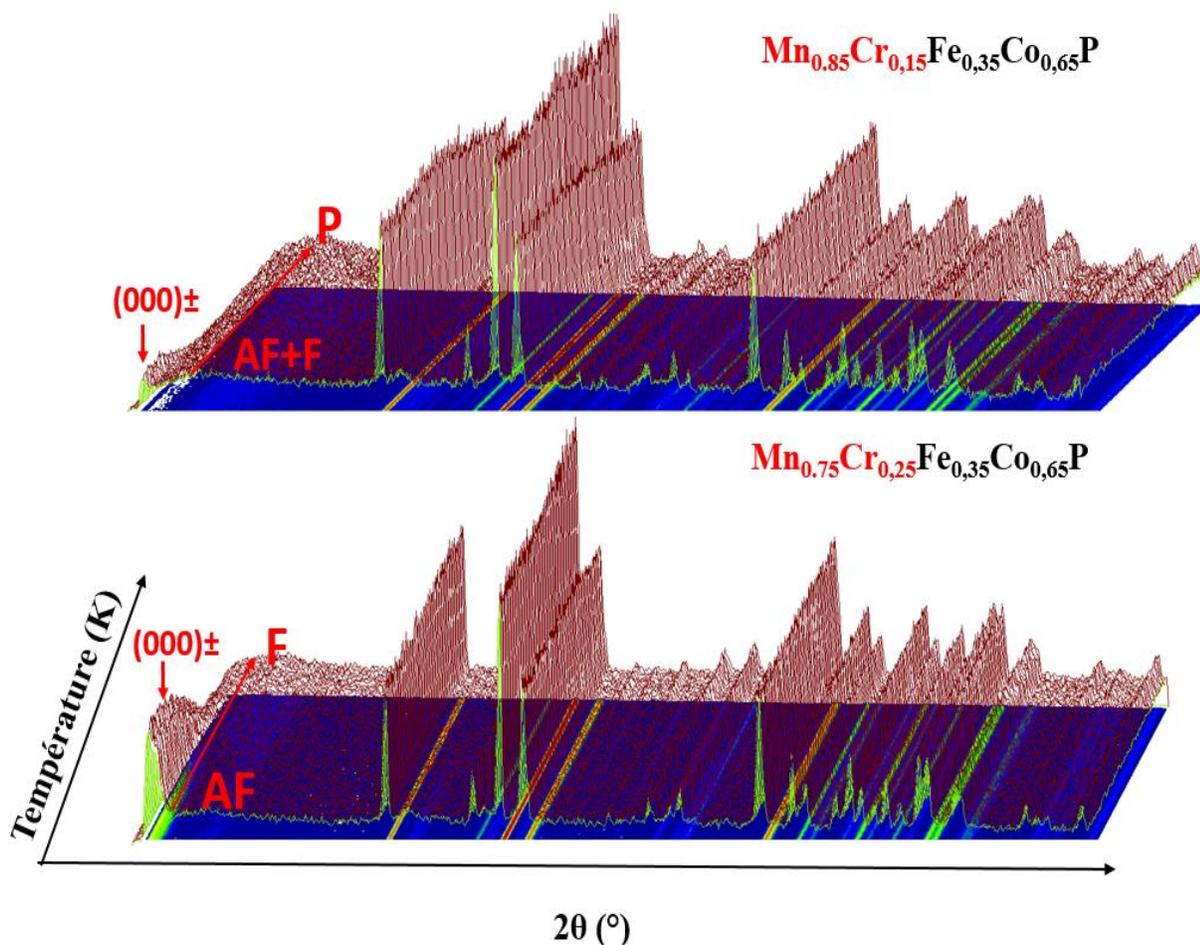


Figure III.46: Représentations 2D des diffractogrammes neutronique en fonction de la température pour $Mn_{1-x}Cr_xFe_{0.35}Co_{0.65}P$ avec $x = 0.15$ (en haut) et $x = 0.25$ (en bas).

A titre d'exemple, la succession des diffractogrammes neutroniques enregistrés pour le composé $Mn_{0.75}Cr_{0.25}Fe_{0.35}Co_{0.65}P$ à 300 et 20 K ainsi que les analyses de profil correspondantes sont reportées à la **Figure III.47**.

Les résultats des différents affinements sont reportés dans le **Tableau III.20** pour les deux compositions $Mn_{1-x}Cr_xFe_{0.35}Co_{0.65}P$ avec $x = 0.15$ et $x = 0.25$ et aux différentes températures considéré. Encore une fois la transition de basse température correspond à un abaissement de symétrie entre les deux sous-groupes de $Pnma$ c'est à dire de $Pn2_1a$ (« ferromagnétique » selon l'axe b des canaux triangulaires) à $Pnm2_1$ (cycloïde AF dans le plan (a, c) c'est-à-dire perpendiculaire à l'axe des canaux).

On peut dire qu'à l'opposé des substitutions de Ni (ferro-fort) à Fe et à Co en site tétraédrique qui ont entraîné un décalage relatif du diagramme de phase du système $MnFe_{1-x}Co_xP$ vers $MnFeP$, renforçant ainsi le domaine ferromagnétique par rapport au domaine antiferromagnétique, ici la substitution de Cr (ferro-faible) à Mn en site pyramidal entraîne un décalage relatif opposé, c'est-à-dire vers $MnCoP$, renforçant alors le domaine antiferromagnétique au détriment du domaine ferromagnétique.

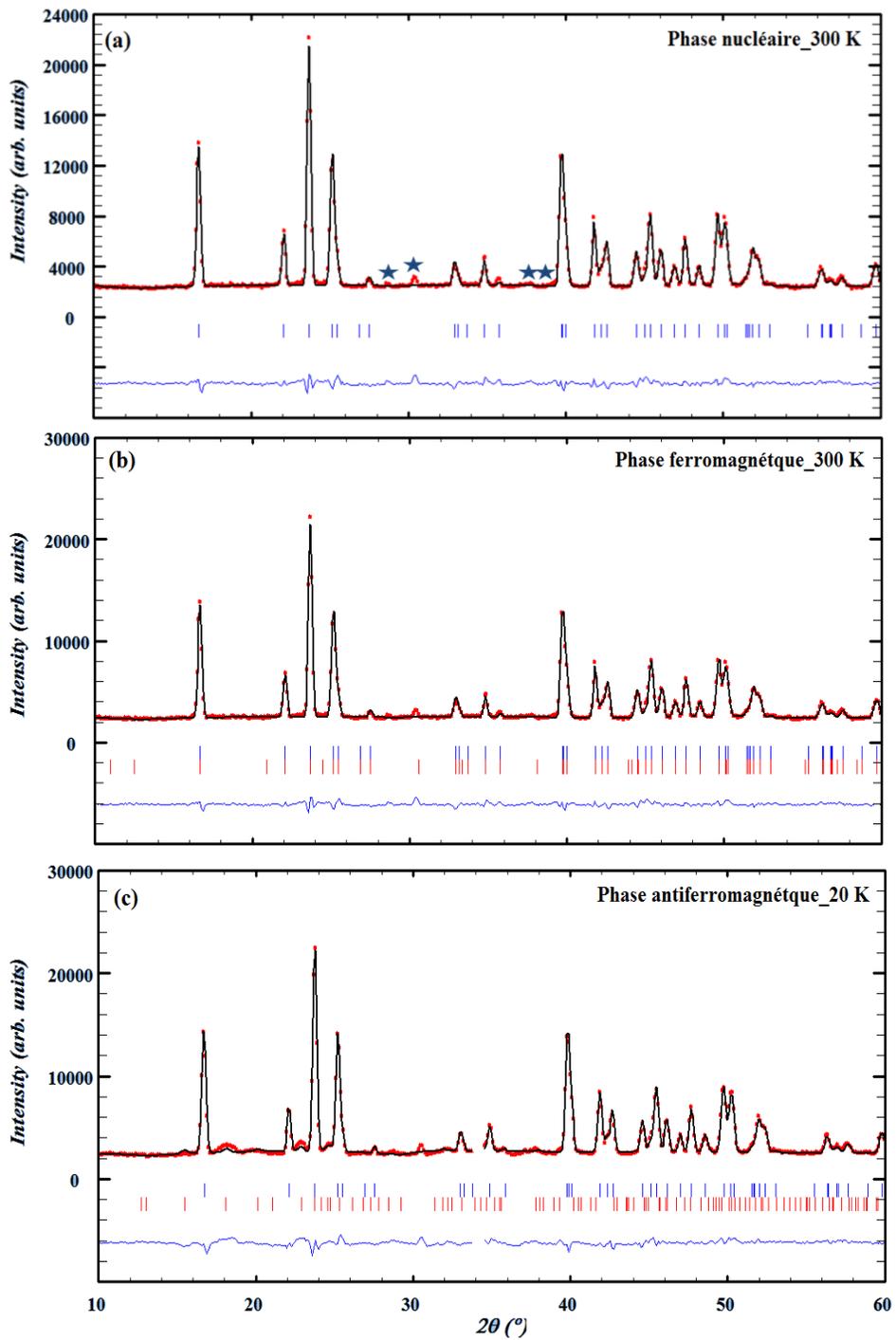


Figure III.47: Affinement des diffractogrammes neutroniques de $Mn_{0.85}Cr_{0.25}Fe_{0.35}Co_{0.65}P$ a) à 300 K phase nucléaire, b) à 300 K, phase ferro- suivant le mode $(A_xF_yC_z)$, et c) à 20 K, phase AF (V^+-V) .

Mn_{0.85}Cr_{0.15}Fe_{0.35}Co_{0.65}P				
T, SG (K)	Paramètres de maille (Å)	Positions atomiques x, 1/4, z	M(Cr,Mn) (μ _B)	M(Fe,Co) (μ _B)
550 K Pnma	5.8971[1] 3.5269[1] 6.6941[1] V (Å ³) = 139.22[1]	Mn (0.9737[1], 0.6709[1]) Cr (0.9737[1], 0.6709[1]) Co (0.8538[1], 0.0606[1]) Fe (0.8538[1], 0.0606[1]) P (0.23256[1], 0.1254[1])	-	-
	R _B = 8%		-	
300 K Pn2_{1a}	5.8848[1] 3.5115[1] 6.6817[1] V (Å ³) = 138.07[1]	Mn (0.9732[1], 0.6704[1]) Cr (0.9732[1], 0.6704[1]) Co (0.8549[1], 0.0605[1]) Fe (0.8549[1], 0.0605[1]) P (0.2324[1], 0.1252[1])	1.47[0.1]	0.5[0.2]
	R _B = 5%		(A _x F _y C _z) ↔ q(0, 0, 0) R _M = 20 %	
100 K Pn2_{1a} & Pnm2₁	5.8764[1] 3.5026[1] 6.6866[1] V (Å ³) = 137.32[1]	Mn (0.9737[1], 6.7093[1])	1.63 [0.1]	0.8 [0.2]
		Cr (0.9737[1], 6.7093[1])	(A _x F _y C _z) ↔ q(0, 0, 0) R _M = 22 %	
		Co (0.8538[1], 0.0606[1])	2.12 [0.1]	0.4 [0.2]
		Fe (0.8538[1], 0.0606[1]) P (0.2326[1], 0.1254[1])	(V ⁺ -V ⁻) q _z (0, 0, 0.14). R _M = 30 %	
R _B = 10%				
Mn_{0.75}Cr_{0.25}Fe_{0.35}Co_{0.65}P				
300 K Pnma	5.8781[1] 3.5246[1] 6.6719[1] V (Å ³) = 138.53[1]	Mn (0.9739[1], 0.6704[1]) Cr (0.9739[1], 0.6704[1]) Co (0.8540[1], 0.0630[1]) Fe (0.8540[1], 0.0630[1]) P (0.2322[1], 0.12582[1])	-	-
	R _B = 6%			
20 K Pnm2₁	5.8690[1] 3.51658[1] 6.67370[1] V (Å ³) = 137.74[1]	Mn (0.9724[1], 0.6702[1]) Cr (0.9724[1], 0.6702[1]) Co (0.8537[1], 0.0630[1]) Fe (0.85437[1], 0.0630[1]) P (0.2328[1], 0.1255[1])	2.132	0.352
	R _B = 8 %		(V ⁺ -V ⁻) ↔ q _z (0, 0, 0.18) R _M = 32%	

Tableau III.20: Affinement de la structure nucléaire et des structures magnétiques pour les composés de formule Mn_{1-x}Cr_xFe_{0.35}Co_{0.65}P avec x = 0.15 et 0.25

III-5. Substitutions sur le réseau non métallique de phosphore (Si, Ge)

III-5.1 Etude structurale

Si suite à la substitution du phosphore dans les composés MM'X de type hexagonal (type Fe₂P) de nombreux travaux sont maintenant consacrés à l'étude de leurs propriétés magnétiques et magnéto-caloriques, on s'intéresse dans cette partie à ses effets dans les composés orthorhombiques (type Co₂P).

Comme précédemment, les échantillons $\text{MnFe}_{0.35}\text{Co}_{0.65}\text{P}_{(1-x)}\text{Si}_x$ et $\text{MnFe}_{0.35}\text{Co}_{0.65}\text{P}_{(1-x)}\text{Ge}_x$ avec $x = 0.15$ et 0.25 , ont été élaborés par diffusion à l'état solide à partir des éléments chimiques à l'état pur. Plusieurs essais de traitements thermiques ont été effectués, en fonction de la concentration en Si ou Ge. La dépendance de la pureté des phospho-siliciures se révèle critique au recuit. En fait, l'augmentation de la température de recuit de 850 à 1000°C décroît continûment la quantité de phase secondaire de type Fe_3Si , respectivement de 13 à 1% (presque absente). Par contre, nous avons bien constaté l'absence d'une phase secondaire de type $(\text{Mn,Fe})_5\text{Si}_3$ après recuit à des températures plus élevées, alors qu'elle était systématiquement observée pour les phospho-siliciures de structure hexagonale (voir en détail au chapitre IV). Néanmoins, ici la substitution de Ge au P est moins évidente. Pour $x = 0.15$, les premiers recuits menés jusqu'à 880°C laissent 19% de Ge libre. Après un recuit ultérieur jusqu'à 950°C pendant 48 h, le pourcentage de Ge libre est estimé à $\sim 26\%$. Par contre, des recuits effectués directement jusqu'à 1000°C conduisent à des échantillons homogènes et sans phase secondaire. La composition avec $x = 0.25$ réalisée selon ces dernières conditions se révèle alors de la même qualité.

L'évolution des paramètres de maille et du volume élémentaire en fonction de la teneur en Si et en Ge sont reportés sur les **Figure III.48** et **III.49**. Ces paramètres augmentent quasi-linéairement avec le taux de substitution. Ceci est cohérent avec le fait que le rayon atomique de P est inférieur à ceux Si et Ge ($R_P < R_{\text{Si}} < R_{\text{Ge}}$). Les positions atomiques ont été affinées à température ambiante (**Tableau III.21**).

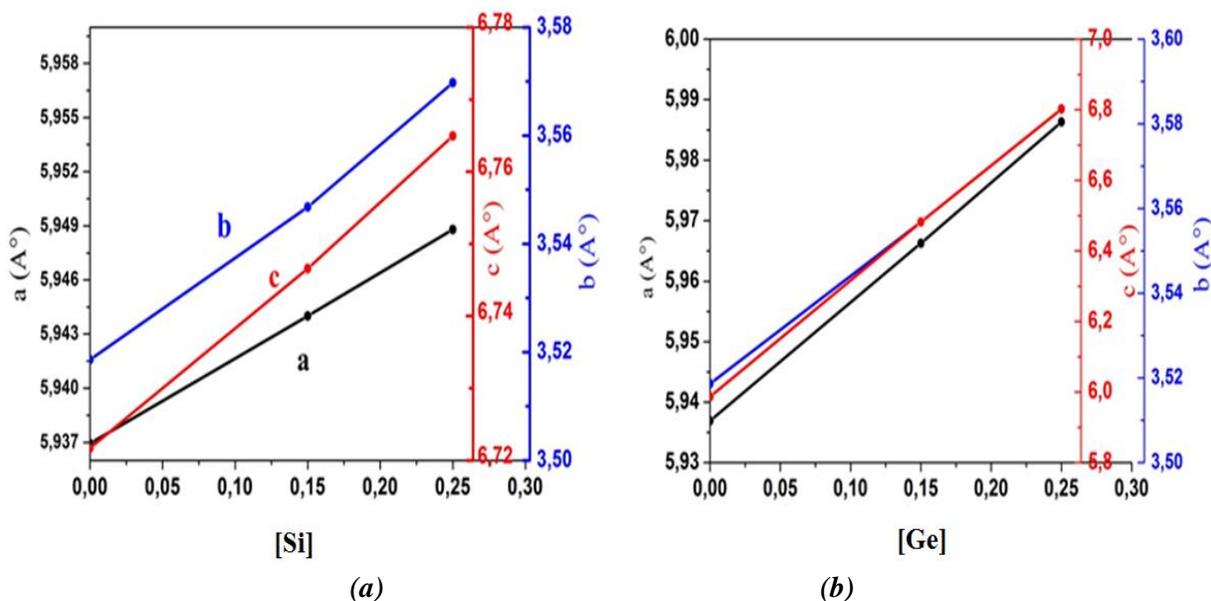


Figure III.48: Evolution des paramètres de maille en fonction de la concentration $x(\text{Si})$ et $x(\text{Ge})$ pour $\text{MnFe}_{0.35}\text{Co}_{0.65}\text{P}_{(1-x)}\text{Si}_x$ (a) et $\text{MnFe}_{0.35}\text{Co}_{0.65}\text{P}_{(1-x)}\text{Ge}_x$ (b), respectivement, avec $x = 0.15$ et 0.25 .

Les substitutions au phosphore sur le tétrakaidécaèdre respectent bien la loi de Végard quant à la variation de la maille, contrairement à ce qu'on a constaté avec les substitutions métalliques opérées sur les sites tétraédriques (Fe et Co) et sur les sites pyramidaux (Mn) où l'évolution des paramètres de maille s'écarte absolument de la loi de Végard. En fait, des résultats similaires ont été observés lors de l'étude de nombreux systèmes $\text{MM}'\text{X}$, tels que par exemple $\text{MnCoP}_{1-x}\text{As}_x$ [NYL, 72] et $\text{MnRuAs}_{1-x}\text{P}_x$ [CHA, 83].

L'augmentation de volume liée à la substitution du phosphore ($r_P = 0.98 \text{ \AA}$) par le silicium ($r_{\text{Si}} = 1.11 \text{ \AA}$) et le germanium ($r_{\text{Ge}} = 1.25 \text{ \AA}$) conduit à l'éloignement des atomes métalliques, et donc à l'affaiblissement

des interactions métalliques. Le recouvrement des orbitales d qui résulte des substitutions est moins important, et ici on observe la conservation de la structure orthorhombique. Ce comportement est différent de ce qui est observé avec la substitution de l'arsenic (1.14 Å) par le phosphore dans les composés MnFeAs, Co₂As, Fe₂As, qui provoque successivement des changements de structures selon la règle d'évolution selon la séquence: T (Quadratique) → H (Hexagonale) → O (Orthorhombique). Celle-ci reflète effectivement la densification de la structure au niveau du rhomboèdre élémentaire et parallèlement le renforcement des interactions métalliques [FRU 82] et [CHA, 83].

	MnFe_{0.35}Co_{0.65}P_(1-x)Si_x		MnFe_{0.35}Co_{0.65}P_(1-x)Ge_x	
	x = 0.15	x = 0.25	x = 0.15	x = 0.25
a (Å)	5.9400	5.9488	5,9663	5.9863
b (Å)	3.5468	3.5697	3.5568	3.583534
c (Å)	6.7466	6.7649	6.8151	6.8257
Mn (x, z)	(0.9713, 0.6719)	(0.9721, 0.6718)	(0.9731, 0.6623)	(0.9763, 0.6625)
Fe (x, z)	(0.8562, 0.0633)	(0.8529, 0.0634)	(0.8693, 0.0595)	(0.8673, 0.0592)
Co (x, z)	(0.8562, 0.0633)	(0.8529, 0.0634)	(0.8693, 0.0595)	(0.8673, 0.0592)
P (x, z)	(0.2303, 0.1242)	(0.2298, 0.1262)	(0.2346, 0.1210)	(0.2335, 0.1232)
Si/Ge (x, z)	(0.2303, 0.1242)	(0.2298, 0.1262)	(0.2335, 0.1232)	(0.2335, 0.1232)
χ²	2.43	2.13	3.2	3.9
R_B (%)	4.45	5.6	5.9	6.2

Tableau III.21: Affinements structuraux des données DRX à 300 K, pour les composés MnFe_{0.35}Co_{0.65}P_(1-x)Si_x et MnFe_{0.35}Co_{0.65}P_(1-x)Ge_x avec x = 0.15 et 0.25.

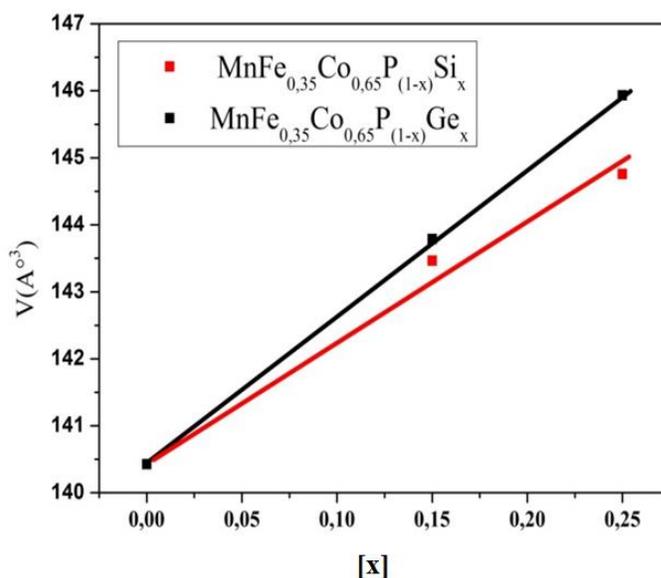


Figure III-49: Evolution du volume de la maille à 300 K pour les composés MnFe_{0.35}Co_{0.65}P_(1-x)Si_x et MnFe_{0.35}Co_{0.65}P_(1-x)Ge_x avec x = 0.15 et 0.25 en fonction de la teneur en Si et en Ge, respectivement.

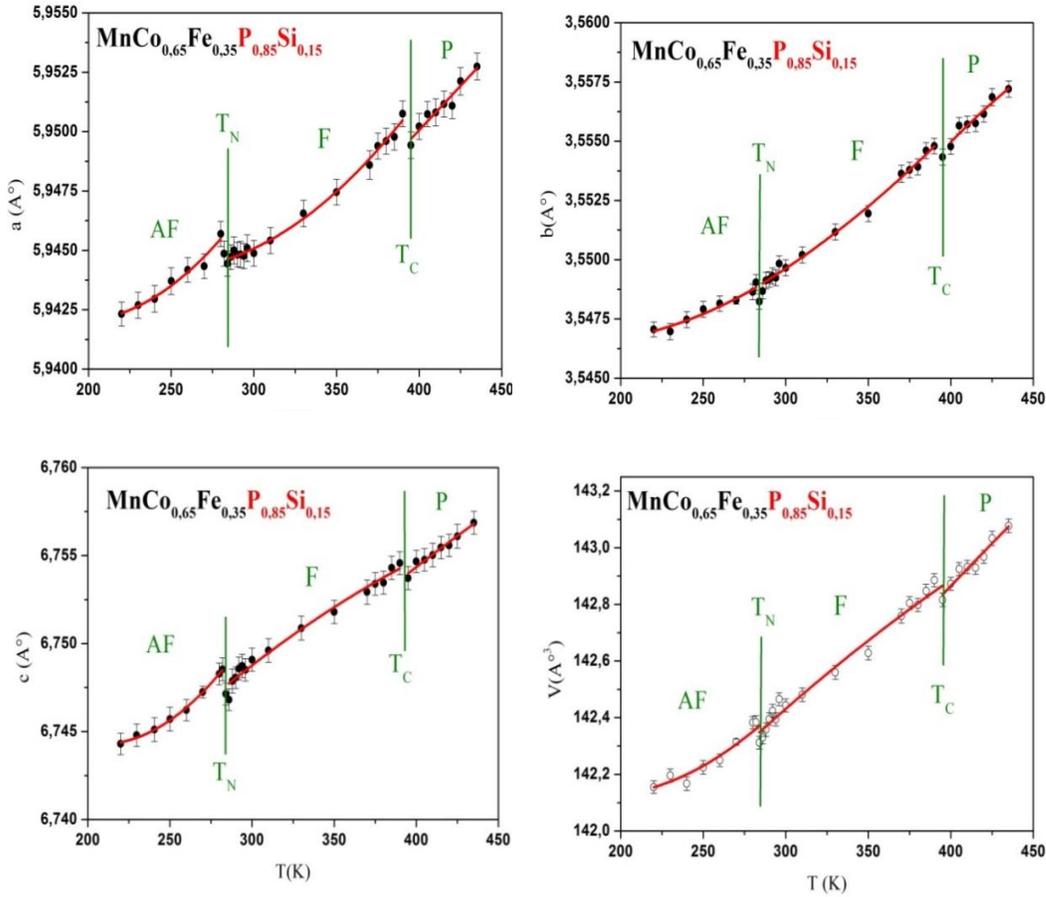


Figure III.50: Evolution des paramètres de maille et du volume élémentaire en fonction de la température de $MnFe_{0.35}Co_{0.65}P_{0.85}Si_{0.15}$.

Une étude de l'évolution thermique des paramètres de maille a été effectuée sur la composition $MnFe_{0.35}Co_{0.65}P_{0.85}Si_{0.15}$ par diffraction X sur poudre (**Figure III.50**). Les résultats des affinements confirment la symétrie Pnma pour la phase à haute température et la conservation de distribution des atomes sur les sites métalliques 4c. De part et d'autre des transitions magnétiques T_{AF-F} et T_C , on observe une croissance continue des paramètres de maille et du volume. Cependant un effet magnéto-élastique est observé à l'endroit des transitions impliquant plus particulièrement les paramètres a et c avec une forte discontinuité, contrairement au paramètre b. L'étude de dilatométrie thermique a été également réalisée sur les autres compositions, et exactement les mêmes comportements ont été enregistrés.

III-4.2 Etude des propriétés magnétiques et magnéto-caloriques

Les mesures d'aimantation en fonction de la température de $MnFe_{0.35}Co_{0.65}P_{(1-x)}Si_x$ et $MnFe_{0.35}Co_{0.65}P_{(1-x)}Ge_x$ avec $x = 0.15$ et 0.25 sont présentées sur la **Figure III.51**. Les substitutions de 15 % et 25 % de P par Si, conservent la succession d'ordres magnétiques initial, avec la présence des deux transitions, T_1 (F \rightarrow AF) et T_C (P \rightarrow F). Ces deux températures d'ordre varient de manière opposée, T_1 croît en température de 280 K ($x = 0$) à 294 K ($x = 0.25$), inversement T_C décroît de 553 K ($x = 0$) à 328 K ($x = 0.25$). La substitution par le silicium a pour effet de réduire de plus en plus l'écart entre les deux températures ($\Delta T = T_C - T_1$) de 273 K pour $x = 0$ à

34 K pour $x = 0.25$), comme si on se rapprochait du point triple du diagramme de phase du système MnFeP-MnCoP (**Figure I.3b**).

Un réarrangement magnétique différent est constaté avec la substitution de $x = 0.15$ de germanium au phosphore, avec la stabilisation d'un ordre ferromagnétique en dessous de $T_C = 500$ K. Par contre avec $x = 0.25$ Ge substitué à P, un comportement semblable à celui du composé précédent $\text{MnFe}_{0.35}\text{Co}_{0.65}\text{P}_{0.85}\text{Si}_{0.15}$ a été observé. La température de Curie se situe à 325 K, et en-dessous de 294 K, $\text{MnFe}_{0.35}\text{Co}_{0.65}\text{P}_{0.75}\text{Si}_{0.25}$ devient antiferromagnétique. Aucun phénomène d'hystérésis appréciable n'a été détecté. Les mesures croissantes et décroissantes de l'aimantation en fonction de la température ou de champ sont superposées.

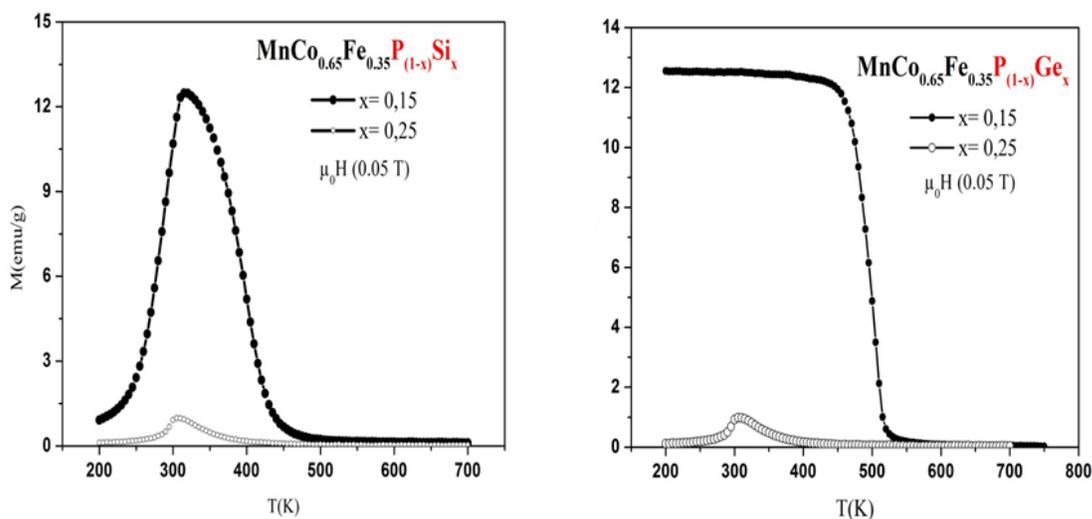


Figure III.51: Courbes thermomagnétiques sous champ de 0.05 T des composés $\text{MnFe}_{0.35}\text{Co}_{0.65}\text{P}_{(1-x)}\text{Si}_x$ et $\text{MnFe}_{0.35}\text{Co}_{0.65}\text{P}_{(1-x)}\text{Ge}_x$ avec $x = 0.15$ et 0.25 .

Des mesures d'aimantation en fonction du champ ont été réalisées à 5 K **Figure III-52**. Pour $\text{MnFe}_{0.35}\text{Co}_{0.65}\text{P}_{0.85}\text{Ge}_{0.15}$ l'aimantation tend asymptotiquement vers M_s pour un champ appliqué > 2 T et l'aimantation réduite extrapolée à champ nul est de l'ordre $2.9 \mu_B/\text{formule}$. Par contre un champ de 10 T est loin d'être suffisant pour atteindre la saturation avec $\text{MnFe}_{0.35}\text{Co}_{0.65}\text{P}_{0.85}\text{Si}_{0.15}$. On retrouve ici l'allure générale des courbes d'aimantation obtenues avec $\text{MnFe}_{0.35}\text{Co}_{0.65}\text{P}$. La courbure qui apparaît lorsque le champ magnétique augmente indique un comportement similaire à celui de la composition de base, suite aux corrélations antiferromagnétiques d'un arrangement incommensurable à basse température alors mis en évidence par diffraction neutronique. Effectivement pour les deux compositions avec $x = 0.25$, les courbes d'aimantation mettent en évidence un ordre antiferromagnétique, avec la présence d'un champ seuil à $H \sim 4$ T, et un point d'inflexion avec forte susceptibilité.

La dépendance des isothermes d'aimantation en fonction du champ pour $\text{MnFe}_{0.35}\text{Co}_{0.65}\text{P}_{0.75}\text{Si}_{0.25}$ et $\text{MnFe}_{0.35}\text{Co}_{0.65}\text{P}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}$ a été suivie sur une gamme de températures incluant les deux transitions T_1 et T_C (**Figure III.53**). Les courbes obtenues sont sensiblement voisines pour les deux compositions. La suppression progressive de l'ordre antiferromagnétique est révélée par l'effacement du point d'inflexion avec la température. L'aimantation spontanée croît, en passant par un maximum à T_1 puis décroît continuellement jusqu'à son annulation à T_C dès lors qu'elle varie quasi-linéairement avec le champ. A l'inverse, le composé $\text{MnFe}_{0.35}\text{Co}_{0.65}\text{P}_{0.85}\text{Si}_{0.15}$ se comporte de manière similaire à la composition nominale ou au système substitué au chrome. Les isothermes d'aimantation enregistrés en-dessous des températures d'ordre magnétique T_1 et T_C ,

montrent également deux comportements magnétiques différents: 1- en-dessous de T_1 , un phénomène d'anisotropie magnéto-cristalline est révélé pour des champs < 5 T, décroissant avec l'augmentation de la température. Ensuite les courbes d'aimantation sont superposées pour $H > 5$ T. Cette situation serait favorable à l'hypothèse d'une structure antiferromagnétique incommensurable cycloïdale (**Partie 1, Chapitre III**). 2- entre T_1 et T_C , la courbure qui apparaît lorsque le champ magnétique augmente ainsi que la diminution de l'aimantation à saturation avec la température, montrent la pertinence de fortes corrélations ferromagnétiques. Concernant la composition $MnFe_{0.35}Co_{0.65}P_{0.85}Ge_{0.15}$, les isothermes d'aimantation établis sont caractéristiques d'un fort ferromagnétisme.

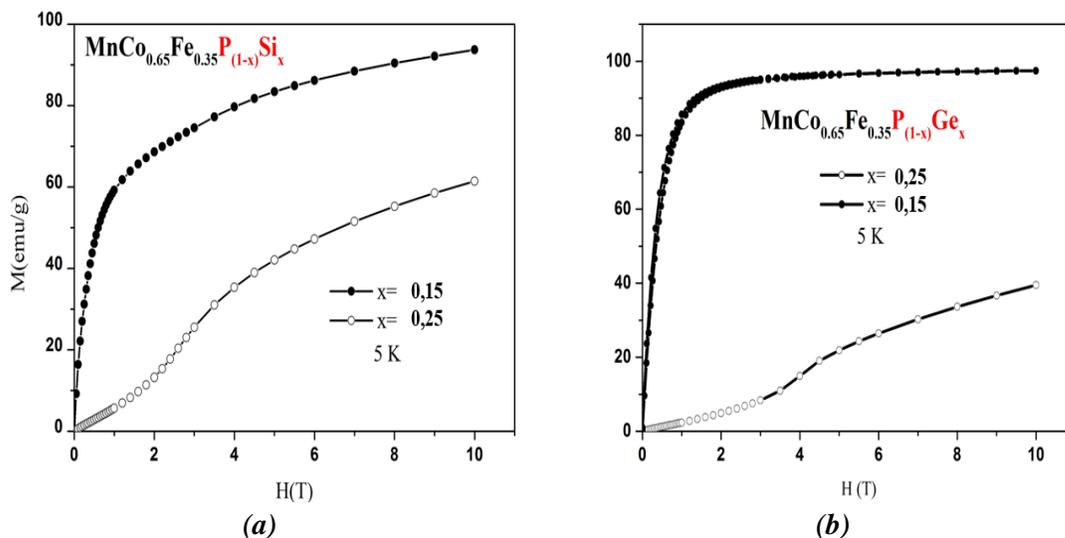


Figure III.52: Aimantation isotherme à 5 K de (a) $MnFe_{0.35}Co_{0.65}P_{(1-x)}Si_x$ et (b) $MnFe_{0.35}Co_{0.65}P_{(1-x)}Ge_x$.

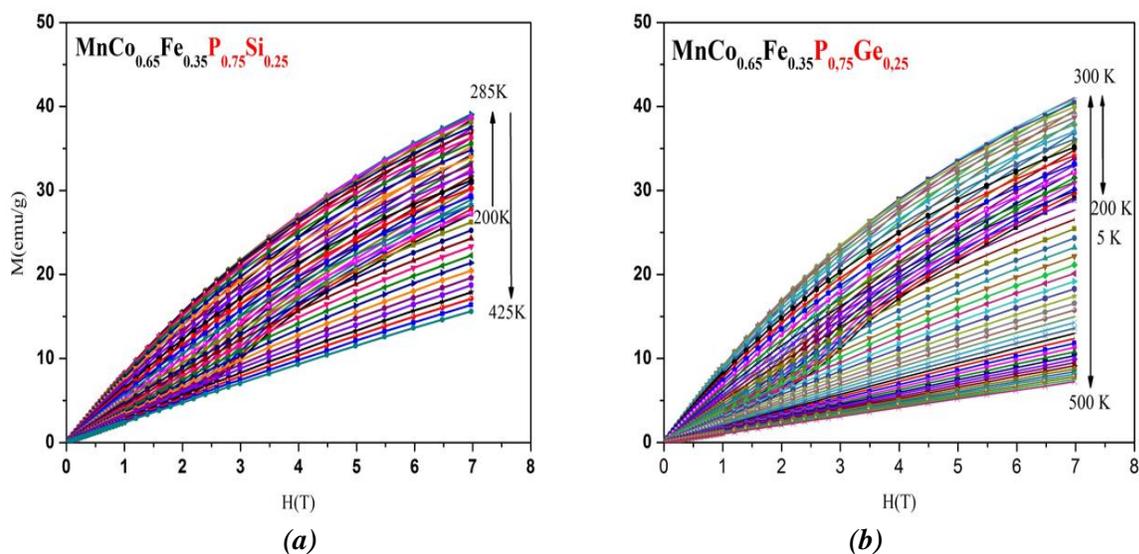


Figure III.53: Aimantation isotherme en fonction du champ magnétique appliqué pour $MnFe_{0.35}Co_{0.65}P_{0.75}Si_{0.25}$ et $MnFe_{0.35}Co_{0.65}P_{0.75}Ge_{0.25}$.

Au voisinage des transitions magnétiques, la variation de l'aimantation est significative, et annonce une variation maximale d'entropie magnétique. L'évolution de la variation d'entropie en fonction de la température pour les deux systèmes $\text{MnFe}_{0.35}\text{Co}_{0.65}\text{P}_{(1-x)}\text{Si}_x$ et $\text{MnFe}_{0.35}\text{Co}_{0.65}\text{P}_{(1-x)}\text{Ge}_x$ est présentée **Figure III.54** pour $x=0.15$ et 0.25 .

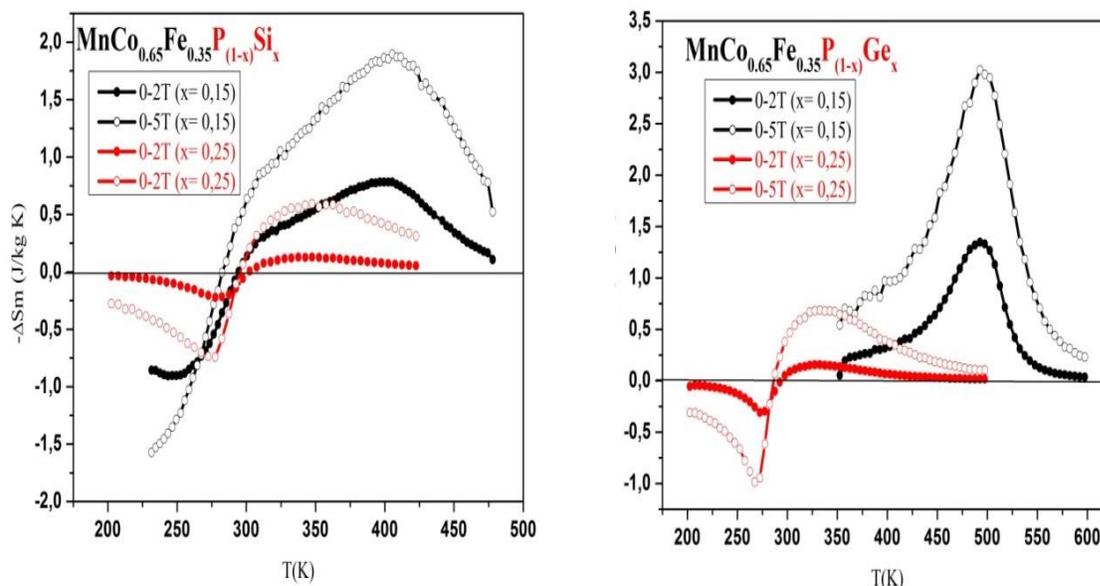


Figure III.54: Dépendance de la variation d'entropie magnétique pour les composés $\text{MnFe}_{0.35}\text{Co}_{0.65}\text{P}_{(1-x)}\text{Si}_x$ et $\text{MnFe}_{0.35}\text{Co}_{0.65}\text{P}_{(1-x)}\text{Ge}_x$ pour des variations de champ 0-2 T et 0-5 T.

Un effet magnétocalorique inverse (ΔS_m positive) a été mis en évidence pour les trois compositions $\text{MnFe}_{0.35}\text{Co}_{0.65}\text{P}_{0.85}\text{Si}_{0.15}$, $\text{MnFe}_{0.35}\text{Co}_{0.65}\text{P}_{0.75}\text{Si}_{0.25}$ et $\text{MnFe}_{0.35}\text{Co}_{0.65}\text{P}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}$, comme résultant d'une transition d'un état AF à basse température vers un état ferro- à plus haute température [FRU, 09]. Une forte dépendance en champ a été détectée, le maximum des pics se déplaçant vers les plus basses températures quand le champ magnétique externe augmente. La tendance inverse est rencontrée dans le cas de l'effet magnétocalorique direct (ΔS_m négatif), tel qu'observé avec $\text{MnFe}_{0.35}\text{Co}_{0.65}\text{P}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}$ et $\text{MnFe}_{0.35}\text{Co}_{0.65}\text{P}_{0.75}\text{Si}_{0.25}$ à haute température, où ΔS_m^{\max} se décale vers les plus hautes températures. On retrouve ici la sensibilité (instabilité magnétique?) et le déplacement inverse des transitions T_1 et T_C avec le taux de substitution de Si et de Ge. Aux deux compositions substituées à 0.15 correspondent des valeurs de $-\Delta S_m(T)$ différentes, étalées sur une gamme de température supérieure à 140 K: $-\Delta S_m^{\max}$ atteint les valeurs maximales de 1.34 J/kg K et 0.65 J/kg K pour $\Delta H = 2$ T et 3 J/kg K et 2 J/kg K pour $\Delta H = 5$ T, respectivement pour $\text{MnFe}_{0.35}\text{Co}_{0.65}\text{P}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}$ et $\text{MnFe}_{0.35}\text{Co}_{0.65}\text{P}_{0.75}\text{Si}_{0.25}$.

III.6. Substitutions mixtes

Après avoir testé les effets des substituants métalliques sur les sites tétraédriques de Fe et Co par Ni et sur les sites non métalliques de P par Ge, il est apparu intéressant de voir les effets de substitutions mixtes sur les propriétés magnétiques et magnétocaloriques, encore peu rapportées dans la littérature, même pour les phases $\text{MM}'\text{X}$ hexagonales. Le chrome a été écarté des compositions de base car il est apparu réduire très

rapidement l'aimantation à saturation. De même au vu des performances étudiées ci-dessus (ΔS_m), le germanium a été préféré au silicium. Trois composés $MnFe_{0.35}Co_{0.3}Ni_{0.35}P_{0.85}Ge_{0.15}$, $MnFe_{0.2}Co_{0.3}Ni_{0.5}P_{0.85}Ge_{0.15}$ et $MnFe_{0.2}Co_{0.3}Ni_{0.5}P_{0.82}Ge_{0.18}$ ont été préparés par diffusion à l'état solide, à partir de mélanges stœchiométriques de poudres de métaux (3N) et de phosphore rouge (4N). Les matériaux de départ sont scellés sous vide en ampoule de silice et recuits dans un premier temps progressivement jusqu'à 1000 K. Par cette méthode classique, nous n'avons pas réussi à préparer rapidement d'échantillons comportant à la fois une seule phase magnétique et une seule phase cristallographique. De nombreux essais de synthèse ont été effectués afin d'arriver à élaborer les phases recherchées monophasées, en variant à chaque fois un des paramètres tels que température de synthèse, temps de recuit, vitesse de rampe et méthode de refroidissement. Des essais ont également été réalisés par chauffage et fusion Haute Fréquence en ampoule scellée. Les résultats de la cristallisation ont été quantifiés par DRX et SEM-EDX. Ils révèlent une phase orthorhombique de type Co_2P prédominant nettement dans tous ces composés. Cependant une phase secondaire orthorhombique de type $NiGe$ a été détectée. Le **Tableau III.22** récapitule les résultats des affinements par méthode de Rietveld.

Echantillon	% type Co_2P	% $NiGe$ Pnma	% Ge Fd-3m	Paramètres maille type Co_2P
$MnFe_{0.35}Co_{0.3}Ni_{0.35}P_{0.85}Ge_{0.15}$	91	3	6	a = 5.972 Å b = 3.543 Å c = 6.817 Å
$MnFe_{0.2}Co_{0.3}Ni_{0.5}P_{0.85}Ge_{0.15}$	84	16	0	a = 5.964 Å b = 3.541 Å c = 6.806 Å
$MnFe_{0.2}Co_{0.3}Ni_{0.5}P_{0.82}Ge_{0.18}$	96	4	0	a = 5.968 Å b = 3.544 Å c = 6.824 Å

Tableau III.22: Pourcentages atomiques et paramètres de maille de la phase principale de type Co_2P .

La présence de la phase non-magnétique Ni-Ge et de germanium libre diamagnétique ne va pas a priori influencer le comportement magnétique des matériaux. Les mesures d'aimantation en température croissante et décroissante sous un champ magnétique faible de 0.05 T, montrent des transitions magnétiques de type ferromagnétique \leftrightarrow paramagnétique avec changement continu de l'aimantation, caractéristique d'une transition du 2^{ème} ordre. La température de Curie déterminée en dérivant la courbe d'aimantation par rapport à la température est sensible à la composition, en particulier à la teneur en Ni substitué au Fe ou/et Co et à celle de Ge substitué au P. T_C décroît de 553 K pour $MnFe_{0.35}Co_{0.65}P$ à 380 K, 375 K et 347 K respectivement pour $MnFe_{0.35}Co_{0.3}Ni_{0.35}P_{0.85}Ge_{0.15}$, $MnFe_{0.2}Co_{0.3}Ni_{0.5}P_{0.85}Ge_{0.15}$ et $MnFe_{0.2}Co_{0.3}Ni_{0.5}P_{0.82}Ge_{0.18}$, ce qui la ramène utilement au voisinage de la température ambiante.

La variation d'entropie magnétique en fonction de la température de ces compositions mixtes a été déterminée à partir de mesures d'aimantation isothermes (**Figure III.55**). Ces matériaux sont intéressants, avec $-\Delta S_m^{\max}$ variant entre 3.14 et 3.6 J/kg K sur une gamme de température relativement large (~ 120 K) pour une variation de 0-5 T (**Tableau III.23**). Un point surprenant : la substitution simultanée de 15% de Ge au P et de 54% de Ni au Co ($MnFe_{0.35}Co_{0.3}Ni_{0.35}P_{0.85}Ge_{0.15}$) conduit à des valeurs identiques à celles établies précédemment avec la composition $MnFe_{0.35}Co_{0.3}Ni_{0.35}P$ ($T_C \approx 380$ K et $\Delta S_m = -1.7$ J/kg K (0-2T)) [**H.A.J. 15**].

En fait il n'est pas facile de prévoir a priori dans quel sens vont varier T_C et $-\Delta S_m^{\max}$ et de les comparer entre elles. D'une part ces matériaux ne sont pas monophasés et d'autre part le grand nombre d'atomes métalliques 3d module d'autant les interactions métalliques et magnétiques, ajoutant en plus la substitution portée sur le métalloïde.

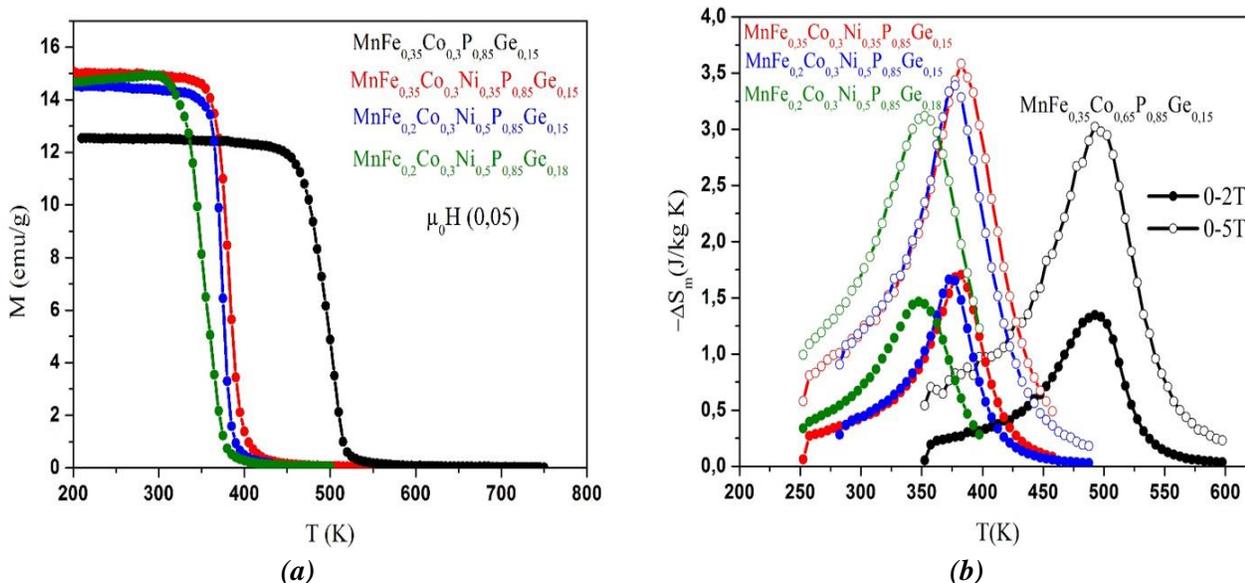


Figure III.55: Courbes thermomagnétiques réalisées sous champ de 0.05 T (a) et variation de l'entropie magnétique en fonction de la température entre 0-2 T et 0-5 T (b).

Composé	T_C (K)	ΔH (T)	$-\Delta S_m$ (J/kg K)
$MnFe_{0.35}Co_{0.3}Ni_{0.35}P$	380	2/5	1.7/3.6
$MnFe_{0.35}Co_{0.65}P_{0.85}Ge_{0.15}$	500	2/5	1.35/3
$MnFe_{0.35}Co_{0.3}Ni_{0.35}P_{0.85}Ge_{0.15}$	380	2/5	1.7/3.6
$MnFe_{0.2}Co_{0.3}Ni_{0.5}P_{0.85}Ge_{0.15}$	375	2/5	1.66/3.4
$MnFe_{0.2}Co_{0.35}Ni_{0.5}P_{0.82}Ge_{0.18}$	345	2/5	1.46/3.12

Tableau III.23: Paramètres magnétiques et magnétocaloriques

Si les valeurs de variation d'entropie restent très modestes (comparées aux performances des phosphosiliciures poly-types hexagonaux) même ramenées près de l'ambiante, elles sont déjà 3 à 4 fois supérieures à celles de la formule de base ou immédiatement dérivées.

Conclusion : Dans le cas des pnictures MM'X orthorhombiques (Pnma) de type Co_2P et à faible pouvoir magnétocalorique, les substitutions (Cr, Ni, Si et Ge) opérées sélectivement sur la référence $MnFe_{0.35}Co_{0.65}P$ sur chacun des trois sites 4c, PYR, TET et X, mettent en évidence des effets différents et marqués, comme la dilatométrie différenciée quant à l'expansion anisotrope de la maille avec les substitutions métalliques et celles de sens opposés, lorsque Ni remplace Fe (TET) par rapport à Cr remplaçant Mn (PYR) alors que l'effet des substitutions sur le site pnictogène, P par Si et Ge, apparait comme un simple effet stérique

normal. L'anisotropie (ou non) de dilatométrie se réfère directement à celle de la structures aux travers des canaux triangulaire de l'élément non-métal X.

Les propriétés magnétiques sont nettement influencées selon le type de site concerné, mais surtout tenant compte du caractère faible ou fort du magnétisme de bande des substituants sélectifs en sites. Une compréhension unitaire de l'évolution des couplages et de la structure magnétique du système MnFeP-MnCoP a été construite sur la base d'expériences de diffraction neutronique assistées théorie des représentations irréductibles. Tous ces résultats sont parfaitement cohérents avec les calculs de densité d'états (DOS) par code KKR-CPA et des expériences de spectrométrie Mössbauer menés parallèlement quant à l'évolution de la polarisation magnétiques des métaux au cours des substitutions. Les couplages magnétiques stabilisent un mode essentiellement colinéaire ferromagnétique selon y lorsque plus d'électrons de valence 3d sont mis en jeu, et à l'opposé c'est un mode incommensurable AF de type cycloïdal selon z qui prévaut.

Les caractéristiques magnéto-caloriques, bien qu'initialement faibles, peuvent être visiblement améliorées, la substitution de Ni à Co se montrant plus efficace que celle de Ni à Fe, alors que la substitution de Cr à Mn est détrimentale. Parallèlement, il est préférable de substituer Ge plutôt que Si à P. Dans tous les cas de substitutions la température de Curie peut être ramenée au voisinage de l'ambiante.

Références:

- [ART, 92] : Miguel Artigas, Contribution à l'étude du polymorphisme des phases MM'X, Thèse de l'Université J. Fourier, 1992
- [BAZ, 76]: W. Bazela, A. Szytulaj, J. Todorović, Z. Tomkowicz et Z.A. Zieba, (1976), *phys. stat. sol. (a)* 38, 721.
- [BER, 68]: E. F. Bertaut, *Acta Cryst.*, (1968), A24, 217.
- [BRO, 89]: P.E. Brommer, 1989, *Physica B*, 154 197.
- [CHA, 10]: W.Chajec, D.Fruchart, R.Zach, J.Tobola, M.Balli, E.K.Hlil and M.Artigas, (2010), Neutron diffraction and magnetocaloric effect studies of $MnFe_{1-x}Co_xP$ series of solid solutions, Fourth IIF-IIR Interlational Conference on conference on Magnetic Refrigeration at Rooms Temperature. Baotou, china.
- [CHA, 83]: P. Chaudouet, 1983, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble.
- [CHE, 87]: B. Chenevier, J. L. Soubeyroux, M. Bacmann, D. Fruchart, R. Fruchart, 1987, The high temperature orthorhombic, hexagonal phase transformation of FeMnP, *Solid State Communications*, Vol.64, No.1, pp.57-61.
- [CHE, 90]: B. Chenevier, (1990), Etude des transitions de phase cristallines et magnétiques dans les systèmes Fe_2P-Mn_2P , $MnRuAs$, $MnRhAs$ et $FeRhP$, Thèse d'état à Université de Grenoble.
- [DUN,12] : Nguyen Hữu'u Dũng, 2012, Moment formation and giant magnetocaloric effects in hexagonal Mn-Fe-P-Si compounds, these University of Delft.
- [FOR, 16]: P. Fornal, J. Stanek, S. Haj-Khlifa, R. Zach, P. de Rango and D. Fruchart, 2014, Local Magnetic Properties of $MnCo_{0.65}Fe_{0.35}P_{(1-x)}Si_x$ for $x=0, 0,15, 0,25$, à paraître.
- [FOU, 53]: G. Fournet, 1953, Étude de la loi de Végard, *Journal de Physique et Radium*, Tome 14, Page 374.
- [FRU, 09]: D. Fruchart, D. Gignoux, 2009, Matériaux magnétocalorique, *Technique d'ingénieur*.
- [FRU, 69]: R. Fruchart, (1969), *Ann. Chim.* 4.79.
- [FRU, 80] : D.Fruchart, C.Martin-Farrugia, A. Rouault, 1980, Etude structural et magnétique de CoMnP, *Phys .Stat.sol .(a)* 57, 675.
- [FRU, 82] : R. Fruchart, 1982, *Annal de Chimie* 6-7, 563.
- [FUJ, 79]:H. Fujii, S. Komura, T. Takeda, T. Hokabe, and Okamoto, 1979, Polarized neutron diffraction study and CoMnP on single crystal, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 14-1979, 181-183.
- [GSC, 05]: K.A. Gschneidner Jr, and V. K. Pecharsky, A.O. Tsokol, 2005, Recent developments in magnetocaloric materials, *Reports on Progress in physics*, 68, 1479–1539.
- [GUI, 11] : F. Guillou, 2011, Différents matériaux à effet magnétocalorique, Aspects fondamentaux et applicatifs, thèse à l'Université de Cean- Basse Normandie.
- [GUI, 13] : F. Guillou, E. Brück, 2013, Tuning the metamagnetic transition in the (Co,Fe)MnP system for magnetocaloric purpose, *journal of Applied Physics*, 114 143903.
- [HAJ, 15]: S. Haj-khlifa, P. de Rango, D. Fruchart, R. Zach, 2015, Crystal and magnetic effects of selected substitutions of Ni for Fe and Co in the orthorhombic $MnFe_{0.35}Co_{0.65}P$ compound, *Journal of Alloys and*

Compounds, 652, 322-330.

[INO et SHI, 82]: J. Inoue and M. Shimizu, 1982, J. Phys. F: Met. Phys, 12- 1811.

[JEL, 59]: F. Jellinek, (1959), Ost. Chem. Z, 60, 311.

[KAT, 56]: H. Katsuraki et K. Suzuki, (1965), J. Appl. Phys, 36, 1094 .

[KOV, 93]: O. V. Kovalev, Representations of the crystallographic Space Group: irreducible representations, induced representations, and corepresentations,(1993), Gordon and Breach Science Publishers.

[LEB, 05]: Lebouc, A., Allab, F., Fournier, JM., Yonnet, JP., 2005, Réfrigération magnétique, Technique d'ingénieur.

[MAY, 11]: C. Mayer, 2011, Nouveaux matériaux magnétocaloriques pour la réfrigération magnétique, Thèse de l'Université de Bordeaux.

[MOR, 80]: T.Moriya, A unified picture for itinerant magnetism, 1980, Solid State physics, 15 (6), 343.

[NEE, 78]: L.Néel, 1978, Oeuvres scientifiques, Paris.

[NIZ, 78]: S. Niziol, H. Binczycka, A. Szytula, J. Todorovic, R. Fruchart, T.P. Sénateur, D.Fruchart, (1978) Phys . stat. sol. (a) 45, 591.

[NYL, 72]: A. Nylund, A. Roger, J. P. Sénateur et R. Fruchart, 1972, Evolution Structurale des Phosphures, Arséniures, Arséniophosphures, Journal of solid state chemistry, 4, 115-122.

[NYL, 72]: A. Nylund, A. Roger, J.-P. Senateur, and R. Fruchart, Evolution Structurale des Phosphures, Arséniures et Arsénio-phosphures M_2P , M_2As et $M_2(P_{1-x}As_x)$, J. Sol. State Chem., 4 (1972) 115-122.

[OU, 11]: Zhiqiang. Ou, 2011, Magnetic structure and phase formation of magnetocaloric Mn-Fe-P-X Compounds, thesis University of Delft.

[RAN, 00]: P. J. von Ranke, A. L. Lima, E. P. Nobrega, X. A. da Silva, A. P. Guimarães, and I. S. Oliveira, 2000, Anomalous magnetocaloric effect in YbAs associated with the giant quadrupolar interaction, Physical Review B. B 63, 024422.

[ROG, 70]: A. Roger, Etude cristallographique et magnétique des phosphures MP et M_2P de la série du fer et de leurs solutions solides /, Université de Paris, 1970.

[ROY, 82] : J. Roy-Montreuil, (1982), Thèse d'état, Paris.

[RUN, 67]: S. Rundqvist, P. Transuiwongs, (1967), Ternary transition metal arsenides with the anti-PbCl₂ structure, Acta Chemica Scandinavica, 21, N°3.

[RUN, 62]: S. Rundqvist, (1962), X-Ray Investigations of the Ternary System Fe-P-B. Some features of the systems Cr-P-B, Mn-P-B, Co-P-B and Ni-P-B, Acta Chemica Scandinavica, 16, 1-19.

[SEN, 73]: J.P. Sénateur, A. Rauault, P. L'Héritier, A. Krumbugel-Nylund, R. Fruchart, 1973, La sélectivité des substitutions de l'ordre par diffractions neutronique dans NiCoP, Mat, Res, Bull, 8, 229-1973.

[SÉN, 77]: J. P. Sénateur, D. Fruchart, D. Boursier, A. Rouault, (1977), Journal de physique, Colloque C7, Tome 38, page C7-61.

[SHU, 74]: A. V. Shubnikov, V. A. Koptsik, (1974), Symmetry in science and art, Plenum Press, New-

York.

[**SJÖ, 88**]: J. Sjöström, L. Häggström et T. Sundqvist, (1988) *P hil. Mag. B* 57, 737.

[**ŠRE, 01**]: B. Šredniawa, R. Zach, P. Fornal, R. Duraj, A. Bombik, J. Tobola, S. Kaprzyk, S. Niziol, D. Fruchart, M. Bacmann, R. Fruchart, J. Stanek, (2001), Crystal structure, magnetic and electronic properties of $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{MnP}$ system, *Journal of Alloys and Compounds* 317–318, 266–273.

[**SRE, 01**]: B. Sredniawa, R. Zach, P. Fornal, R. Duraj, A. Bombik, J. Tobola, S. Kaprzyk, S. Niziol, D. Fruchart , M. Bacmann , R. Fruchart , J. Stanek, (2001), Crystal structure, magnetic and electronic properties of $\text{Mn Fe}_{1-x} \text{Co}_x\text{P}$ system.

[**SUN, 59**]: S. Rundqvist and F. Jellinek, (1959), The structures of $\text{Ni}_6\text{Si}_2\text{B}$, Fe_2P and some related phases, *Acta Chemical Scandinavica*, 13, 425-432.

[**SUN, 60**]: S. Rundqvist, (1960), The structures of Co_2P , Ru_2P and related phases, *Acta Chemical Scandinavica*, 14, 1961-1979.

[**ŠUN,02**] : B. Šredniawa, R. Zacha, W. Chajec, R. Duraj, J. Tobola, S. Nizio, S. Kaprzyk, D. Fruchart, M. Bacmann, 2002, Magnetism and electronic structure of the $(\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{P}$, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 242–245, 931–934.

[**SUZ, 73**] : T.Suzuki, Y. Yamaguchi, H. Yamamoto et H. Watanabe, (1973), *J. Phys. Soc .Japon*, 34, 911.

[**TEG, 02**]: O. Tegus, E. Bruck, L. Zhang, Dagula, K. H. J. Buschow, F. R. de Boer, (2002), Magnetic-phase transitions and magnetocaloric effects, *Physica B*, 319, 174-192.

[**TOZ, 11**] : A. Tozri, 2011, Thèse de l'Université de Sfax.

[**TRE,99**]: E. du Trémolet de Lacheisserie, *Magnétismetome I*, 1999 (EDP Sciences).

[**ZAC, 97**]: R. Zach, M. Bacmann, D. Fruchart, P. Wolfers, R. Fruchart, M. Guillot, S. Kaprzyk, S. Niziot et J. Tobola, (1997), Magneto-elastic properties of $\text{MnFeP}_{1-x}\text{As}_x$ ($0.15 < x < 0.66$) and $\text{MnRhP}_{1-x}\text{As}_x$ isostructural series of compounds, *J. Alloys Compds*, 262-263 508-511.

[**WEI, 08**]: B. Wiendlocha, J. Tabola, S. Kaprzyk, R. Zach, E. K. Hlil, D.Fruchart, 2008, Magnetocaloric properties of $\text{Fe}_{2-x}\text{T}_x\text{P}$ (T= Ru and Rh) from electronic structurecalculations and magnetization measurements, *Journal of Applied Physics*, 41,20, 205007.

[**ZAC, 95**]: R. Zach, B.Malaman, M. Bacmann, R.Fruchart, S. Niziol, G. La Caër, J.L. Soubeyroux, J. Zukrowski, D. Fruchart, 1995.a, Magnetic study of the hexagonal $\text{MnFeP}_{1-x}\text{As}_x$ system, *J. Magn. Magn. Mat.*, 147, 3, 201-204.

[**ZAC, 07**]: R. Zach, J. Tobola, B. Sredniawa, S. Kaprzyk, M. Guillot, D. Fruchart and P. Wolfers, (2007), Magnetic interactions in the $\text{MnFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{P}$ series of solid solutions, *J. Phys. Condens. Matter* 19-376201 (16 pp).

**CHAPITRE IV : OPTIMISATION DE PNICTURES MNM'X A BASE DE
METAUX DE TRANSITION, DE STRUCTURE TYPE Fe_2P ET A FORT
POUVOIR MAGNETOCALORIQUE**

Ce chapitre est divisé en 3 parties :

La première partie IV-1 rapporte sur l'intérêt de compositions $(\text{Mn-Fe})_2(\text{P-Si})$ et sur la méthode d'élaboration proposées par ERASTEEL, visant à produire de grandes quantités de poudres magnétocaloriques efficaces. On examine l'ensemble des caractéristiques et des performances de ce type de matériau, en particulier suivant les analyses les plus fondamentales que nous avons effectuées et les opérations d'optimisation que nous avons proposées.

La seconde partie IV-2 est dédiée à des matériaux de cette même série que nous avons formulés en laboratoire, opérant de façon critique selon deux voies parallèles de synthèse, à partir de combinaisons de précurseurs, phosphures et siliciures, que nous avons préparés à dessein.

La troisième partie IV-3 concerne la reprise en considération des compositions élaborées industriellement, dans le but de les optimiser par la méthode dite des "précurseurs ajoutés", ainsi que la synthèse des matériaux de structure hexagonale avec des performances magnétocaloriques au voisinage de la température ambiante.

IV-1. Synthèse de matériaux de type $(\text{Mn, Fe})-(\text{P, Si})$ à vocation industrielle

IV-1.1. Préambule

Suite à la réorientation dans le projet MAGCOOL d'une partie du plan de travail dédié au développement de matériaux de la famille $\text{La}(\text{Fe,Si})_{13}$ vers des composés de type $(\text{Mn-Fe})_2(\text{P-Si})$, il a été convenu qu'ERASTEEL et l'Institut Néel seraient les deux participants à une tâche nouvelle. Il s'agit d'étudier la fiabilité, de tester et d'optimiser la mise en œuvre des matériaux magnétocaloriques de formule générique $(\text{Mn-Fe})_2(\text{P-Si})$, via un procédé industriel rapide et efficace basé sur une étape intermédiaire d'atomisation à haute température suivie de recuits d'homogénéisation. Ceci constitue une voie d'élaboration alternative à la synthèse par diffusion à l'état solide et la mécano synthèse. Le plan de travail a été réparti comme indiqué au tableau suivant (**Tableau IV.1**).

Etude de la faisabilité	
Erasteel	- Approvisionner un précurseur contenant le phosphore chimiquement combiné au fer (Fe-P). - Trouver des précurseurs permettant d'introduire le manganèse et le silicium (Mn-Si).
Institut Néel	- Etude du précurseur Fe-P fourni par Erasteel. - Evaluation de la pression de vapeur de phosphore lors de réactions hautes températures ou de manipulations à l'état fondu.
Test d'atomisation en conditions industrielles	
Erasteel	- Essai d'atomisation à la composition $\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{1.4}\text{P}_{0.6}\text{Si}_{0.4}$
Institut Néel	- Etude des poudres atomisées et des recuits nécessaires à l'obtention d'une phase unique de type Fe_2P (atomisation / recuits). - Tests des nouvelles compositions de type $(\text{Mn-Fe})_2(\text{P-Si})$ à partir de la poudre atomisée et des précurseurs préparés à l'échelle de laboratoire (atomisation / fusion haute fréquence / recuits)

Tableau IV.1: Plan de travail sur les phospho-siliciures type $(\text{Mn-Fe})_2(\text{P-Si})$.

IV-1.2. Identification des ressources industrielles du système Fe-P

Un précurseur de formule Fe-P (72% m. Fe et 28% m. P), a été provisionné en grande quantité en vue d'essais d'atomisation. L'analyse par DRX du précurseur effectuée à l'Institut Néel a montré qu'il s'agit d'un mélange des phases Fe₂P et de FeP très bien cristallisées (**Figure IV.2**). Après analyse de Rietveld, la proportion dominante de Fe₂P a été estimée à 84% m. et la phase minoritaire FeP à 16% m. Le pré-allié Fe-P provisionné est donc proche de la composition eutectique Fe₂P/FeP comme le montre le diagramme de phase Fe-P (**Figure IV.1**). Les différents paramètres structuraux sont donnés au **Tableau IV.2**. Les observations par MEB suivi d'analyses EDX ont permis de mettre en évidence des phases minoritaires comme Fe₃P et quelques traces de α -Fe en faibles proportions, non visible par DRX (**Figure IV.3**). Deux comportements magnétiques ont été observés: 1)- une contribution antiferromagnétique à point de Néel $T_N = 96$ K correspondant au monophosphure FeP [CHI, 60], 2)- une contribution ferromagnétique correspondant à la phase Fe_{2- ϵ} P (Fe_{1,99}P) avec $T_C = 193$ K [ROG, 70]. L'écart à la stœchiométrie des compositions types, FeP et Fe₂P permet d'anticiper des écarts quant aux valeurs respectives de T_N et T_C mesurées par rapport à la littérature [ROG, 70] [BEL, 69] [CHI, 60].

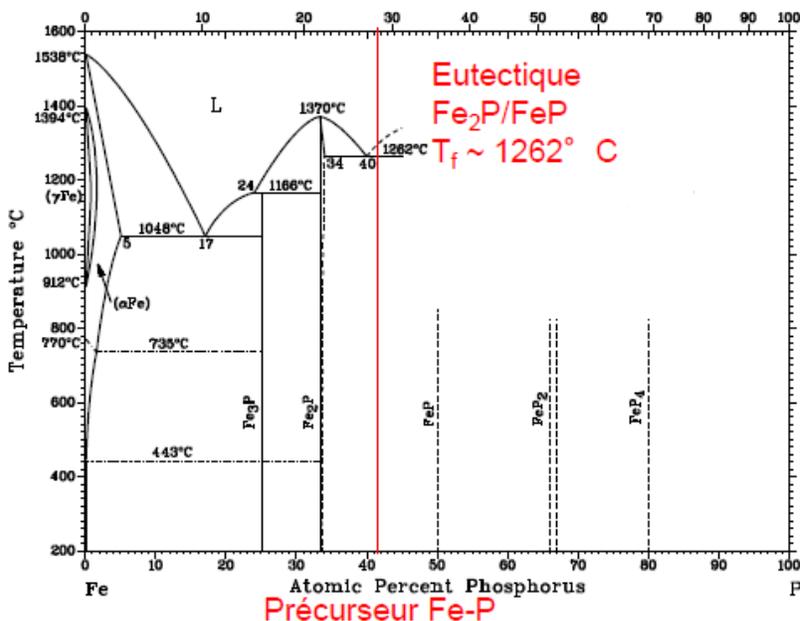


Figure IV.1: Diagramme de phases Fe-P.

Pour « confirmer » la formule du précurseur, nous avons opéré une première synthèse de Fe₂P, en introduisant la quantité de fer « manquante » sous forme de poudre très fine et un traitement par diffusion à l'état solide a été effectué. Après 48 h à 950°C, nous avons obtenu la phase Fe₂P quasiment pure selon les contrôles DRX ($a = 5.865 \text{ \AA}$, $c = 3.455 \text{ \AA}$). Les mesures thermomagnétiques montrent nettement une seule transition magnétique du 1^{er} ordre ferro-paramagnétique à $T_C = 220$ K (champ magnétique = 0.05T), valeur très proche de celle reportée dans la littérature.

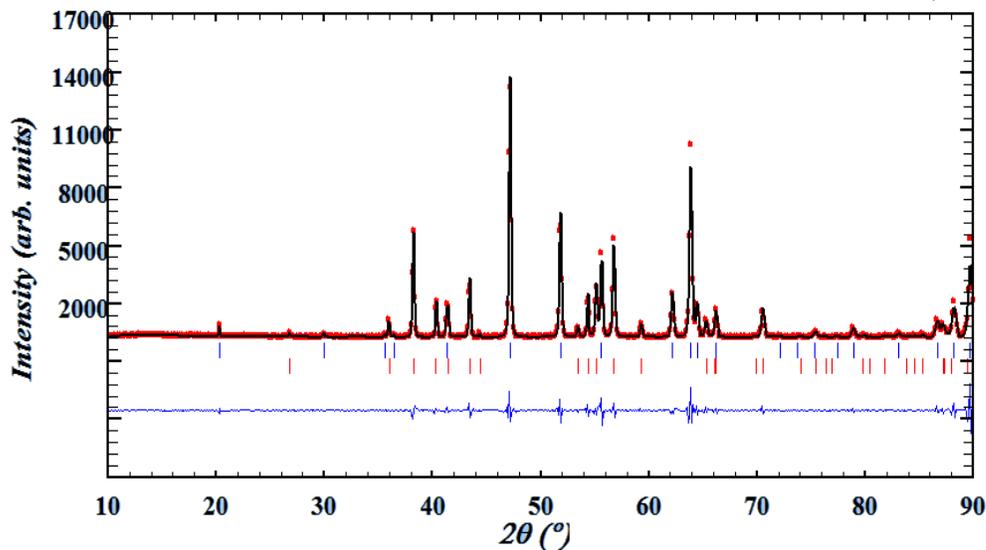


Figure IV.2: DRX du précurseur Fe-P ($\lambda_{(Co)} = 1.749 \text{ \AA}$) affiné par Rietveld. La première série de traits verticaux correspond aux pics de la phase Fe_2P , la deuxième aux pics de la phase FeP .

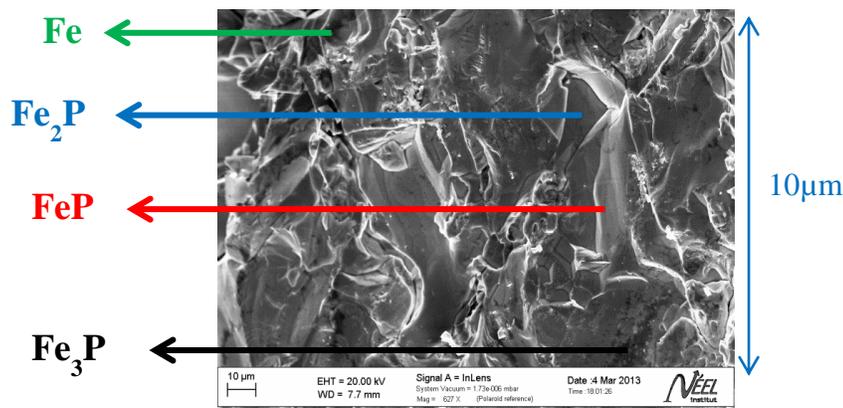


Figure IV.3: Image MEB en électrons secondaires de la surface de précurseur Fe-P.

IV-1.3. Traitements hautes températures et risques chimiques

L'atomisation s'opère à partir de liquide, monophasé ou non, c'est-à-dire bien au-dessus de 1400°C pour la phase M_2X ($X = P$ ou (et) Si) et donc plus de 300°C au-dessus de la température de vaporisation de la phase MP (**Figure IV.4**). En fait, avec les métaux de transition M (3d, 4d et 5d), les diagrammes de phases binaires comportent (non exclusivement) mais le plus souvent deux formules principales M_2P et MP . Il est à noter que la série M_2P (riche en métal) présente une bonne stabilité chimique, les composés frittés selon la voie de diffusion à l'état solide pouvant être portés à la fusion comme dans le cas de Fe_2P , Co_2P , $MnRhP$, $MnRuP$... Par contre, la série MP , plus riche en phosphore est systématiquement instable et se décompose à haute température, avant d'atteindre la fusion (ce qui explique que la plupart des diagrammes de phases des systèmes MP ne sont qu'à moitié connus) et sont limités à la formule MP qui est métastable à haute température ($T > 800^\circ\text{C}$ pour FeP , $T \sim 900^\circ\text{C}$ pour MnP).

Phase	Fe_2P		FeP	
a[Å]	5.8708		5.2014	
b[Å]	5.8708		3.1042	
a[Å]	3.4721		5.8038	
Système cristallin	Hexagonal		Orthorhombique	
Groupe d'espace	P-62m		Pnma	
Paramètres structuraux	Sites de Wyckoff	Positions atomiques	Sites de Wyckoff	Positions atomiques
	3f (Fe1)	(0.2684, 0, 0)	4c	(0.0782, 0.25, 0.1943)
	3g (Fe2)	(0.5189, 0, 0.5)		
	2c (P1)	(0.3333, 0.6667, 0)	4c	(0.2179, 0.25, 0.5572)
1b (P2)	(0, 0, 0.5)			
% de phase	84		16	

Tableau IV.2: Paramètres de profil et de la structure du précurseur Fe-P provisionné par Erasteel.

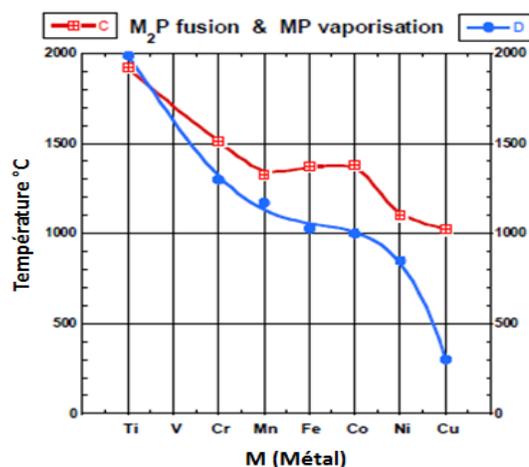


Figure IV.4: Evolution de la température de fusion de M_2P (rouge) et de vaporisation de MP (bleu) [ASM, 14].

La Figure IV.4 présente d'une part la température de fusion de M_2P et d'autre part la température de décomposition de MP . Comme la liaison M-P présente un certain caractère ionique, la stabilité des monophosphures métalliques augmente très sensiblement avec l'électropositivité du métal de transition M. A noter que d'après les bases de données [ASM, 14], seule la pression de phosphore mesurée en fonction de la température pour CuP a été rapportée comme élevée. Cependant, la mesure barométrique de la pression de vapeur de phosphore à ces températures n'est pas réalisable au laboratoire. Nous avons procédé à une estimation de la température de vaporisation à partir de réactants qui sont des métaux de transition parmi les plus électropositifs et formant facilement les phases M_2P et MP , et en principe stable au-delà de 1500°C . Les réactants choisis sont le tantale (Ta) sous forme de petite plaquette de ~ 1 mm d'épaisseur ($T_{\text{fusion Ta}} = 3017^\circ\text{C}$) et niobium (Nb) sous forme de poudre de ~ 40 μm de granulométrie ($T_{\text{fusion Nb}} = 2477^\circ\text{C}$). Le choix s'est porté sur ces deux métaux, sachant que le phosphore réagit très rapidement avec eux et que les diagrammes de phases respectifs sont assez limités en termes de compositions définies (M_xP_y).

Cycle thermique appliqué: $T_{\text{ambiante}} \uparrow 1100^{\circ}\text{C}$ en 2 h , puis plateau 6 h puis \downarrow refroidissement à T_{ambiante}

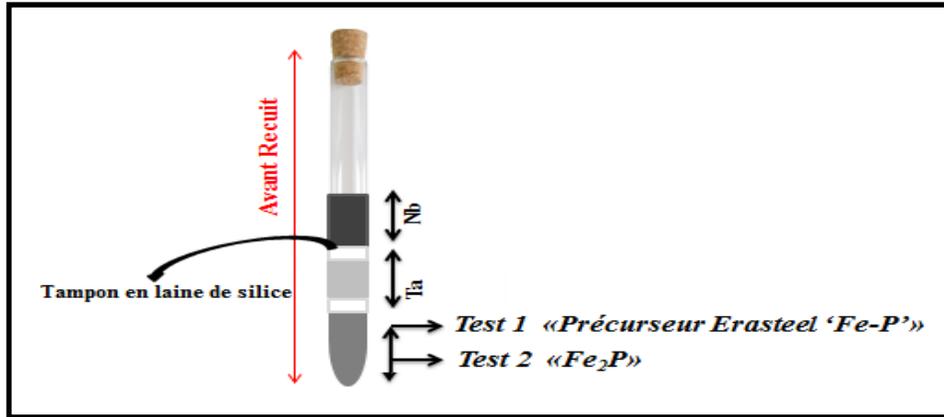


Figure IV.5 : Configuration utilisée pour le traitement à haute température du précurseur 'Fe-P' et du composé Fe_2P , en tube de silice et en présence de Ta et Nb,.

Afin d'atteindre les conditions propres à l'atomisation, pour anticiper la pression de vapeur de phosphore lors de réactions hautes températures ou de manipulations à l'état fondu, on a procédé comme suit : deux ampoules de silice ont été préparées sous forme de trois étages, en disposant en premier la poudre du phosphore à tester ($\approx 5\text{g}$), au milieu une plaquette de Ta ($\approx 3\text{g}$) et en haut une petite quantité de poudre de Nb ($\approx 4\text{g}$). Chaque matière est séparée de l'autre par un petit tampon en laine de silice. L'ampoule est soigneusement rincée et scellée sous faible pression d'He (5N) (**Figure IV.5**), puis soumise à un cycle thermique. Pour des raisons de sécurité nous avons préféré opérer à plus basse température avec une montée au plateau de 1100°C en 2 heures, un maintien de 6 heures et enfin un refroidissement rapide jusqu'à l'ambiante, ceci pour simuler approximativement le profil thermique mis en œuvre pour l'atomisation.

Pour la 1^{ère} expérience, réalisée avec 5 grammes de précurseur 'Fe-P', la plaquette de Ta a été retrouvée uniformément couverte d'une couche claire observable même à l'œil nu. La DRX réalisée sur cette plaquette ne fait apparaître que très faiblement le Ta métal, mais une prédominance presque complète de la phase TaP de symétrie quadratique ($I4_1md$) est observée (**Figure IV.6 gauche haut**). Ceci est confirmé par observation MEB qui révèle nettement une couche continue assez épaisse (0.3 mm environ) sur chaque face de la plaquette, le reste de Ta métal étant encore présent au milieu de la plaquette. Pour Nb, la poudre traitée a été examinée par DRX après avoir été finement broyée. On constate le diagramme du mono-phosphure NbP de même structure que TaP, et celui du Nb métal, bien plus intense, du fait que les grains ont été « ouverts » au broyage (**Figure IV.6 gauche bas**). Il apparaît concluant que dans ces conditions opératoires, la pression de vapeur de phosphore est notable dans le tube, pour rapidement et pratiquement ne former que les mono-phosphures TaP et NbP.

La 2^{ème} expérience a été réalisée dans les mêmes conditions expérimentales à partir d'un échantillon très pur et bien stœchiométrique de Fe_2P , préparé auparavant par diffusion à l'état solide. Sur l'enregistrement DRX réalisé sur la plaquette apparaît majoritairement le Ta métal, avec de faibles raies d'oxydes et les raies caractéristiques du ternaire TaFeP de type M_2P , qui résulte d'un processus de diffusion à l'état solide provenant du contact de Ta avec de la poudre Fe_2P restée sur la paroi de tube de silice (à la préparation), mais aucune trace de phosphore binaire TaP n'est détectée (**Figure IV.6 droite haut**). Des particules de TaFeP apparaissent en faible quantité, et uniformément distribués en surface (MEB). Le procédé expérimental a été appliqué comme précédemment avec Nb et l'analyse DRX révèle principalement le Nb métal, des traces d'oxydes et une phase minoritaire de Nb_5Si_3 (réaction avec la laine de silice), mais aucune trace d'un mono-phosphure NbP

n'est détectée (**Figure IV.6 droite bas**). Dans ces conditions opératoires, la pression de vapeur de phosphore reste faible dans le tube, ce qui empêche la formation de phosphure avec les éléments réactifs.

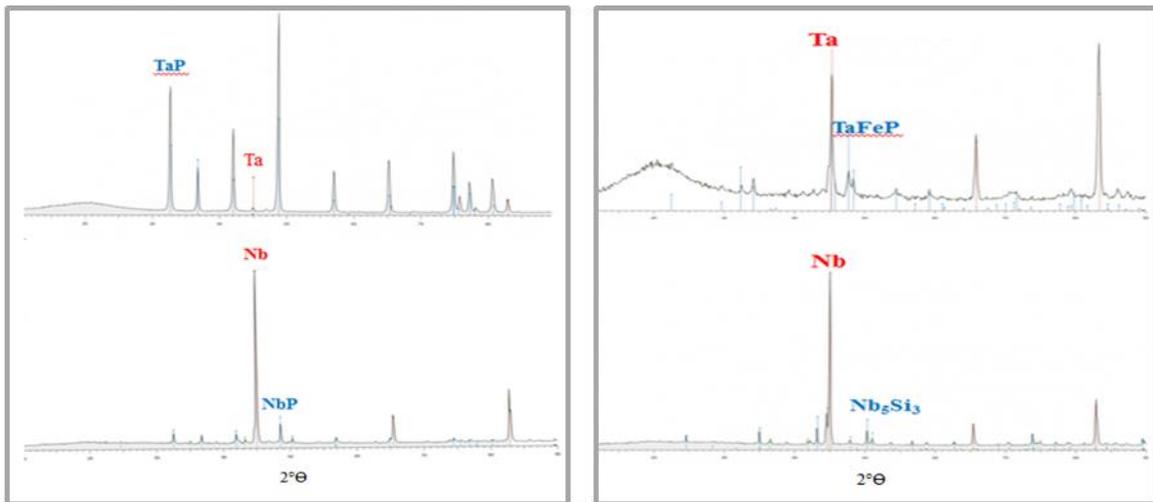


Figure IV.6: DRX de Ta (haut) et Nb (bas) après traitement à 1100°C, du précurseur Fe-P (gauche) et du composé Fe₂P (droite).

IV-1.4. Procédé d'atomisation

L'atomisation (spray drying en anglais) est une méthode qui s'avère des plus usitée dans les industries métallurgiques, pharmaceutiques, chimiques, agroalimentaire, ... C'est un processus qui consiste à faire s'écouler les éléments réactifs en fusion à travers une buse et de les soumettre au jet d'un gaz à grande vitesse, dans le but de pulvériser le liquide en fines gouttelettes, pour donner naissance à des particules de poudre très fines de morphologie sphérique [WAL, 89].

IV-1.4.1. Description de la tour d'atomisation

Le schéma de principe de l'installation Erasteel est donné en **Figure IV.7**. On distingue cinq parties principales: 1- le four VIM (vacuum induction melting) située dans la partie supérieure de la tour d'atomisation, 2- l'unité d'atomisation (lieu de pulvérisation du liquide métallique), 3- la chambre d'atomisation (refroidissement des gouttelettes de métal pendant leur chute dans la tour), 4- le système de distribution de gaz et 5- les conteneurs de récupération de la poudre sur la partie basse de l'installation.

La matière métallique est fondue par induction dans un four placé dans une chambre sous vide (VIM). Une fois le métal fondu, celui-ci est versé dans le tundish, au-dessus de la chambre d'atomisation, et s'écoule à travers une busette afin de former le jet de métal liquide qui sera ensuite atomisé.

L'unité d'atomisation se situe sur la partie supérieure de la chambre d'atomisation, c'est la pièce maîtresse de l'installation. La conception précise de cette partie de la tour est confidentielle et ne peut pas être divulguée par Erasteel.

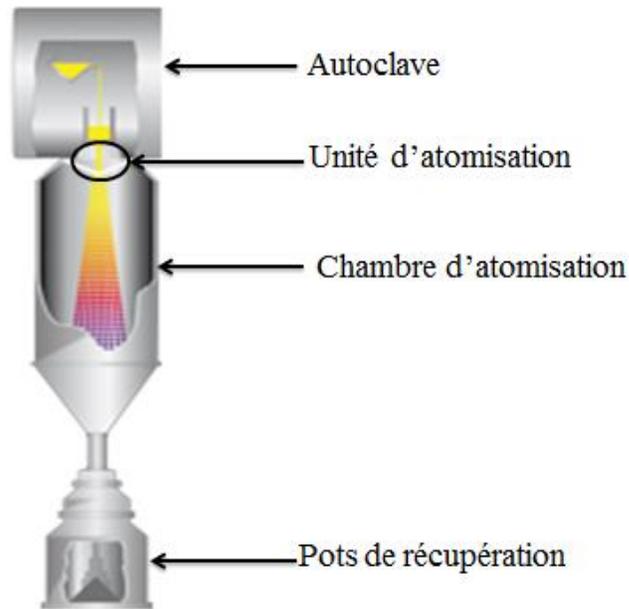


Figure IV.7: Schéma d'un dispositif d'atomisation au gaz [MAY, 15][ERA, 10].

IV-1.4.2. Fonctionnement de la tour d'atomisation

Le fonctionnement de la tour d'atomisation peut se décomposer en plusieurs étapes en commençant par la phase de préparation qui consiste à choisir les différents éléments consommables (creuset, buse de coulée, etc.) en fonction du matériau à atomiser. Le VIM est mis sous vide avant le lancement de la phase de fusion pour éviter la contamination des matériaux par l'oxygène présent dans l'enceinte. Ensuite, la fusion dans le four est assurée par un système d'induction. Le matériau fondu est porté à une température supérieure de 50 à 300 °C à celle correspondant à la fusion, afin d'éviter le matériau ne se fige dans la busette.

Après fusion, le matériau est coulé dans le tundish puis passe à travers la busette d'atomisation. A la sortie de la buse de coulée, le filet de matériau liquide possède un diamètre initial qui diminue progressivement sous l'effet des forces de friction du jet de gaz. Lorsque les forces de friction dépassent la tension de surface du matériau à l'état liquide, le filet se pulvérise et se désintègre en gouttelettes et/ou filaments (atomisation primaire). Sous l'effet du jet de gaz, gouttelettes et filaments subissent d'autres ruptures, conduisant à la formation de fines gouttelettes (atomisation secondaire). Finalement les gouttelettes refroidissent et se solidifient au cours de leur descente dans la chambre d'atomisation sous l'effet de la différence importante de température avec le gaz environnant. Les gouttelettes produites (poudres métalliques) possèdent une morphologie sphérique et cette morphologie ne varie pas après refroidissement.

IV-1.4.3. Essai d'atomisation à l'échelle du kg sur pilote industriel

Les travaux menés à l'université de Delft ont montré que de bonnes propriétés magnéto-caloriques pouvaient être obtenues par Ball-Milling [DUN, 11b] [DUN, 12] [OU, 13],... sur les composés de la famille de matériaux $(Mn_{1-x}Fe_x)P_{1-y}Si_y$ avec une température de Curie ajustable allant de 240 à 380 K. Mais ces performances magnéto-caloriques sont extrêmement sensibles aux teneurs x et y . Ici, l'enjeu majeur est de parvenir à contrôler la stœchiométrie pour la fabrication de matériaux à grande échelle.

Un premier essai d'atomisation du matériau de composition $Mn_{0.6}Fe_{1.4}P_{0.6}Si_{0.4}$ (composition proposée par ERASTEEL) a été réalisé dans un pilote industriel d'atomisation d'une capacité allant de 10 à 80 kg. Outre le fait que cette tour permette d'atomiser des quantités encore modestes de matériaux, elle permet de fondre le matériau dans un four sous vide partiel, ce qui limite la contamination et la sublimation d'éléments volatiles tels que phosphore et manganèse. Les objectifs de cet essai étaient: 1)- de quantifier la perte en P et en Mn durant la phase de fusion, 2 - d'adapter le procédé à la fabrication de ce type de matériau et 3) - de voir s'il est possible de fabriquer des quantités élevées de composé présentant des performances magnétocaloriques importantes. Afin de limiter la perte durant la fusion, le phosphore a été apporté avec le pré-allié Fe-P ($T_f \sim 1260^\circ C$). La composition a ensuite été ajustée avec les éléments purs Mn ($T_f \sim 1246^\circ C$), Fe ($T_f \sim 1538^\circ C$), et Si ($T_f \sim 1414^\circ C$). La fusion a été effectuée sous vide poussé et l'atomisation a été faite sous gaz neutre.

Ainsi, il a été possible d'atomiser plusieurs kilos de poudre très fine (**Figure IV.8a**). Toutefois, quelques difficultés sont apparues, notamment une forte sublimation du manganèse. Ceci a eu pour effet de former une forte "fumée" à l'intérieur du four, qui a rendu complexe la coulée vers le tundish. Néanmoins, les analyses chimiques faites par spectroscopie de masse ICP et LECO par Erasteel afin d'identifier et quantifier les éléments constituant, indiquent une très faible perte de phosphore (**Tableau IV.3**), de sorte que la formule initiale n'en est que très légèrement modifiée.

	Mn	Fe	P	Si	O	C	N
Mass.% visé	23.38	55.47	13.18	7,97	-	-	-
Mass.% obtenu	24.40	54.50	13	8.21	190 ppm	150 ppm	<5 ppm

Tableau IV. 3: Composition nominale avant fusion et composition obtenue après atomisation, déterminées par spectroscopie de masse ICP.

IV-1.5. Caractérisation de la poudre brute d'atomisation

IV-1.5.1. Etude structurale

A l'issue de l'atomisation, la DRX réalisée sur poudre brute montre que le matériau contient un composé de type Fe_2P (68% d'après l'analyse de Rietveld) et ainsi qu'une autre phase de type Mn_5Si_3 . Ce type de phase secondaire est très répandu lors de la synthèse de composés $(Mn,Fe)_2(P,Si)$ et sa présence a un effet très marquant, particulièrement sur les propriétés magnétiques.

La **Figure IV.9** présente des images MEB réalisées en électrons secondaires (topographie) à la surface de l'échantillon. On observe une morphologie sphérique de particules de tailles variables. Un zoom permet de mettre en évidence une distribution bimodale avec des particules fines ($< \sim 10\mu m$) entre des particules plus grosses ($< \sim 200\mu m$). La granulométrie dépend de paramètres opératoires comme la pression d'atomisation, le diamètre de buse, la viscosité du fluide, etc [**KHA, 11**].

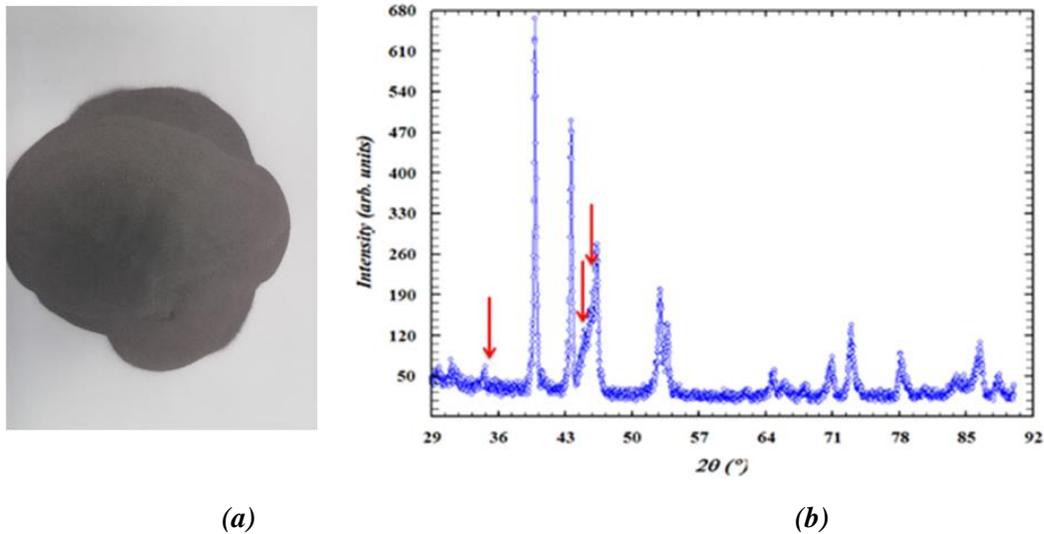


Figure IV.8: (a) Image de la poudre Erasteel $Mn_{0.6}Fe_{1.4}P_{0.6}Si_{0.4}$ directement après atomisation, (b) DRX de la poudre brute après atomisation. Les flèches indiquent les principales raies de la phase secondaire Mn_5Si_3

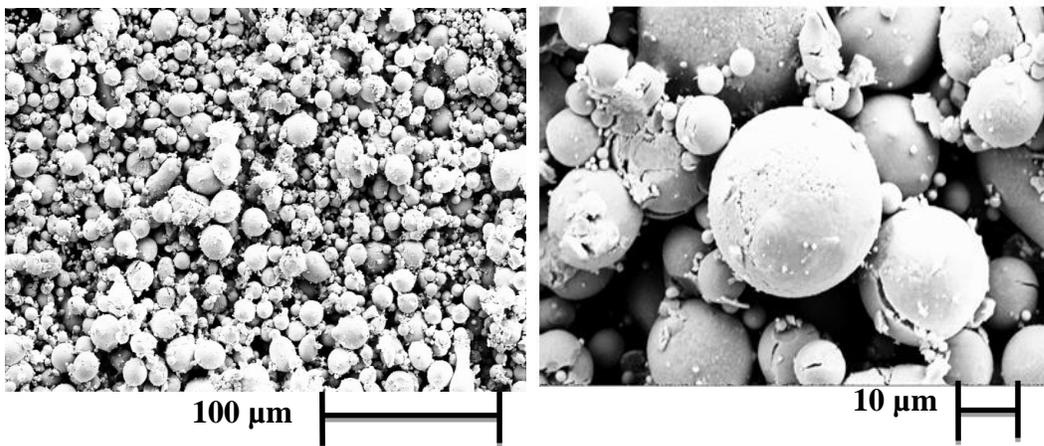


Figure IV.9: Images MEB en électrons secondaires de la poudre brute d'atomisation de $Mn_{0.6}Fe_{1.4}P_{0.6}Si_{0.4}$.

IV-1.5.2. Etudes magnétiques et magnétocaloriques

La **Figure IV.10** présente les courbes thermomagnétiques (champ 0.05 T) obtenues entre 200 et 750 K sur le produit brut atomisé et suivant différents protocoles de mesure (M(T), ZF, FC, FCW). On constate une évolution continue de l'aimantation, étalée sur une très large gamme de température ~ 400 K, comme une superposition de transformations magnétiques successives. Une première transition ferromagnétique correspondant à un pic bien structuré avec T_{C1} entre 286 et 295 K est aussi bien observée sur la variation thermique de la dérivée de l'aimantation. Une deuxième transition ferromagnétique apparaît à $T_{C2} \sim 500$ K et se traduit par un large creux sur la courbe dM/dT . Ceci est apparu non cohérent avec les données de la littérature, qui propose une unique transition $F \rightarrow P$ à $T_C = 345$ K pour une telle composition [DUN, 12].

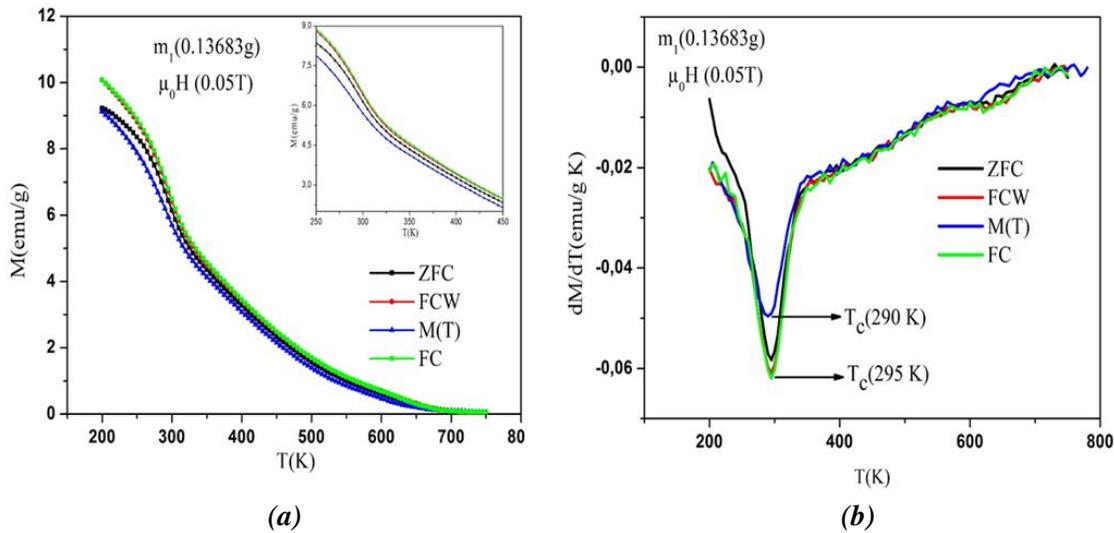


Figure IV-10 : (a) Dépendance thermique de l'aimantation suivant quatre protocoles de mesure sous champ magnétique de 0.05 T et (b) dérivées de l'aimantation du produit atomisé.

	Température de Curie T_{C1} (K)				$-\Delta S_m$ (J/kg K)	
	ZFC	FCW	FC	M(T)	0-2 T	0-5 T
m_1 (0.13683g)	295	295	295	290	0.26	0.71
m_2 (0.11053g)	295	295	295	286	0.26	0.7

Tableau IV.4: Température de Curie T_{C1} et variation d'entropie magnétique de produit atomisé.

Afin de vérifier plus encore l'homogénéité de la poudre, deux séries de mesures ont été effectuées sur deux parties d'échantillon de masse distinctes $m_1 = 0.13683$ K et $m_2 = 0.11053$ (Tableau IV.4). Une légère différence de 4 K apparaît sur la valeur de T_{C1} estimée par M(T). La Figure IV.11a illustre les mesures d'aimantation isotherme réalisées de 200 à 410 K au voisinage de la première transition de $Mn_{0.6}Fe_{0.4}P_{0.6}Si_{0.4}$ brute. Ces mesures confirment le comportement de type ferromagnétique, mais dans la région des champs forts, l'aimantation ne tend pas asymptotiquement vers la saturation. Ceci pourrait effectivement provenir d'une deuxième phase magnétique au-delà de 410 K et non détectée par diffraction des rayons X. De ces mesures on a aussi déterminé la variation d'entropie magnétique pour différents champs (Figure IV.11b). Une variation d'entropie magnétique particulièrement faible, étendue sur une large plage de température et centrée sur T_{C1} , a été déterminée pour des variations de champ de [0-1 T] à [0-7 T].

Selon les analyses DRX et l'ensemble des caractérisations magnétiques, il est apparu nécessaire d'effectuer des recuits afin d'améliorer la qualité de la phase $(Mn-Fe)_2(P-Si)$.

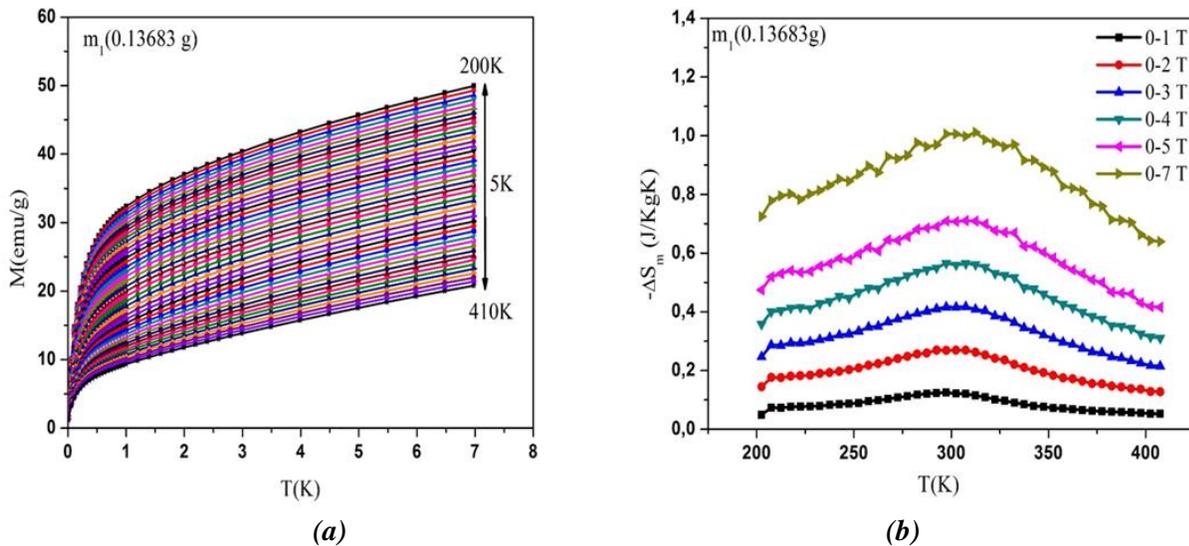


Figure IV.11: Isothermes d'aimantation magnétique (champ croissant) autour de la transition T_{C1} (gauche) et variation d'entropie magnétique associée pour différents intervalles de champs (droite).

IV-1.6. Optimisation de la phase $Mn_{0.6}Fe_{1.4}P_{0.6}Si_{0.4}$ après atomisation

IV-1.6.1. Essais de recuits à basse température

Afin d'augmenter la proportion et la qualité de la phase hexagonale de type Fe_2P brute d'atomisation, des séries de recuits à relativement basse température sous atmosphère d'argon ont été effectuées tout d'abord chez ERASTEEL (**Tableau IV.5**). La première série porte sur 3 échantillons traités respectivement à 600, 700 et 800°C pour une durée de 3 h, en montant la température de 100°C/h, suivi d'un refroidissement lent à température ambiante. La DRX montre une nette amélioration de la qualité cristalline après comparaison avec le produit brut. Une diminution de plus de 40 % de phase secondaire Mn_5Si_3 est constatée à 800°C. Ensuite, une deuxième série a été recuite à la température fixe de 700 °C, en faisant varier cette fois-ci la durée de 1h à 3 h et 6 h. Pour un traitement thermique de 1 h à 700 °C, on ne réduit que de 30 % la quantité de Mn_5Si_3 alors qu'avec 6 h à 700°C la réduction est de 47 %. Ces différents essais de traitement thermique ont permis une légère augmentation de la quantité de phase principale, mais ce n'est pas suffisant sur le plan magnétique. La nécessité d'un traitement thermique efficace d'homogénéisation reste indispensable.

IV-1.6.2. Essais de recuits à haute température

Les matériaux de l'équipe de Delft [**DUN. 11a, DUN.11b, DUN. 12, OU. 13**] obtenus par mécanosynthèse ont été finalisés par deux traitements thermiques (2 h à 1373°C et 20 h à 1123°C). Nous avons donc orienté les recuits vers les hautes températures. Le produit atomisé a été pastillé sous 5 tonnes et des pastilles de 10 g ont été scellées en ampoule de silice sous 0.3 bar d'argon.

Un premier traitement thermique d'homogénéisation (48 h à 1150°C + 48 h à 1200°C) a entraîné l'hétérogénéité complète de la composition chimique avec la stabilisation de deux phospho-siliciures de type Fe_2P en mêmes proportions mais de formules chimiques très différentes et encore 12 % de $Mn_3Fe_2Si_3$ (type Mn_5Si_3), **Figure IV12**. Un deuxième recuit effectué à 1120°C (6 j) réduit cette dernière phase à 4%, comme indiqué aussi par la diminution de la largeur des principaux pics de Bragg (111), (201) et (002) de la « phase hexagonale ».

Après plusieurs essais successifs réalisés entre 1050 et 1100°C (durée variable), un matériau de qualité a été obtenu après frittage à 1100°C pendant 8 jours et refroidissement lentement. Cependant la durée de recuit est trop longue et sera un frein au développement à grande échelle. En dernier lieu, la température a été fixée à 1100°C pour deux essais de 24 et 2 h et les échantillons sortis rapidement du four. Les résultats apparaissent satisfaisants sur le plan structural (DRX) (**Figure IV.12**) et microstructural (MEB-EDX). Ainsi, il n'est pas nécessaire d'aller jusqu'à 8 jours, une durée de 2 h est suffisante pour stabiliser les meilleures caractéristiques (**Tableau IV.6**).

Traitements thermiques	% m. (MnFe) ₂ (P,Si)	% m. Mn ₅ Si ₃	Paramètres maille (MnFe) ₂ (P,Si)
Poudre brute	68	32	a = 5.995 Å c = 3.449 Å
600°C – 3h/Ar	76	24	a = 5.989 Å c = 3.461 Å
700°C – 3h/Ar	79	21	a = 5.987 Å c = 3.465 Å
800°C – 3h/Ar	81	19	a = 5.978 Å c = 3.471 Å
700°C – 1h/Ar	78	22	a = 5.988 Å c = 3.464 Å
700°C – 6h/Ar	83	17	a = 5.985 Å c = 3.466 Å

Tableau IV.5 : Pourcentage et paramètres de maille de la phase type Fe₂P en fonction des recuits.

	Conditions expérimentales	Remarques
Recuit 1	1150°C (48h) + 1200°C (48h)/Refroidissent rapide/Ar	- Deux phases type Fe ₂ P (I et II) - Impureté Mn ₃ Fe ₂ Si ₃ (12 %) - Oxyde de fer
Recuit 2	1120°C (6j)/Refroidissent rapide/Ar	- ↑ Phase I type Fe ₂ P - ↓ phase II type Fe ₂ P - ↓ Mn ₃ Fe ₂ Si ₃ (3%)
Recuit 3	1050°C (8j)/Refroidissent lent/Ar	- Phase I unique - Légère trace de II (négligeable)
Recuit 4	1100°C (8j)/Refroidissent lent/Ar	- Phase I unique
Recuit 5	1100°C (1j)/Refroidissent lent/Ar	- Phase I unique
Recuit 6	800°C (3h)/Refroidissent lent/Ar	- Phase type Fe ₂ P - Impureté Mn ₅ Si ₃ (19%) - Oxyde de fer
Recuit 7	1000°C (2h)/Refroidissent lent/Ar	- Phase II majoritaire - Trace visible de I - Mn ₃ Fe ₂ Si ₃ (9%)
Recuit 8	1100°C (2h)/Refroidissent lent/Ar	- Phase I unique

Tableau IV.6: Récapitulatifs de différents essais de recuits réalisés à l'Institut Néel sur poudre atomisée.

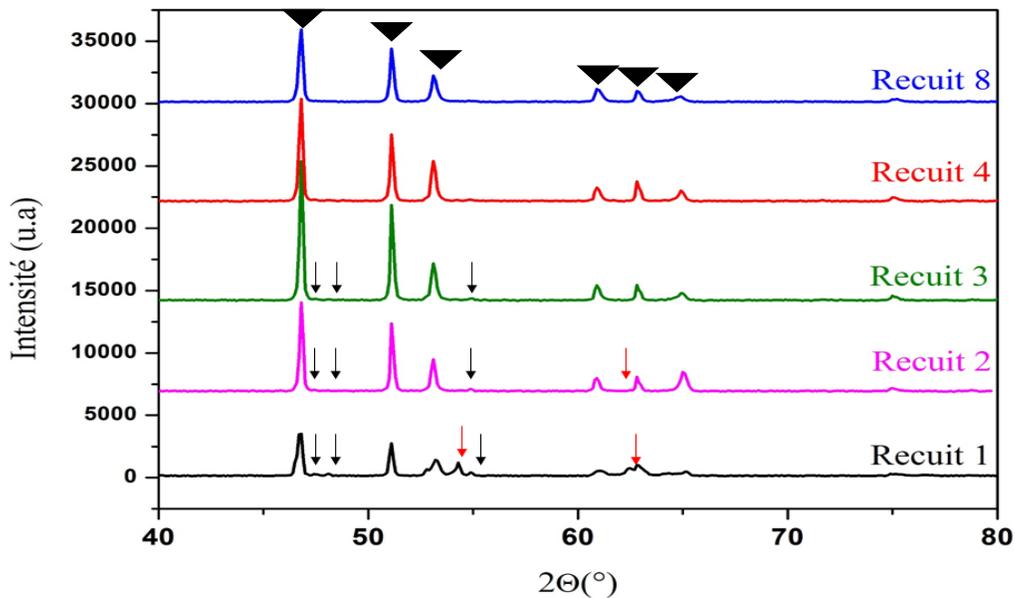


Figure IV.12: DRX de la poudre atomisée, après chaque traitement thermique appliqué. Les triangles indiquent la phase hexagonale majoritaire, les flèches rouges montrent la phase hexagonale riche en silicium (type Fe_2P) et les noires la phase $Mn_3Fe_2Si_3$.

IV-1.6.3 Etude structurale $Mn_{0.6}Fe_{1.4}P_{0.6}Si_{0.4}$

Un DRX de la composition $Mn_{0.6}Fe_{1.4}P_{0.6}Si_{0.4}$ après le recuit 4 a été enregistré de 10 à 90°, avec un pas de 0.02° et un temps de comptage de 20s par pas afin d'obtenir une bonne statistique (**Figure IV.13**). L'indexation des positions de Bragg correspond bien à une phase unique de type Fe_2P . L'affinement de structure permet de vérifier que le manganèse se substitue préférentiellement au fer dans le site pyramidal 3g (x, 0, 0) avec une proportion de 56 %. Le fer est réparti sur deux types de sites, 44 % dans le site pyramidal 3g et 100% dans le site tétraédrique 3f (x, 0, 0.5). Dans la structure prototype Fe_2P , les atomes de phosphore se trouvent sur deux sites de Wyckoff différents (1b) et (2c) en position fixe. Dans notre cas, 40% de phosphore est substitué par le silicium et deux hypothèses peuvent être proposées sur les sites susceptibles d'accueillir le silicium: 1)- les deux sites 1b et 2c sont occupés statistiquement par le silicium et le phosphore. 2)- le site 1b (0, 0, 0.5) est entièrement rempli par le phosphore et le site 2c (1/3, 2/3, 0) est partagé par le phosphore et le silicium. En suivant l'hypothèse (1), l'affinement du taux d'occupation du site 2c (P et Si) reste stable par rapport à la formule d'origine, contrairement au taux d'occupation du site 1b par Si qui s'effondre. Cela met en doute la présence de silicium sur le site 1b. L'application de l'hypothèse (2) plus cohérente donne un bon accord théorie/expérimental (**Tableau IV.7**). De plus les taux d'occupation obtenus s'approchent bien de la composition du précurseur.

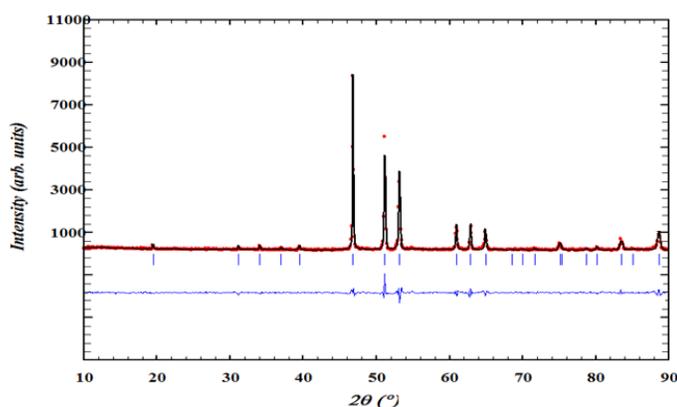


Figure IV.13 : DRX du matériau $Mn_{0.6}Fe_{1.4}P_{0.6}Si_{0.4}$ après le recuit 4, affiné selon l'hypothèse (2)

Système cristallin	Hexagonal		
Groupe d'espace	P-62m		
Paramètres de maille	Sites de Wyckoff	Positions atomiques	Taux d'occupation %
$a = 6.123$ [6] $b = 3.334$ [3]	3g (Mn)	(0.598, 0, 0.5) [8]	56
	3g (Fe1)	(0.598, 0, 0.5) [8]	44
	3f (Fe2)	(0.268, 0, 0) [6]	100
	1b (P1)	(0, 0, 0.5)	33
	2c (P2)	(0.333, 0.666, 0)	23
	2c (Si1)	(0.333, 0.666, 0)	44
B_{ov} (Å^2)	0.3		
χ^2	4.4		
R_B %	8		

Tableau IV.7: Résultats de l'affinement de structure de $Mn_{0.6}Fe_{1.4}P_{0.6}Si_{0.4}$ selon l'hypothèse (2). Les incertitudes sont données entre crochets. La formule affinée est $Mn_{0.6}Fe_{1.4}P_{0.6}Si_{0.4}$.

IV-1.6.4. Etude magnétique/magnétocalorique de $Mn_{0.6}Fe_{1.4}P_{0.6}Si_{0.4}$ recuit optimisé

Les propriétés magnétiques et magnétocaloriques des matériaux après différents recuits se révèlent très sensibles aux paramètres de traitements thermiques (temps et température), mais bien meilleures que celles de la poudre brute. Comme déjà montré à partir du contrôle de l'homogénéité des matériaux après différents recuits, la présence d'une deuxième phase hexagonale est observée après recuits au-dessus de 1100°C . En effet la substitution totale (ou majoritaire) de Si à P est un peu difficile à envisager du point de vue chimique, le silicium ne préférant pas composer avec un environnement électropositif et une coordination similaire à celle du phosphore. Ainsi, élaborer des matériaux comportant à la fois une seule phase cristallographique de type Fe_2P et donc une seule phase magnétique paraît difficile, quelle que soit la forme sous laquelle le silicium a été introduit (Si libre ou combiné avec Mn), mais cela semble possible jusqu'à une certaine teneur en silicium.

La Figure IV.14a, illustre les courbes thermomagnétiques obtenues sous champ faible 0.05 T pour le composé $Mn_{0.6}Fe_{1.4}P_{0.6}Si_{0.4}$ atomisé après des recuits de 1 j et 8 j. Les 4 échantillons recuits semblent tous posséder une unique transition magnétique de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique avec irréversibilité complète d'aimantation entre mesures ZFC et FC. Pour les températures de recuit supérieures à 1100°C , la courbe de la dérivée d'aimantation en fonction de la température montre deux minima (Figure IV.14b). Pour le

matériau recuit jusqu'à 1200°C, les minima possèdent une intensité faible, sont espacés de plus de 60 K et sont dissymétriques. Par contre ils sont plus proche (20 K) et symétriques pour le matériau recuit à 1120°C. Tout ceci pourrait être expliqué avec une inhomogénéité de la répartition en deux types de clusters ferromagnétiques à T_{C1} et T_{C2} , associés à des zones plus riches en phosphore et d'autres plus riches en silicium.

La variation d'entropie magnétique en fonction de la température (Recuit 1) (**Figure IV.16a**), montre des variations similaires en dM/dT , avec deux maxima à 262 et ≈ 300 K respectivement de 4 et 3.6 J/kg K pour une variation de 5 T, démontrant la différence entre les deux concentrations.

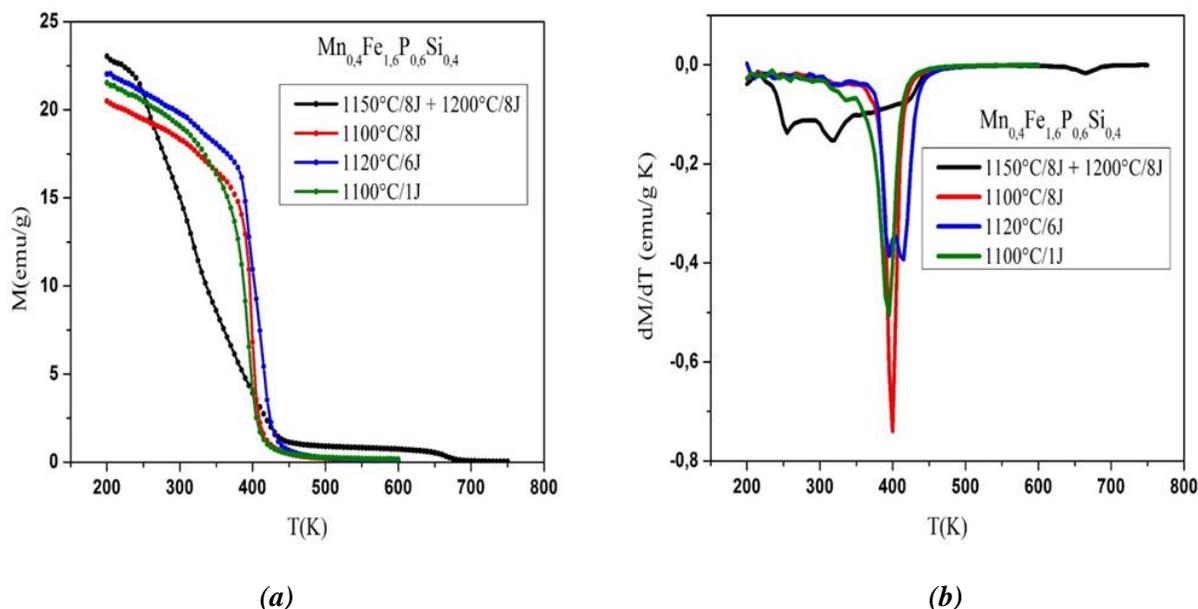


Figure IV.14 : (a) Courbes thermomagnétiques et (b) dérivée de l'aimantation de $Mn_{0.6}Fe_{1.4}P_{0.6}Si_{0.4}$ atomisée après recuit entre 1 et 8 j.

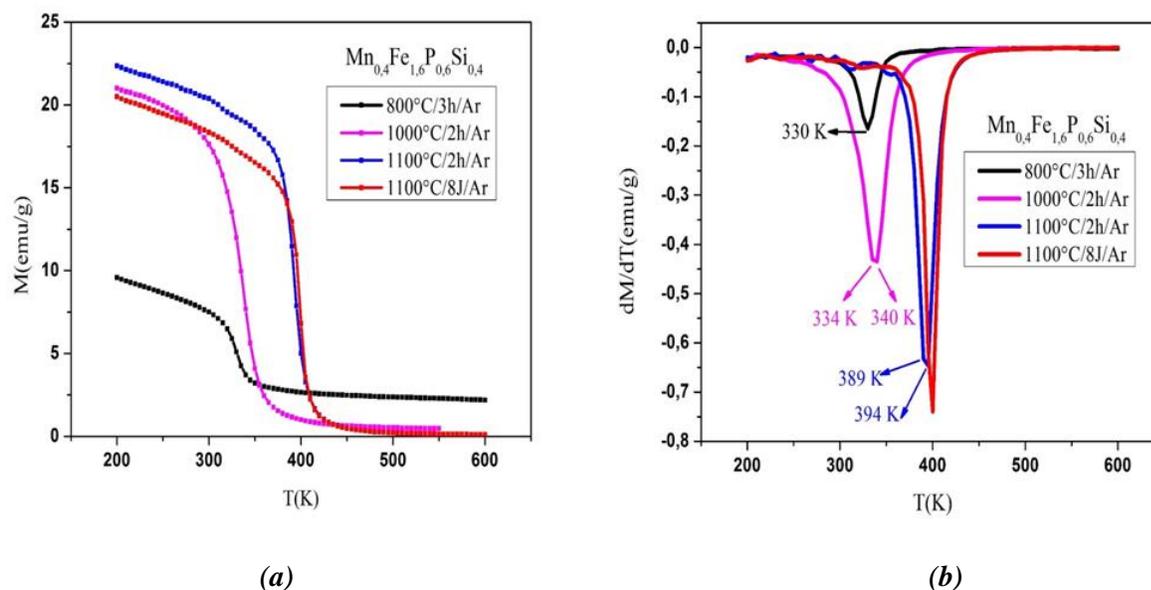


Figure IV.15: Courbes thermomagnétiques (a) et dérivée de l'aimantation (b) de $Mn_{0.6}Fe_{1.4}P_{0.6}Si_{0.4}$ atomisé puis recuit entre 2 et 3 h à 1100°C.

Contrairement au Recuit 2, on observe une seule courbe d'entropie magnétique d'amplitude plus importante soit 7.1 J/kg K (0-5 T) à $T_C = 403$ K, mais cela ne préjuge pas de la présence effective de deux phases magnétiques avec $T_{C1} = 395$ K et $T_{C2} = 414$ K de compositions chimiques très proches, et difficiles à différencier. Les résultats du Recuit 4 apparaissent bien meilleurs, comme vus sur la courbe dM/dT . On a réussi à obtenir une phase quasi-unique avec $T_C = 400$ K. La transition est brutale, donc $-\Delta S_m^{\max}$ est bien définie, estimée à 4 J/kg K et 9 J/kg K pour des variations de champ magnétique [0-2T] et [0-5 T]. Tant pour les recuits de 1 j et 2 h à 1100°C (**Figure IV.16b**). Puisque le maximum de $-\Delta S_m$ à la transition est directement reliée à la proportion de phase magnétocalorique dans le matériau, on montre ainsi que le Recuit 4 est le plus performant, la composition de l'échantillon devient (plus) homogène et se rapproche de la composition nominale.

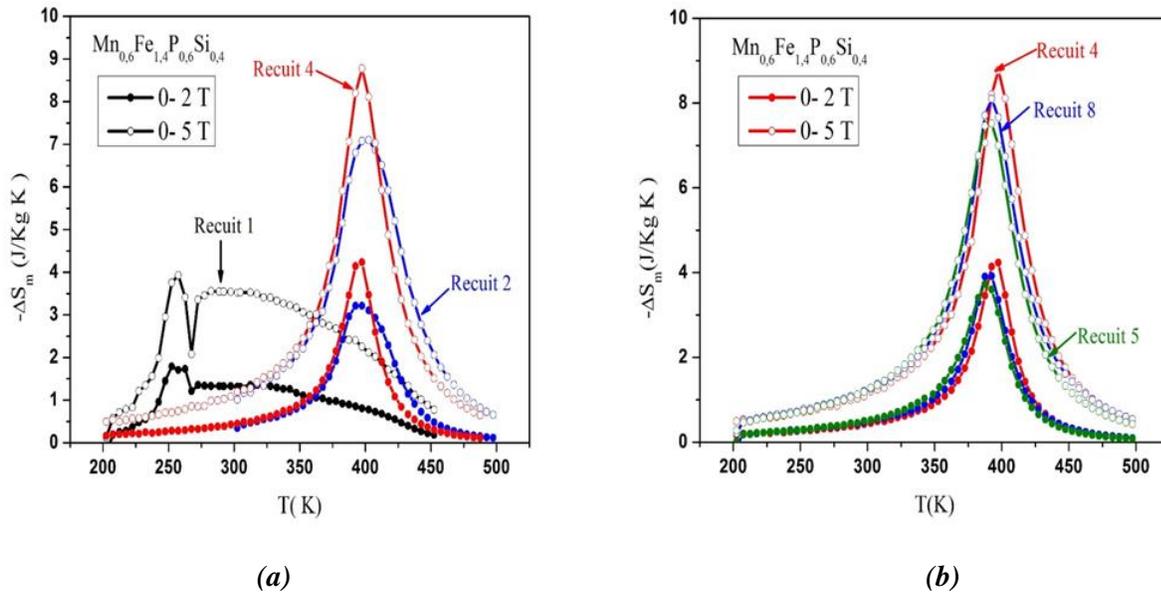


Figure IV.16 : Variation thermique de l'entropie magnétique de la poudre atomisée $Mn_{0.6}Fe_{1.4}P_{0.6}Si_{0.4}$ après les différents recuits appliqués pour les variations de champ [0-2 T] et [0-5 T].

Les courbes de première aimantation mesurées à 5 K de $Mn_{0.6}Fe_{1.4}P_{0.6}Si_{0.4}$ après différents recuits jusqu'à 1100 K sont présentées sur la **Figure IV.17**. Les 2 courbes sont confondues atteignant la saturation pour un champ critique de 1 T. L'aimantation à saturation est de $3.97 \mu_B$ par formule unité, ce qui est cohérent avec le résultat rapporté par [OU, 13] sur deux compositions intermédiaires à 4 K, 1 - $Mn_{0.66}Fe_{1.29}P_{0.6}Si_{0.4}$ telle que $M_s = 4.43 \mu_B$ qui se réduit considérablement avec l'augmentation de concentration en fer et 2 - $Mn_{0.55}Fe_{1.4}P_{2/3}Si_{1/3}$ avec $M_s = 3.6 \mu_B$ qui croit avec la teneur en silicium.

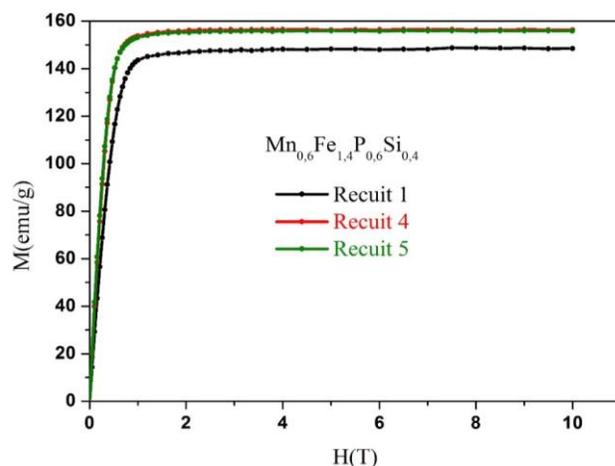


Figure IV.17: Courbes d'aimantation à 5 K de $Mn_{0.6}Fe_{1.4}P_{0.6}Si_{0.4}$ atomisé, après recuits 1, 4 et 5.

La **Figure IV.18** montre la variation de la température adiabatique de $Mn_{0.6}Fe_{1.4}P_{0.6}Si_{0.4}$ atomisé après le Recuit 4 par mesure directe. On observe que l'évolution de ΔT_{ad} est étalée sur une gamme importante de température (plus de 50 K), avec symétrie par rapport au point de Curie. La position des maxima des pics est décalée de ≈ 10 K par rapport à la température de transition obtenue à partir des mesures thermomagnétiques. Les valeurs obtenues sont respectivement $\Delta T_{ad} = 0.52, 1.1$ et 1.92 K pour des variations de champ magnétique [0-1 T], [0-2 T] et [0-4 T].

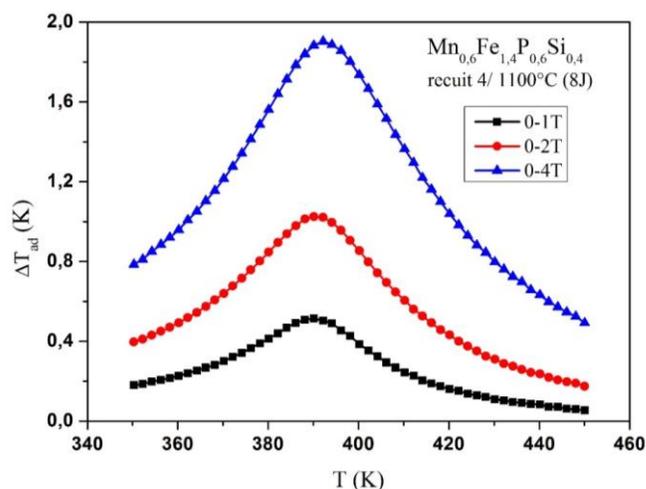


Figure IV.18: Dépendance de la variation de température adiabatique de $Mn_{0.6}Fe_{1.4}P_{0.6}Si_{0.4}$ atomisé après le Recuit 4 pour différentes variations du champ magnétique

IV-2. Optimisation du composé hexagonal $MnFeP_{0.5}Si_{0.5}$

Depuis les années 80, les caractéristiques fondamentales du système $MnFeP_{1-x}As_x$, ont été établies par les chercheurs de l'équipe IICE à l'Institut Néel [ZAC, 90], [ZAC, 97]. Ce système est considéré comme un excellent promoteur pour la réfrigération magnétique au voisinage de la température ambiante avec des performances magnétocaloriques intrinsèques géantes, particulièrement sur les deux compositions

$\text{MnFeP}_{0.5}\text{As}_{0.5}$ et $\text{MnFeP}_{0.45}\text{As}_{0.55}$ [BUS, 02]. Néanmoins, la présence de l'arsenic qui est un élément toxique, rend un éventuel développement industriel difficilement envisageable. En réduisant la quantité d'arsenic, la substitution par du silicium dans le système $\text{MnFeP}_{0.5}\text{As}_{0.5-x}\text{Si}_x$ induit l'augmentation de la température de Curie suite à l'affaiblissement de certaines interactions d'échanges de type négatif. On augmente aussi la variation de l'entropie magnétique $-\Delta S_m$ en réduisant le caractère 1^{er} ordre de la transition et l'hystérésis thermique. Ainsi, lorsqu'on passe de $x = 0$ à $x = 0.1$, la température de Curie passe de 282 à 303 K et $-\Delta S_m$ passe de 16 à 20 J/kg.K pour une variation de 0-2T. Par contre, l'hystérésis thermique augmente avec le teneur en silicium [DAG, 06]. Ces dernières années, l'équipe de Delft a supprimé complètement l'arsenic en le remplaçant par le silicium [THA, 06]. Deux formulations ont été suivies : la première met en jeu les deux indices x et y dans $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1.95-x}\text{P}_{1-y}\text{Si}_y$. De bons résultats ont été obtenus, avec T_C ajustable sur une large plage de température et des propriétés magnétocaloriques variables en fonction de x et y . Un faible hystérésis thermique noté $\Delta T_{hy} = 2$ K a été obtenu pour $x = 1.25$ et $y = 0.5$, avec $T_C = 285$ K et $-\Delta S_m = 27$ J/kg.K [DUN, 12a]. La deuxième voie consiste à fixer l'un des paramètres, soit x soit y , dans le but de contrôler indépendamment l'effet de chacun sur les différentes propriétés physiques du matériau [OU, 13].

Le système $\text{MnFeP}_{1-x}\text{Si}_x$ cristallise avec le type Fe_2P , pour $0.28 \leq x \leq 0.64$ [THA, 06]. Dans cette gamme de compositions, les composés subissent une transition de 1^{er} ordre, avec T_C variant de 225 à 370 K lorsque x augmente. Ainsi, un EMC géant au voisinage de 300 K a été mis en évidence pour $x = 0.5$, accompagné d'un large hystérésis thermique [KAT, 13]. Les plateaux observés sur les isothermes d'aimantation au voisinage de la transition sont attribués à la coexistence d'états ferro- et paramagnétique, un processus à l'origine de valeurs de $-\Delta S_m$ importantes. Pour $x \leq 0.4$, une phase secondaire de type $(\text{Fe-Mn})_3\text{P}$, a été détectée par DRX. Au-dessus de $x = 0.5$, la proportion de phase secondaire devient indépendante de la concentration en silicium. En fait, compte tenu de la difficulté à maîtriser la chimie du phosphore par diffusion à l'état solide à faible température, toutes les synthèses ont été faites par mécano-synthèse sous atmosphère d'argon, procédé dit "de basse température".

La solution solide $\text{MnFeP}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ a retenu spécialement notre attention. Cette composition a toujours suscité de nombreuses questions sur les plans structural, magnétique et magnétocalorique. Ces propriétés varient très sensiblement d'une composition à l'autre et selon les auteurs. Les différences pourraient provenir de déviations à la formule selon le mode de synthèse et la pureté des réactifs, de contraintes internes, de la forme de l'échantillon (morceaux, poudre, ...). De notre côté, nous avons refusé de suivre la voie de la mécanosynthèse, afin d'éviter tout risque de dissémination de particules sub-micrométriques voir nanométriques de phosphore, quand bien même on opérerait en boîte à gants. De plus, il s'agit d'une méthode longue et peu efficace en termes de production de masse à l'échelle industrielle d'autant que l'obtention d'un phospho-siliciure de stœchiométrie bien contrôlée, homogène et monophasé par recuit des poudres broyées n'est pas immédiate.

Notre objectif dans cette partie était 1 - la synthèse et l'optimisation de la composition $\text{MnFeP}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ par les deux méthodes, FHF et DES, 2 - de faire le point sur les méthodes expérimentales d'évaluation de l'EMC.

IV-2.1. Méthodes de synthèse et détails expérimentaux

IV-2.1.1. Préparation des précurseurs

La composition $MnFeP_{0.5}Si_{0.5}$ a été synthétisée par Fusion Haute Fréquence (FHF) en creuset froid et par Diffusion à l'Etat Solide (DES) dans des ampoules de silice scellées sous faible pression d'He, à partir de trois précurseurs, les siliciures de manganèse (Mn_3Si et Mn_5Si_3) et le phosphore Fe_2P .

Les deux précurseurs siliciures ont été préparés selon les deux méthodes FHF et DES. Le problème majeur rencontré couramment dans la synthèse par DES de composés contenant le manganèse vient du fait qu'à haute température Mn réagit rapidement avec la silice du tube. En dépit de recuits progressifs jusqu'à 1100°C, l'analyse DRX (**Figure IV.19**) montre des pics parasites dus à la réaction incomplète et la présence de phases secondaires : Mn_2SiO_4 dans Mn_3Si et SiO_2 dans Mn_5Si_3 (flèches rouges). A l'inverse, la préparation par FHF est apparue très efficace, facile de mise en œuvre, sans perte significative d'éléments et très rapide (< 30 min. / échantillon). La DRX montre des matériaux bien cristallisés et monophasés. D'autre part Fe_2P a été synthétisé conventionnellement par DES en appliquant des paliers thermiques jusqu'à 950°C. Les observations MEB, analyses EDX et DRX montrent que le composé final présente d'excellentes qualités cristallines et une haute pureté. Les résultats des affinements de profil sont reportés au **Tableau IV.8**.

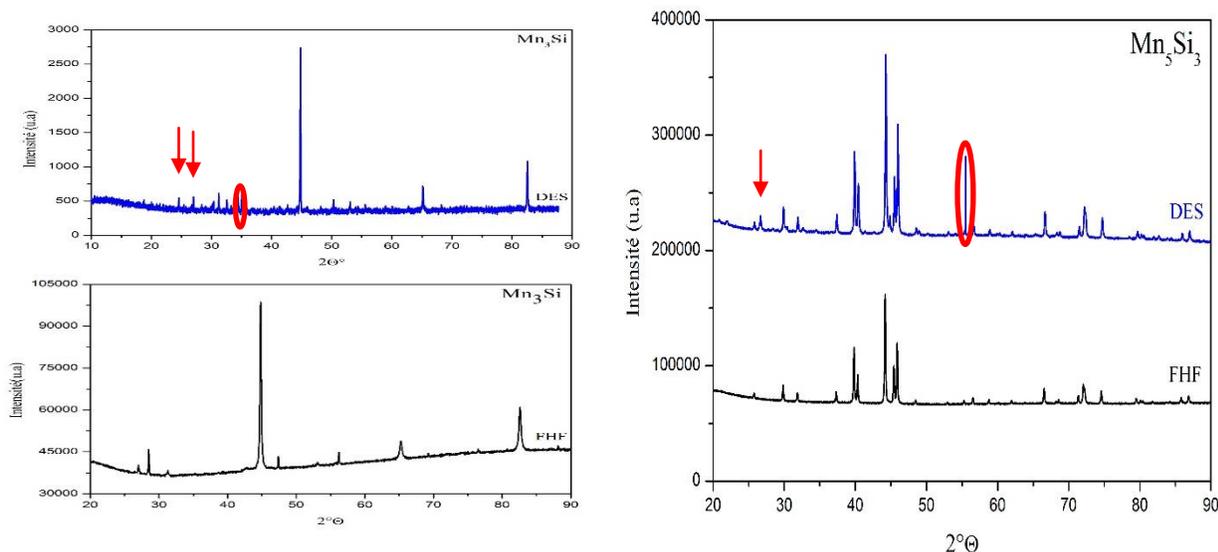


Figure IV.19: DRX de Mn_3Si (gauche) et Mn_5Si_3 (droite) préparés par DES (λ_{Cu} et λ_{Co}) et par FHF (λ_{Cu}).

Précurseurs	Système cristallin Groupe d'Espace	Paramètres de Maille (Å)	Transitions Magnétiques	Température de Transition (K)
Mn_5Si_3 (FHF)	Hexagonal P6 ₃ /mcm	a = 6.898 c = 4.800	AF1 → AF2 AF2 → P	70 100
Mn_3Si (FHF)	Cubique Fm-3m	a = 5.720	AF → P	25
Fe_2P (DES)	Hexagonal, P-62m	a = 5.868 c = 3.456	1 ^{er} ordre F → P	211

Tableau IV.8: Propriétés cristallographiques et magnétiques de Mn_5Si_3 , Mn_3Si et Fe_2P .

Les mesures magnétiques réalisées en champ faible sur ces trois précurseurs confirment la présence de phases secondaires (**Figure IV.20**). Des anomalies apparaissent pour Mn_5Si_3 et Mn_3Si élaborés par DES, avec une transition magnétique à 215 K. Par contre, les deux transitions observées avec Mn_5Si_3 synthétisé par FHF (AF1 \rightarrow AF2 à $T_{N1} = 70$ K et AF2 \rightarrow P à $T_{N2} = 100$ K) ont été confirmées par ailleurs [DAG, 02]. On note également une divergence à la linéarité de la dépendance de l'aimantation à 5 K au-delà de 4 T car Mn_3Si est un antiferromagnétique faible au comportement très similaire à celui d'un paramagnétique. L'aimantation de Mn_3Si diminue progressivement avec la température, la détermination de T_N s'avère délicate (**Figure IV.20b**). On peut néanmoins la déterminer par l'inverse de la susceptibilité magnétique à champ constant. La valeur $T_N = 25$ K obtenue est comparable aux résultats reportés par [TOM, 83] et [KOU, 98]. La solution solide Fe_2P préparée par DES conduit à une transition F \rightarrow P du 1^{er} ordre avec $T_C = 211$ K (**Figure IV.20c**), en accord avec les résultats obtenus antérieurement en diffraction neutronique [FRU, 05], [FUJ, 78] et [LUN, 78].

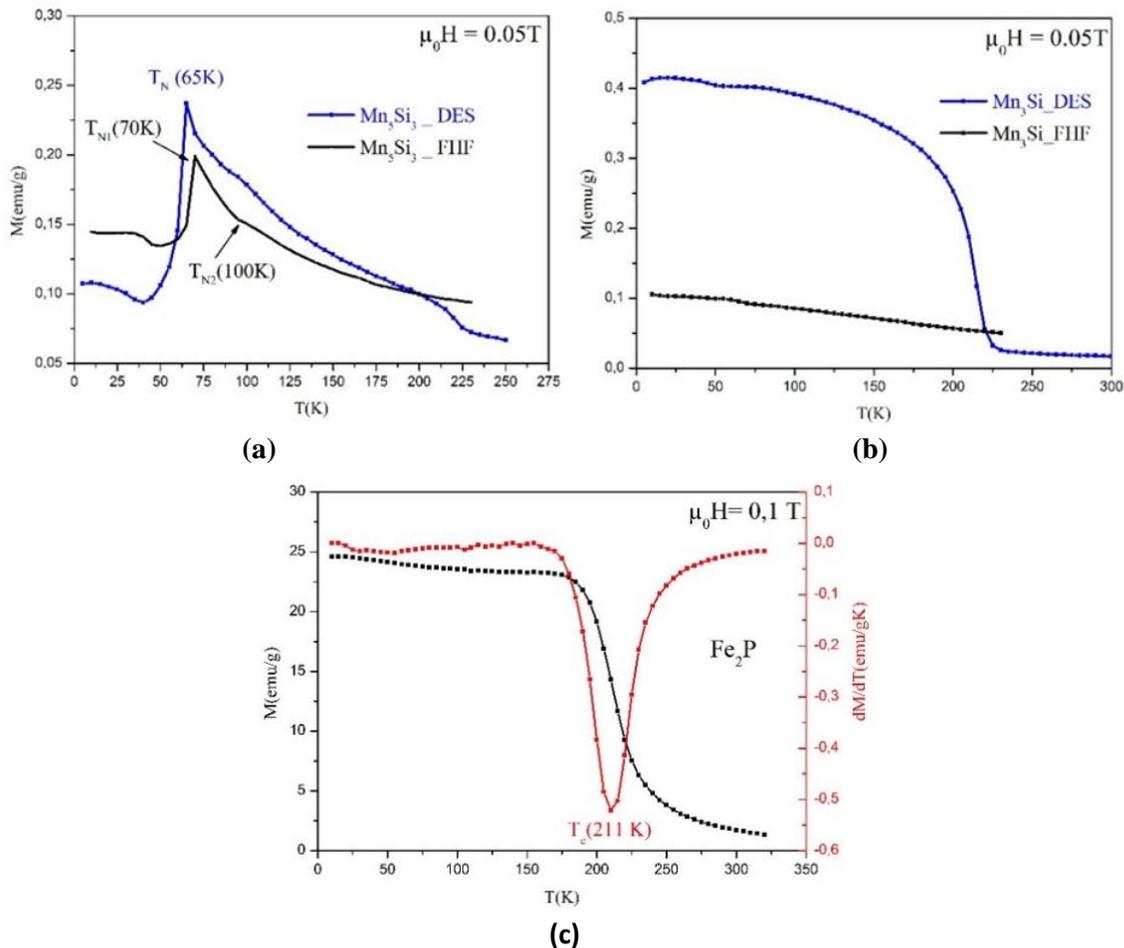


Figure IV.20: Aimantation en champ faible en fonction de la température (a) Mn_5Si_3 , (b) Mn_3Si , (c) Fe_2P .

IV-2.1.2 Etude structurale de $MnFeP_{0.5}Si_{0.5}$

Deux types de traitements thermiques ont été mis en œuvre pour optimiser le composé $MnFeP_{0.5}Si_{0.5}$ ainsi synthétisé par FHF. Un premier recuit à $1000^\circ C$ pendant 8 jours (dit Recuit 1), s'avère insuffisant, les analyses DRX faisant apparaître, comme au **Chapitre IV-1**, deux phases hexagonales de type Fe_2P , la phase majoritaire plus riche en phosphore et la phase minoritaire plus riche en silicium, ainsi qu'une phase secondaire $(Mn, Fe)_5Si_3$. A la suite du Recuit 1, un Recuit 2 a été pratiqué à une température de $1100^\circ C$ durant 8 jours. L'analyse DRX n'indique alors la présence que d'une seule phase hexagonale et la diminution marquée de la

phase parasite $(\text{Mn, Fe})_5\text{Si}_3$. Des recuits ultérieurs ont été réalisés entre 1100 et 1200°C dans le but de faire disparaître totalement cette dernière phase, mais le meilleur résultat avait finalement été obtenu à l'issue du Recuit 2, avec environ 9 % de phase $(\text{Mn, Fe})_5\text{Si}_3$ (**Figure IV.21**).

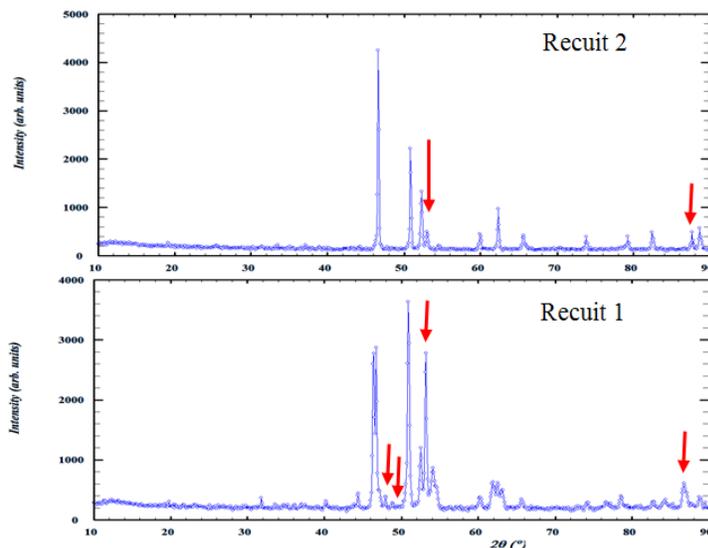


Figure IV.21: DRX après les deux recuits R1 et R2 réalisés sur la composition $\text{MnFeP}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$. Les flèches rouges indiquent les positions des pics de Bragg de la phase secondaire $(\text{Mn, Fe})_5\text{Si}_3$.

Après affinement des paramètres structuraux (**Figure IV.21**), il apparaît que les sites PYR (3g) sont totalement occupés par le manganèse et les sites TET (3f) totalement occupés par le fer, tandis que le phosphore et le silicium occupent les sites (1c) et (2c) en accord avec [THA, 08] et [THA, 07]. Dans la littérature, la plupart des auteurs indexent la phase secondaire observée avec la formule type Mn_5Si_3 sans bien préciser la composition en manganèse et en fer. En fait dans le système $(\text{Mn}_{5-x}\text{Fe}_x)\text{Si}_3$, les compositions avec $x=0, 1, 2, 3, 4$ et 5 sont connues pour cristalliser avec le type Mn_5Si_3 ($P6_3/mcm$) et avec des paramètres de maille très voisins. Nous nous sommes basés sur le diagramme de phase magnétique du système $\text{Mn}_{5-x}\text{Fe}_x\text{Si}_3$ déterminé par Songlin et al. [DAG, 02] pour confirmer la nature de cette phase grâce à deux transitions magnétiques $\text{AF1} \rightarrow \text{AF2}$ pour $T_{N1} = 58$ K et $\text{AF2} \rightarrow \text{P}$ pour $T_{N2} = 220$ K et ainsi déduire qu'il s'agit de la composition $\text{Mn}_2\text{Fe}_3\text{Si}_3$, corroboré par l'affinement structural.

Le tableau inséré en **Figure IV.22** récapitule les positions atomiques affinées et les sites de chaque élément. Il est intéressant de noter que la distribution de P/Si sur les sites 1b/2c vient d'être confirmée par Yibole et al [YIB, 15] par diffraction sur un monocristal de composition $\text{Mn}_{0.83}\text{Fe}_{1.17}\text{P}_{0.72}\text{Si}_{0.28}$.

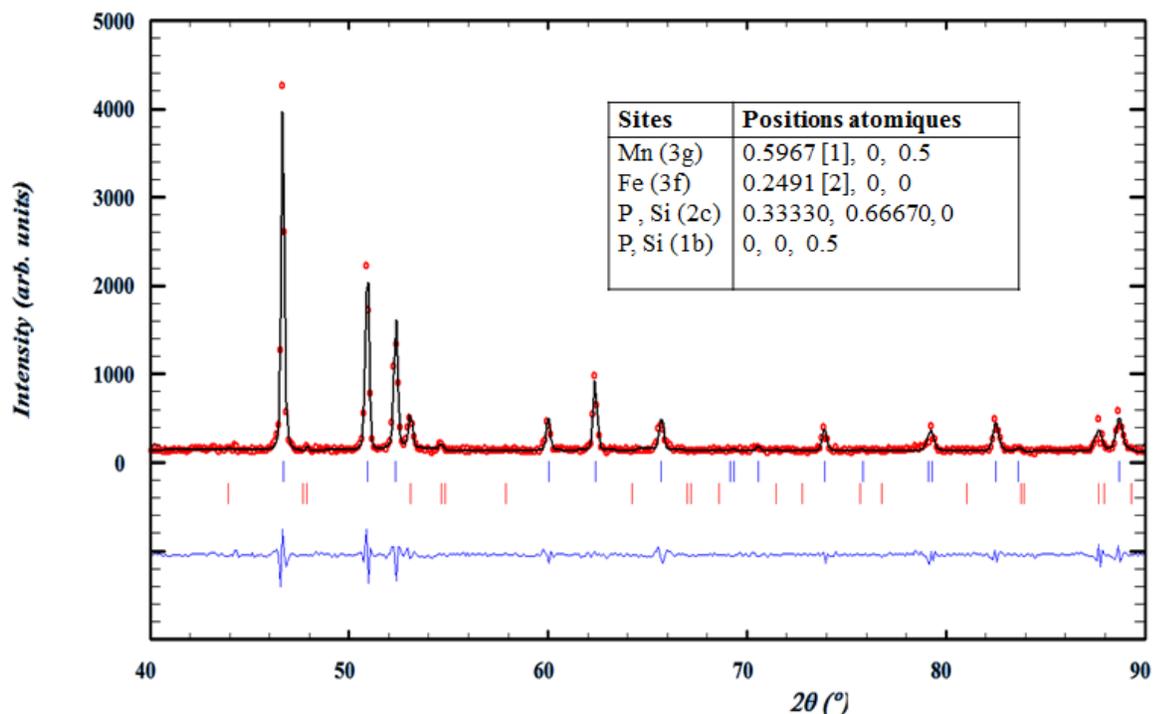


Figure IV.22: DRX du composé $MnFeP_{0.5}Si_{0.5}$. Les positions de Bragg de $MnFeP_{0.5}Si_{0.5}$ sont indiquées par les traits verticaux bleus et celles de $Mn_2Fe_3Si_3$ par des traits rouges.

IV-2.1.3. Evolution en température des paramètres de maille

Les paramètres structuraux de $MnFeP_{0.5}Si_{0.5}$ dépendent très sensiblement de la température. Parallèlement, une étude de DRX en fonction de la température a été réalisée à Cracovie sur diffractomètre Philips ($\lambda_{Cu} = 1.5406 \text{ \AA}$). Les mesures ont été réalisées au voisinage de la transition, en température croissante de 100 à 465 K et par pas de 2 K. Pour ce type de composé, il convient de préciser le sens de variation de la température, du fait du phénomène d'hystérésis qui peut impacter le comportement thermique des paramètres de maille et du volume élémentaire.

A $T \leq 360 \text{ K}$, on retrouve bien entendu la structure hexagonale ferromagnétique (F) observée par DRX sur D5000R à température ambiante. Dans l'intervalle $362 \text{ K} \leq T \leq 392 \text{ K}$, la phase de type Fe_2P apparaît décalée et s'impose progressivement au système de raies précédent avec l'accroissement de la température, ce qui est plus particulièrement visible avec les raies (210), (300) et (002). Ce système correspond à la phase paramagnétique (P) qui pour $T \geq 396 \text{ K}$, forme le seul réseau type Fe_2P visible, avec néanmoins la présence de la raie (211) caractéristique de la phase $Mn_2Fe_3Si_3$. Cette raie n'est elle-même plus visible au-delà de 410 K, à cause du chevauchement avec la raie (210) de la structure Fe_2P (**Figure IV.23**).

Malgré la présence de pics de Bragg supplémentaires dus aux parois du cryostat et/ou du four, le nombre de réflexions est suffisant pour affiner les paramètres de maille. La variation thermique des paramètres et du volume de la maille sont présentés **Figure IV.25** et les valeurs obtenues pour certaines températures sont rapportées dans le **Tableau IV.9**. De part et d'autre de la transition magnétique, les deux paramètres (a) et (c) varient différemment en fonction de la température [**HÖG, 11**]. Ainsi, dans la phase F de basse température, le paramètre a varie peu puis décroît légèrement, tandis que le paramètre de c (// axe des canaux) augmente. Au passage de la transition $F \rightarrow P$ à T_{C1} , les deux paramètres a et c présentent des sauts très significatifs, avec

respectivement une contraction $\Delta a = -1.1 \cdot 10^{-1} \text{ \AA}$ et une expansion $\Delta c = +1.02 \cdot 10^{-1} \text{ \AA}$. La forte anisotropie de dilatométrie à T_{C1} traduit un effet magnéto-élastique très important. En revanche la variation du volume de maille ne présente qu'une très faible discontinuité à T_{C1} , d'environ $\Delta V = 1.9 \cdot 10^{-2}$ tout en augmentant continûment avec la température. L'effet magnéto-volumique est donc très discret à la transition magnétique. Tout ceci est exactement similaire à ce qui a été obtenu antérieurement pour le système $\text{MnFeP}_{1-x}\text{As}_x$ [ZAC, 90] [BAC, 94] et avec le composé de référence Fe_2P [ROG, 70], [FUJ, 77] et les composés parents substitués. Cet effet magnéto-élastique et non magnéto-volumique a été confirmé plus récemment sur des compositions de type $\text{MnFeP}_{1-x}\text{As}_x$, $\text{MnFeP}_{1-x}\text{Si}_x$ et $\text{MnFeP}_{1-x}(\text{Si,Ge})_x$ [OU, 13]. Ceci est caractéristique de la structure $\text{MM}'\text{X}$ hexagonale et non de composés $\text{MM}'\text{X}$ orthorhombiques comme ceux étudiés au **Chapitre III**. Cela met en relief les effets additifs ou non des déformations locales selon ou perpendiculaires à l'axe des canaux triangulaires des structures polytypes.

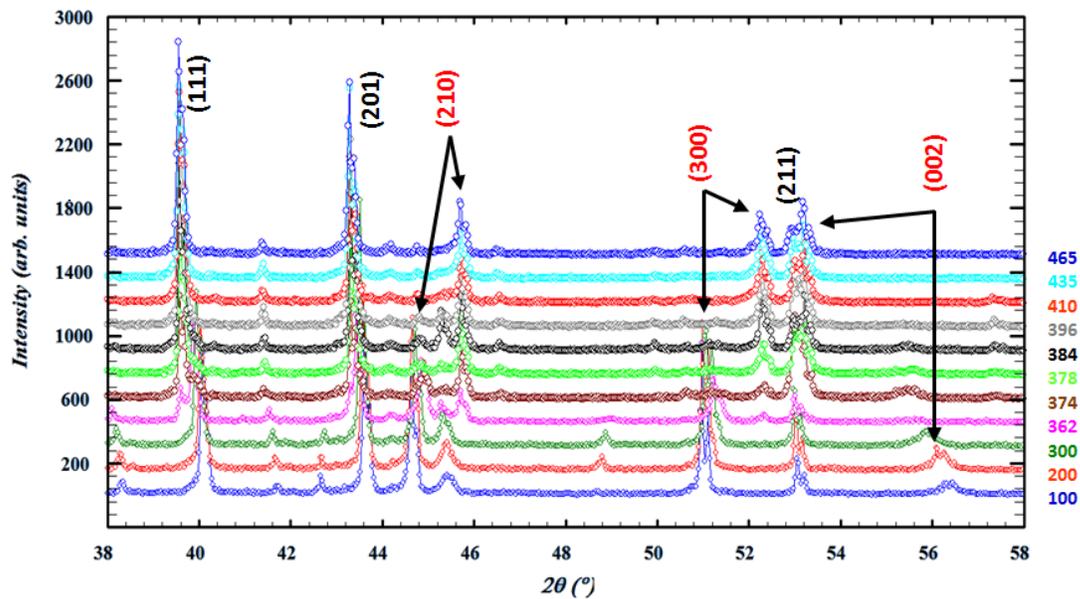


Figure IV.23: Diffractogrammes X de $\text{MnFeP}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ enregistrés en fonction de la température. Les raies de Bragg supplémentaires sont dues aux parois du cryostat et/ou du four.

Le changement des paramètres de maille à la transition (F) \rightarrow (P) accompagne des modifications de l'arrangement atomique local. L'environnement métallique de premier voisinage entre les sites tétraédriques (Fe) et pyramidaux (Mn) à moins de 3.3 \AA est de coordination 8 (2 TET $z = 0$, 2 PYR $\Delta z = \pm 1/2$ et 4 PYR $\Delta z = \pm 1/2$) et de coordination 10 (4 PYR $z = 1/2$ et 6 TET $\Delta z = 0$ et 1) comme schématisé sur la **Figure IV.24**.

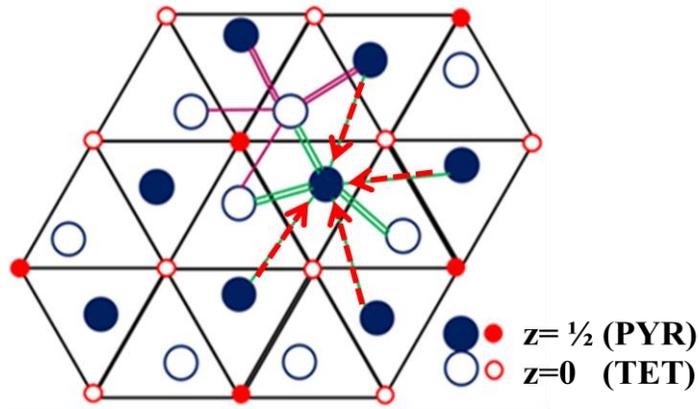


Figure IV.24: Environnement métallique de 1^{er} voisinage de la structure hexagonale du composé $\text{MnFeP}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$. Le trait double indique que l'atome central est relié à deux atomes pour $\Delta z = \pm 1/2$.

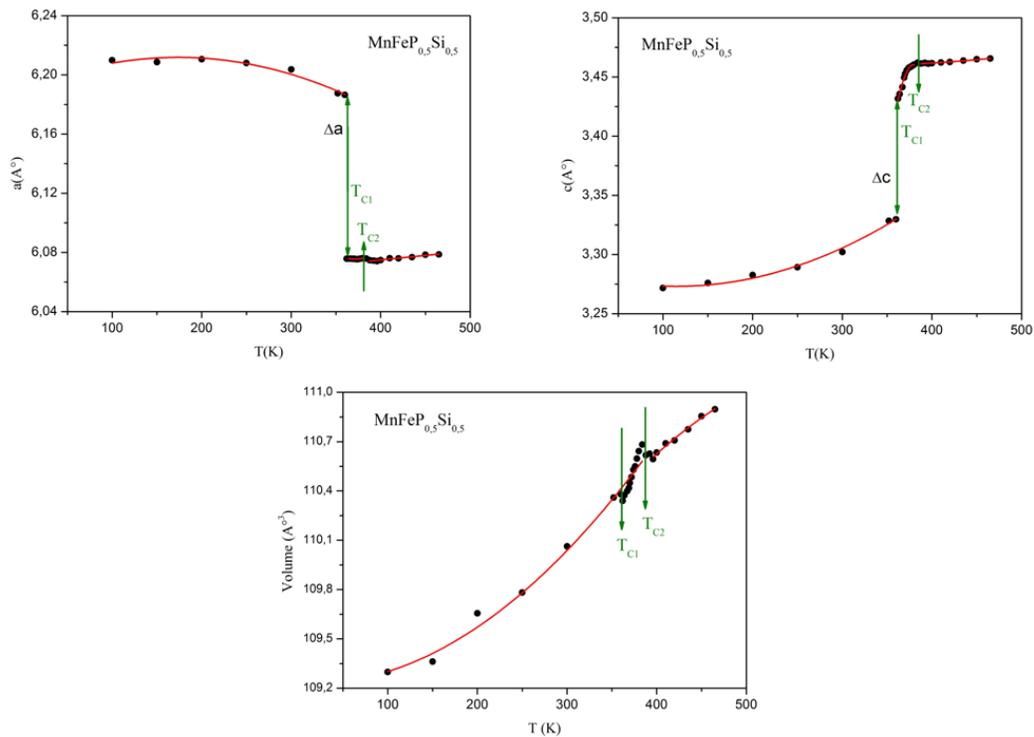


Figure IV.25: Evolution thermique des paramètres a et c et du volume de la maille de $\text{MnFeP}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$.

T (K)	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	c/a
200 (F)	6.2080 (4)	3.2892 (4)	109.65 (1)	0.5298
362	6.0759 (8)	3.4317 (9)	109.71 (3)	0.5648
435(P)	6.0767 (5)	3.4638 (3)	110.77 (1)	0.5700

Tableau IV.9: Paramètres de maille et volume du composé $\text{MnFeP}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ à 200, 362, 435 K. (F) phase ferromagnétique et (P) phase paramagnétique.

Les distances interatomiques pour deux températures de part et d'autre de T_C sont présentées au **Tableau IV.10**. Les distances Mn-Fe et Fe-Fe sont pratiquement inchangées, par contre les distances Mn-Mn passent de 3.262 à 3.203 Å. Autrement dit, 4 distances Mn-P sur 5 s'allongent de 0.03 Å et la 5^{ème} diminue de 0.08 Å, tandis que deux distances Fe-P se dilatent de ~ 0.07 Å et deux se contractent de 0.08 Å. La transition est liée aux changements de distances Mn-Mn au niveau du site PYR alors que celles-ci sont peu affectées pour le site TET. Ceci est différent de ce qui a été trouvé à la transition magnéto-élastique de $MnFeP_{1-x}As_x$ [ZAC, 90] où les distances Fe-Fe et Fe-Mn sont les plus affectées.

	300 K (F)	465 K (P)
Mn-Mn	3.2625 x4	3.2031 x4
Mn-Fe	2.6959 x2	2.6895 x2
	2.7578 x4	2.7631 x4
Mn-P	2.5055 x2	2.5337 x2
	2.5054 x2	2.5336 x2
	2.5277 x1	2.4550 x1
Fe-P	2.3714 x1	2.2909 x1
	2.3718 x1	2.2913 x1
	2.2673 x2	2.3349 x2
Fe-Fe	2.6893 x2	2.7120 x2

Tableau IV.10 : Distances interatomiques de premier voisinage à 300 et 465 K pour $MnFeP_{0.5}S_{10.5}$.

IV-2.2. Propriétés magnétiques

IV-2.2.1: Comportement thermique de l'aimantation à faible champ

Des courbes d'aimantation en fonction de la température $M_B(T)$ ont été mesurées sur le magnétomètre BS1 selon différents protocoles expérimentaux: 1- ZFC (Zero-Field Cooled) mesurées en température croissante après un refroidissement sous champ nul. L'échantillon est refroidi depuis l'ambiante jusqu'à la température la plus basse, puis directement réchauffé sous faible champ, généralement 0.05 T, 2- FCW (Field Cooled W) mesurées en température décroissante après application du champ magnétique, 3- FC (Field Cooled) mesurées en température croissante après refroidissement sous le même champ magnétique.

La **Figure IV.26a** présente les courbes d'aimantation mesurées à l'issue de chacun des recuits décrits précédemment (IV-2.1.2.). Après le recuit R1, l'évolution de l'aimantation s'étend sur une large gamme de température, et traduit la présence de deux transitions (à 350 et 400 K) de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique. Ces transitions magnétiques ont été attribuées aux 2 phases hexagonales observées : la phase majoritaire riche en phosphore pour la transition à plus basse température et la phase minoritaire plus riche en silicium pour la transition à plus haute température [KAT, 13]. L'aimantation mesurée après le recuit R2 montre le comportement typique d'une transition $F \rightarrow P$ du 1^{er} ordre avec hystérésis thermique ≈ 18 K, qui correspond à la phase magnéto-calorique (riche en phosphore).

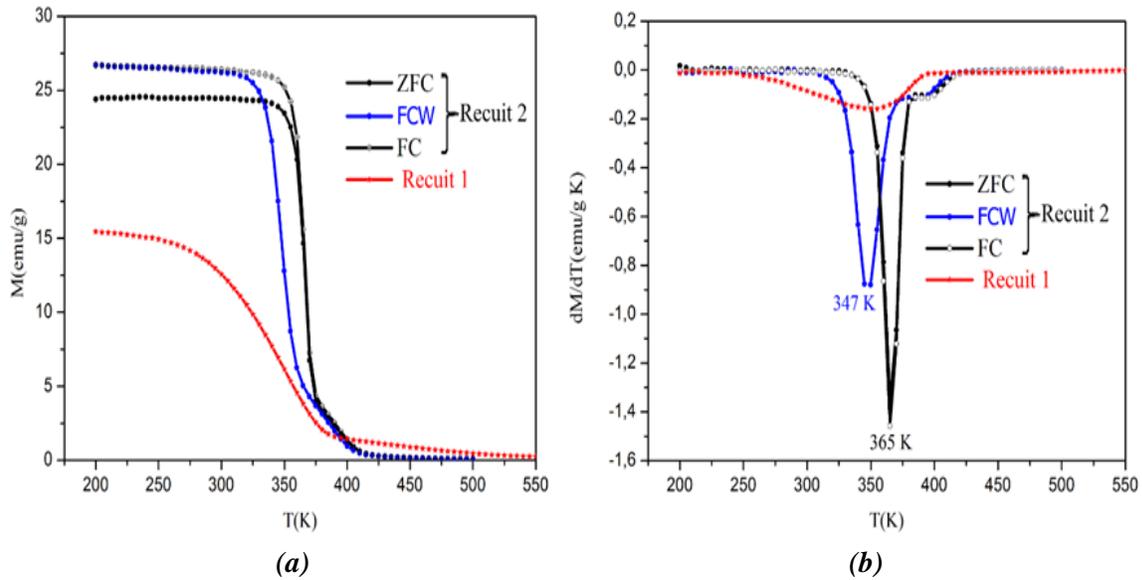


Figure IV.26: Dépendance en température (a) de l'aimantation mesurée sous un champ magnétique de $0.05 T$ et (b) de la dérivée de l'aimantation dM/dT pour le composé $MnFeP_{0.5}Si_{0.5}$.

La **Figure IV.26a** présente les courbes d'aimantation mesurées à l'issue de chacun des recuits décrits précédemment (IV-2.1.2.). Après le recuit R1, l'évolution de l'aimantation s'étend sur une large gamme de température, et traduit la présence de deux transitions (à 350 et 400 K) de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique. Ces transitions magnétiques ont été attribuées aux 2 phases hexagonales observées : la phase majoritaire riche en phosphore pour la transition à plus basse température et la phase minoritaire plus riche en silicium pour la transition à plus haute température [KAT, 13]. L'aimantation mesurée après le recuit R2 montre le comportement typique d'une transition $F \rightarrow P$ du 1^{er} ordre avec hystérésis thermique $\approx 18 K$, qui correspond à la phase magnétocalorique (riche en phosphore).

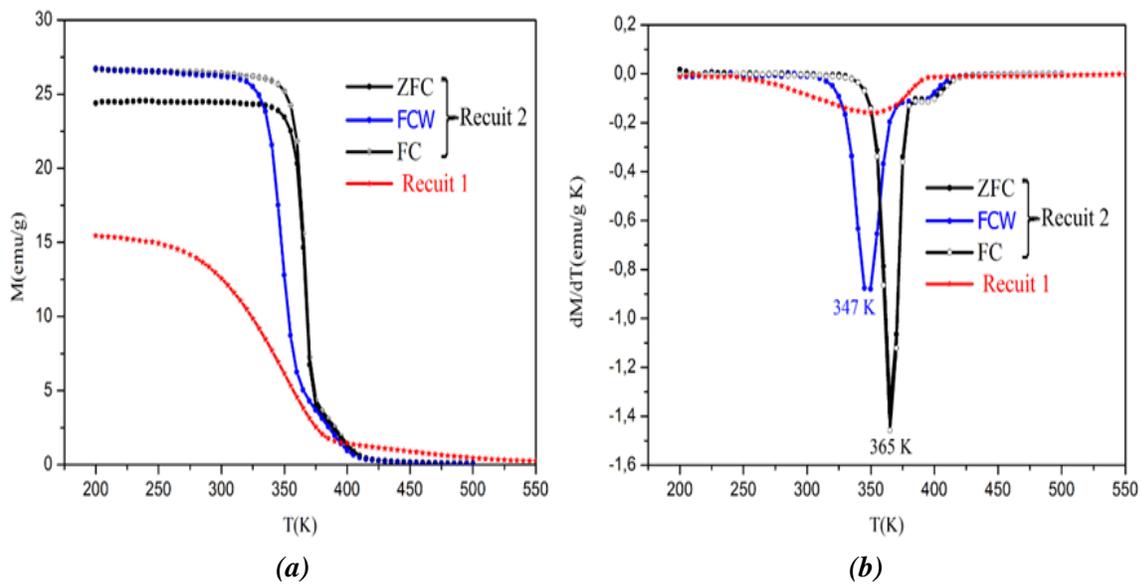


Figure IV

IV-2.2.2 Comportement magnétique à basse température

L'aimantation a été mesurée à basse température en fonction du champ magnétique appliqué jusqu'à 10 T, à l'issue de chacun des 2 recuits (**Figure IV.27**). Le comportement observé est bien spécifique d'un matériau avec des corrélations ferromagnétiques fortes. A partir de ~ 2 T, l'aimantation n'augmente plus que très lentement avec le champ.

A l'issue du Recuit 1, l'aimantation à saturation déduite par extrapolation n'atteint que 118 uem/g à 5 K. Après le Recuit 2, l'aimantation à saturation vaut 157 emu/g, ce qui correspond à $3.95 \mu_B$ par formule unité, alors que l'aimantation attendue était de $4.4 \mu_B$ d'après des mesures antérieures réalisées par diffraction neutronique [**HÖG, 11**] et par aimantation [**HUD, 11**]. Ici la différence pourrait s'expliquer par la présence de la deuxième phase riche en silicium qui n'est en fait décelée ni par DRX, ni par MEB et analyses EDX, mais dont une contribution ferromagnétique est détectée par mesures thermomagnétiques à 400 K (T_{C2}) (**Figure IV.26b**). En passant du Recuit 1 au Recuit 2, l'aimantation à saturation à basse température augmente du fait que la proportion de la phase minoritaire (riche en silicium) diminue sensiblement. Afin de contrôler le phénomène d'irréversibilité, très attendu pour ce composé caractérisé par une transition magnétique brutale à T_{C1} , des mesures $M_T(B)$ ont été réalisées dans les 2 sens : 1- champ croissant (Up) et 2- champ décroissant (Do). Pour $H > 4$ T, les courbes Up et Do sont superposées et un comportement totalement réversible est observé. Par contre, pour $H < 4$ T, les deux courbes Up et Do se décalent très légèrement, l'irréversibilité étant due essentiellement à l'arrangement des domaines magnétiques au sein du composé [**POR, 79**] qui dépend du sens de la mesure. Ce comportement sera étudié en détail en fonction de la température dans la partie suivante.

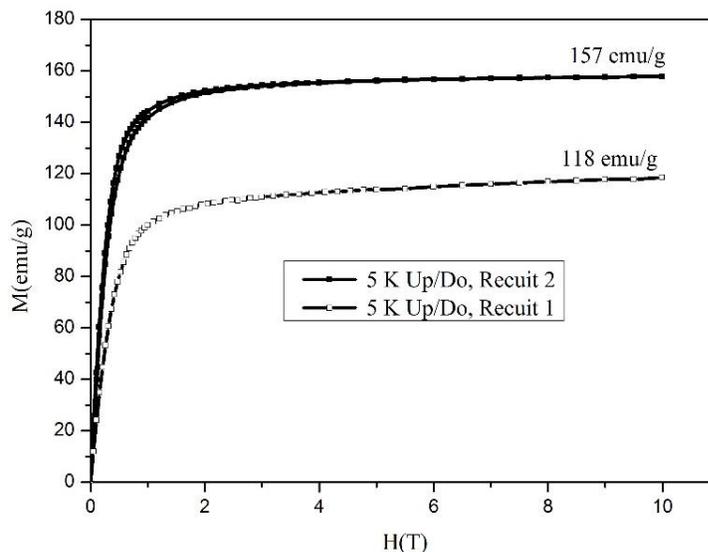


Figure IV.27: Variation de l'aimantation du composé $MnFeP_{0.5}Si_{0.5}$ après chacun des recuits 1 et 2 en fonction du champ appliqué à la température de 5 K.

IV-2.3. Transition magnétique de 1^{er} ordre, métamagnétisme et effet magnétocalorique

IV-2.3.1 Effet magnétocalorique géant - Méthode indirecte

Comme mentionné au **Chapitre I**, l'effet magnétocalorique se caractérise par deux grandeurs quantitatives intrinsèques qui rendent compte des performances du matériau : la variation de température adiabatique ΔT_{ad} et la variation d'entropie isotherme ΔS_m . Dans cette partie on va rapporter sur les méthodes

indirectes basées sur les mesures d'aimantation $M_T(H)$ ou $M_B(T)$ et sur des mesures calorimétriques en champ nul $C_p(T,0)$, pour accéder finalement à l'effet magnétocalorique.

- Comportement de l'aimantation en fonction du champ et de la température

Des mesures d'aimantation isothermes en fonction du champ magnétique ont été réalisées au voisinage de la température de transition, successivement en champ croissant et décroissant (**Figure IV.28**), dans le but de déduire la variation d'entropie magnétique liée à l'effet magnétocalorique. Au voisinage de la transition, la différence observée entre mesures en champ croissant puis décroissant est essentiellement imputable au phénomène d'hystérésis magnétique. On note aussi l'évolution de l'aimantation en fonction du champ faisant apparaître un premier palier, spécifique d'une transition à caractère métamagnétique. Celle-ci est définie comme une transition entre les configurations $F \rightarrow AF$ suite à l'application d'un champ magnétique ou d'une variation de la température [CHI, 97]. Il s'agit d'une transition de type 1^{er} ordre provoquée par une variation importante de l'aimantation. A faible champ, les moments magnétiques de chaque sous-réseau sont perpendiculaires (ou presque) au champ. En augmentant progressivement le champ, le système a tendance à basculer de sorte que l'aimantation de chaque sous-réseau tourne progressivement et s'aligne selon le champ, provoquant un faible changement de pente suivie de la saturation. Cette transition est caractérisée par le champ critique H_C et la température critique T_C de chaque isotherme pour lesquels la transition a lieu. Il existe une température minimale $T_0 = 360$ K à partir de laquelle l'état antiferromagnétique débute (transition $F \rightarrow AF$) [GIG, 98]. Mais selon la **Figure IV.28**, les couplages dans la phase AF sont relativement forts ce qui implique que la détermination de H_C nécessite généralement des mesures en champ intense. Les paliers observés avant la transition de type métamagnétique prouvent que ce composé ne présente pas une transition de 1^{er} ordre idéale, ce qui peut vouloir dire que la transition magnéto-structurale ne se fait pas de façon strictement discontinue à T_C , mais qu'elle s'étale en température.

De façon générale, ce type de transition métamagnétique est souvent rencontré avec des composés présentant des performances magnétocalorifiques géantes autour de transitions de 1^{er} ordre comme par exemple MnAs [FRU, 05] [NAS, 06], $Gd_5Si_xGe_{4-x}$ [PEC, 97a] [PEC, 97b], $La_{1-x}Pr_xFe_{11.5}Si_{1.5}$ [FUJ, 07], $MnFeP_{1-x}As_x$ [BRU, 05]. Afin de quantifier la variation d'entropie magnétique ΔS_m par application numérique de la Relation de Maxwell, on s'est basé sur les courbes $M_T(H)$. Vu le caractère irréversible et les variations abruptes (impliquant des discontinuités d'aimantation), ΔS_m a été calculée en champ croissant et en champ décroissant (**Figure IV.29**). On note un faible déplacement du maximum vers hautes températures avec le champ appliqué croissant, tandis qu'il reste presque stable en champ décroissant.

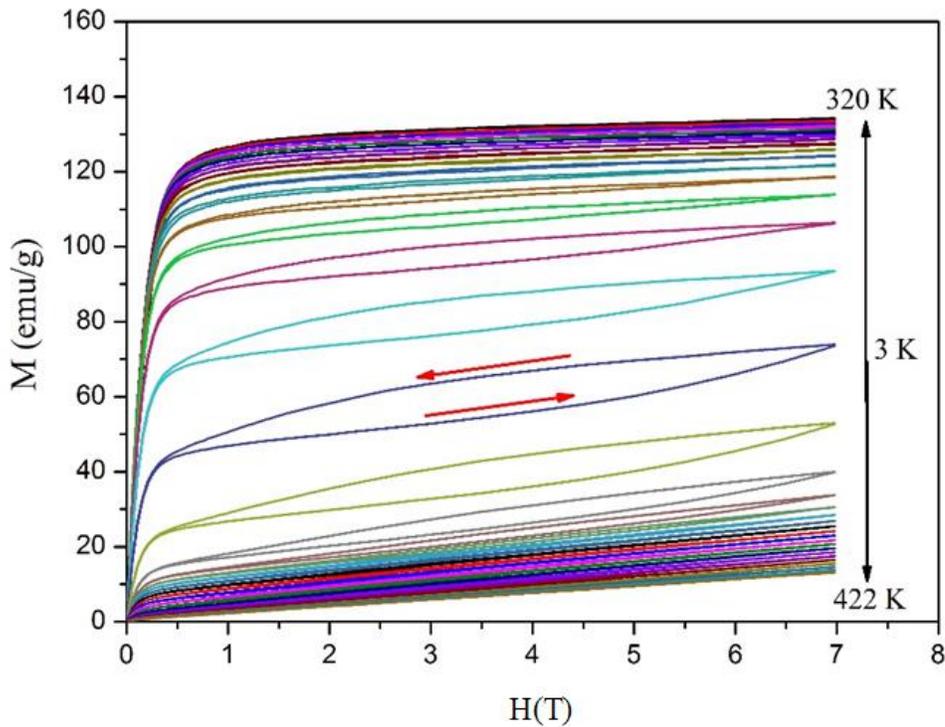


Figure IV.28 : Isothermes d'aimantation de $MnFeP_{0.5}Si_{0.5}$ mesurés en champ croissant et décroissant pour une variation de 0 à 7 T, dans la gamme de température 320 - 422 K, par pas de 3 K.

Pour des variations de ΔH jusqu'à 0-2 T, les résultats sont très similaires en termes de forme des courbes, valeur du maximum et aussi largeur en température (~ 30 K pour 0-1 T), alors que pour des variations supérieures jusqu'à 0-7 T, il apparaît une différence à l'approche du maximum et sur la valeur de crête à T_C (**Figure IV.32**). A partir des propriétés structurales et magnétiques ci-dessus, on déduit que $MnFeP_{0.5}Si_{0.5}$ possède une excellente variation d'entropie magnétique de ΔS_m -15 J/kg.K et 35 J/kg.K pour des variations respectives de ΔH de 0 - 2 T et 0 - 5 T en champ croissant à 366 K.

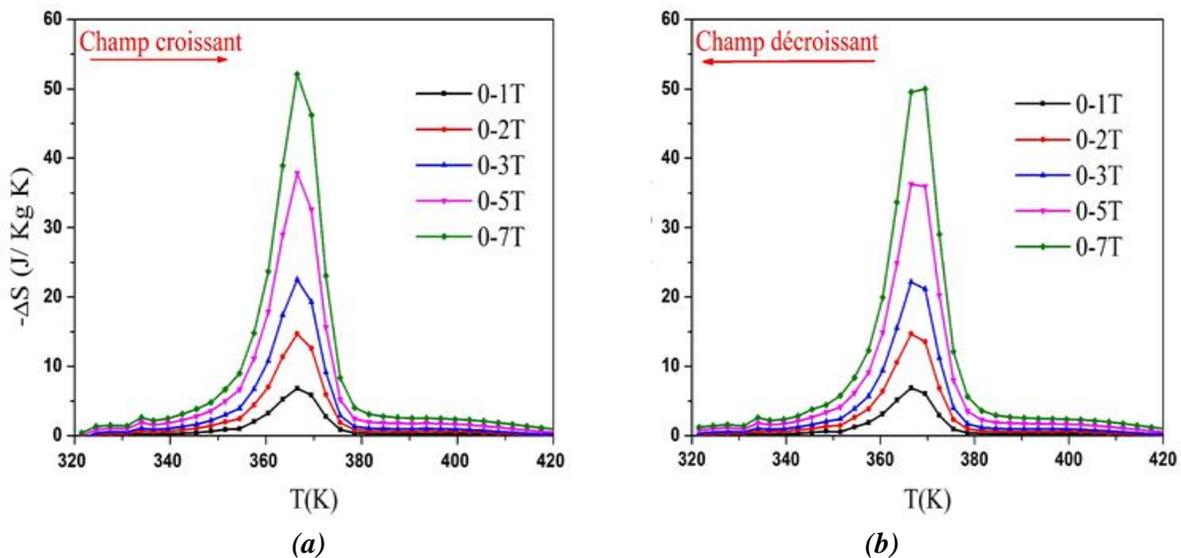


Figure IV.29: Variation d'entropie magnétique en fonction de la température calculée à partir des mesures en champ croissant (a) et décroissant (b) pour des variations de champ comprises entre 0-1 et 0-7 T.

Les valeurs obtenues sont doubles de celles obtenues pour la même composition par Katagiri et al. [KAT, 13] soit 7.8 J/kg.K pour une variation de 0 à 2T. De plus, ces auteurs observent une variation d'entropie étalée sur une gamme de température double de celle obtenue ici soit ~ 30 K. Donc la qualité et l'homogénéité de l'échantillon sont des facteurs importants pour réaliser un effet magnéto-calorique optimal. Ainsi la méthode de préparation et le traitement de recuit sont des paramètres essentiels. Nous pouvons affirmer que selon cette étude, une distribution appropriée des éléments comme P et Si est une des conditions nécessaires à l'obtention d'un fort EMC.

- Capacité calorifique en fonction du champ magnétique et de la température

Lors d'une transition de phase, les propriétés physiques d'un matériau peuvent subir une discontinuité et en particulier la chaleur spécifique. La dépendance de la chaleur spécifique C_p en fonction de la température et du champ magnétique extérieur a été mesurée pour $\text{MnFeP}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ à l'aide du PPMS de l'Institut Néel. Les courbes ont été enregistrées en température croissante et décroissante dans une plage de température comprise entre 250 et 400 K (T_{max} sur le PPMS), avec un pas de 2 K.

L'échantillon (7.25 mg) a été préalablement découpé sous forme d'un cube de 1x1x1 mm, afin de minimiser les forces d'origine dipolaire et d'éviter son déplacement sous l'effet du champ. Les vitesses de chauffage et de refroidissement appliquées au cours de la mesure sont identiques ce qui nous permet par la suite de pouvoir bien comparer les résultats.

La **Figure IV.30** montre l'évolution de chaleur spécifique en fonction de la température et en champ nul. A la transition, l'amplitude de C_p est très sensible à la stratégie de mesure comme illustré sur la **Figure IV.30** avec une discontinuité significative de l'évolution thermique croissante de C_p et une amplitude prononcée de 5 651 $\mu\text{J/K}$ bien calée à $T_c = 262$ K, alors qu'en sens décroissant l'évolution de C_p présente une amplitude presque trois fois moindre, avec un décalage de 7 K (355 K) vers les basses températures. La C_p reflète l'aptitude du matériau à s'échauffer lorsqu'on lui fournit de l'énergie, ce qui dépend de la température et des conditions adiabatiques. Pour passer d'un état F (ordre) à l'état P (désordre), le matériau va récupérer de la chaleur et sa température s'élève. Inversement si on passe de l'état P à l'état F, alors c'est le matériau qui va céder de la chaleur, ce qui pourrait expliquer la chute d'amplitude de C_p en refroidissant. Pour l'instant nous n'avons pas trouvé d'explication valable pour expliquer cette anomalie sinon qu'un phénomène «parasite» lié à la qualité du transfert thermique a pu provoquer le décalage qui apparaît dès le retour en température déjà hors de la zone critique.

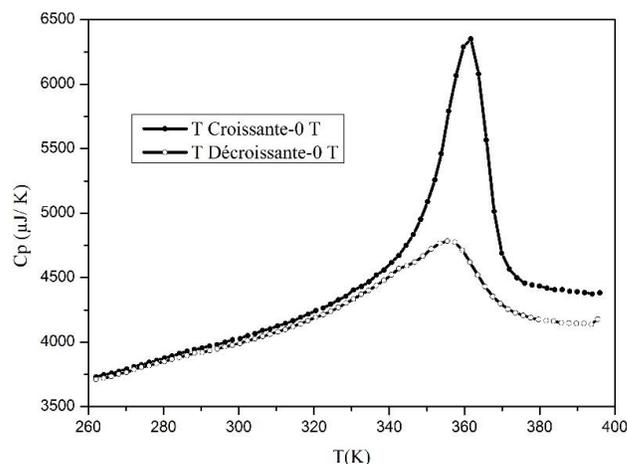


Figure IV.30: Variation thermique de la capacité calorifique de $MnFeP_{0.5}Si_{0.5}$ en champ nul.

Le changement de température ΔT_{ad} par méthode indirecte est déterminé à l'aide de l'équation $\Delta T_{ad} = T/C_p(T, H=0) \Delta S_m(T, H)$. Cette équation est utilisée lors d'une transition de 2^{ème} ordre où la dépendance de $C_p(T, H)$ en fonction du champ magnétique est faible. Par contre il n'y a pas de relation reliant les deux quantités dans le cas d'une transition de 1^{er} ordre idéale (discontinuité abrupte). Or selon nos résultats (forme des isothermes magnétiques à la transition métamagnétique), le composé ne présente pas une transition de 1^{er} ordre idéale ce qui permet d'appliquer valablement cette équation, autrement dit la Relation de Maxwell [GUI, 11] (Figure IV.31).

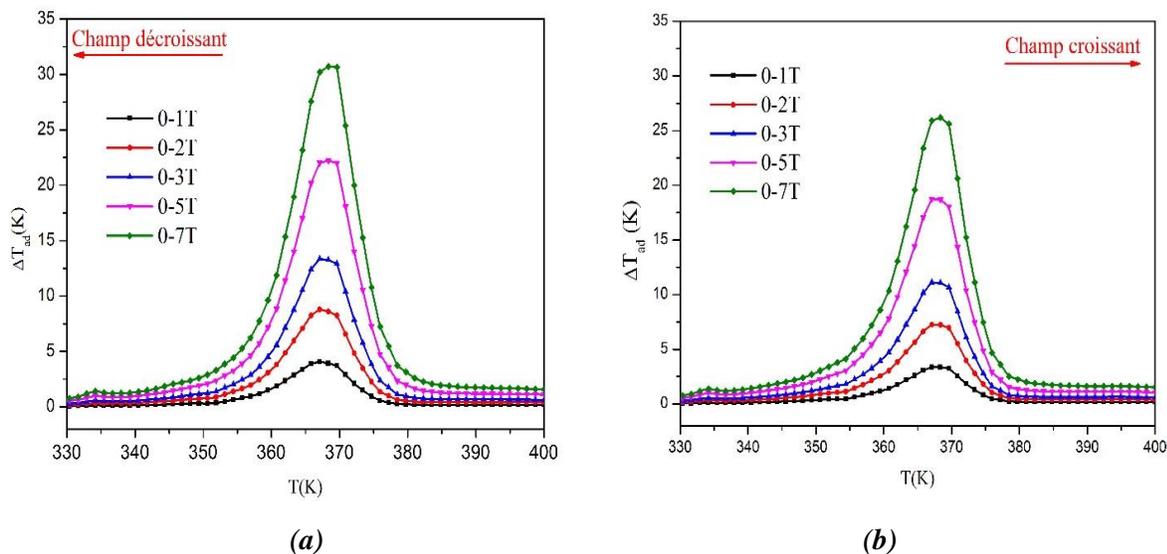


Figure IV.31: Variation de la température adiabatique en champ croissant (a) et décroissant (b) pour différentes variations du champ extérieur.

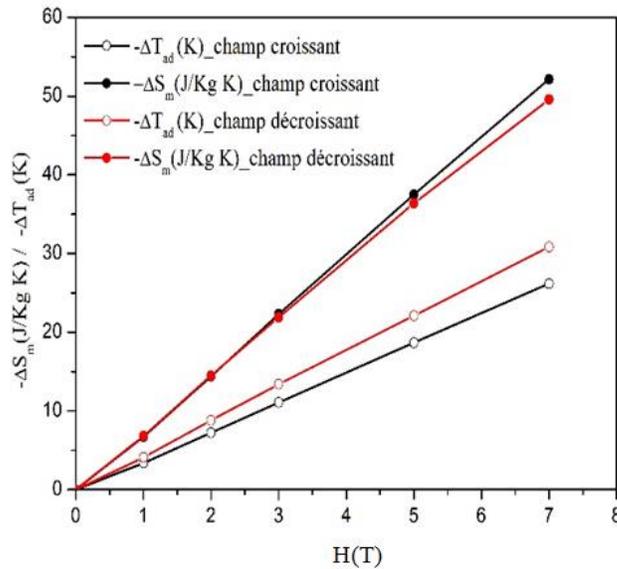


Figure IV.32: Dépendance en champ de la variation d'entropie magnétique et de l'effet magnétocalorique de $MnFeP_{0.5}Si_{0.5}$

A la transition, la dépendance de ΔT_{ad} en fonction de la température croit de façon quasi linéaire avec l'augmentation du champ magnétique appliqué pour les deux stratégies de mesure (champ croissant et décroissant), **Figure IV.32**. Considérant que la variation de la chaleur spécifique (**Figure IV.30**) induit une différence sur l'amplitude de $EMC, \Delta T_{ad}$, augmente linéairement avec la variation de champ magnétique.

IV-3. Matériaux de type $(Mn, Fe)_2(P, Si)$ pour application à la réfrigération magnétique à l'ambiante

Les travaux exposés précédemment dans les **parties IV-1 et IV-2** sur le système $(Mn_{1-x}Fe_x)_2P_{1-y}Si_y$, ont permis de mettre en relief des questions pertinentes d'ordre structural et magnétique qui retiennent notre attention pour aboutir à de bonnes performances EMC. Après avoir validé des éléments de la famille $(Mn_{1-x}Fe_x)_2P_{1-y}Si_y$, à l'échelle de laboratoire et industriel, nous nous penchons ici sur leur optimisation sur les plans formules telles que $Mn_{1.3}Fe_{0.7}P_{0.35}Si_{0.65}$, $Mn_{1.4}Fe_{0.6}P_{0.3}Si_{0.7}$, $Mn_{0.7}Fe_{1.3}P_{0.65}Si_{0.35}$ et encore $MnFeP_{0.5}Si_{0.5}$ * et procédés DES/FHF/Recuit/Atomisation

IV-3.1. Caractérisations cristallographiques

Comme on l'a vérifié (**partie IV-1**), le composé Fe_2P présente une très bonne stabilité chimique, et la pression de vapeur de phosphore est extrêmement faible dans le tube de silice lors d'une réaction par DES à haute température. De nouveaux échantillons ont été préparés par fusion haute fréquence, à partir d'un phosphore stable Fe_2P synthétisé par diffusion à l'état solide (recuit jusqu'à $950^\circ C$), rapporté comme une source du phosphore, additionné en proportions adéquates de métaux (99.99 %) et de silicium (99.99 %) en morceaux. Lors d'une première étape, on a préparé trois tubes de silice fermés d'un seul côté et de diamètres différents tels que $d1 < d2 < d3$, pour pouvoir les emboîter. Les précurseurs sont introduits dans l'ampoule ($d2$), par la suite on fait glisser l'ampoule ($d1$) à l'intérieur de l'ampoule ($d2$) pour couvrir directement l'échantillon et finalement l'ensemble est couvert par l'ampoule ($d3$) afin de faciliter les 5 ou 6 phases de pompage et de rinçage Ar (5N) (**Figure IV.33a**) lorsque l'ensemble a été placé dans le creuset froid. L'opération de fusion est répétée 2 à 3 fois minimum pour améliorer l'homogénéité du produit (**Figure V.32b**).



(a)



(b)

Figure IV.33 : Préparation en tube de silice (a) et photographie d'une Fusion Haute Fréquence d'un phospho-siliciures (b).

Lors de la synthèse des composés, la température doit être suffisante pour atteindre les divers points de fusion. Il est crucial de connaître à l'avance toutes les températures de fusion de chaque composant des produits que l'on envisage de préparer ($T_f(\text{Fe}_2\text{P}) = 1370^\circ\text{C}$, $T_f(\text{Mn}) = 1246^\circ\text{C}$, $T_f(\text{Fe}) = 1538^\circ\text{C}$ et $T_f(\text{Si}) = 1414^\circ\text{C}$), afin de bien ajuster la puissance du générateur HF. Cette précaution évite la perte de matière par évaporation d'éléments comme le Mn.

Par la suite, l'opération de FHF est suivie d'un traitement thermique de 8 jours à 1100°C . Pour ce faire les lingots récupérés (≈ 30 g) sont alors scellés en tubes de silice sous Ar. Pour chaque composition et chaque recuit, on a préparé deux lingotins de même formule traités dans les mêmes conditions, afin de bien confirmer la qualité cristalline et magnétique finale. Trois formules ont été ainsi synthétisées $\text{Mn}_{1.4}\text{Fe}_{0.6}\text{P}_{0.3}\text{Si}_{0.7}$, $\text{Mn}_{1.3}\text{Fe}_{0.7}\text{P}_{0.35}\text{Si}_{0.65}$ et $\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{1.3}\text{P}_{0.65}\text{Si}_{0.35}$. Pour le composé $\text{MnFeP}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ * (**Figure V.34**) la procédure de fusion a été identique, mais dans ce cas, le précurseur avait la formule Erasteel atomisée (d'où *) (**partie IV-2**), complétée d'additifs tels que Mn, Fe, MnP et MnSi en proportions telles que de pouvoir passer de $\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{1.4}\text{P}_{0.6}\text{Si}_{0.4}$ à $\text{MnFeP}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$. Après la collecte des intensités DRX ($K_{\alpha\text{Co}}$), les résultats des affinements sont rassemblés dans le **Tableau IV.11**.

A remarquer que les composés de bord de diagramme du système ($\text{Fe}_2\text{P}-\text{Mn}_2\text{P}$) sont hexagonaux contrairement aux compositions intermédiaires $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{P}$, avec $0.20 < x < 0.70$, qui sont orthorhombiques. Mais selon le traitement thermique appliqué, les composés hexagonaux peuvent être stabilisés pour les compositions intermédiaires [**BAC, 90**] (la transition Orth \rightarrow Hex a lieu entre 1464 K et 1463 K dans le cas de MnFeP [**CHE, 87**]). Déjà, la substitution Si \rightarrow P provoque un changement de structure (O) \rightarrow (H) avec $\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{1.3}\text{P}_{0.65}\text{Si}_{0.35}$ par exemple. Ceci fait qu'une transformation (O) \rightarrow (H) peut donc faciliter la substitution de Si à P (ou vice-versa), comme il a été observé avec la substitution d'As à P, dans les systèmes FeMnP-FeMnAs et $\text{Co}_2\text{P}-\text{Co}_2\text{As}$.

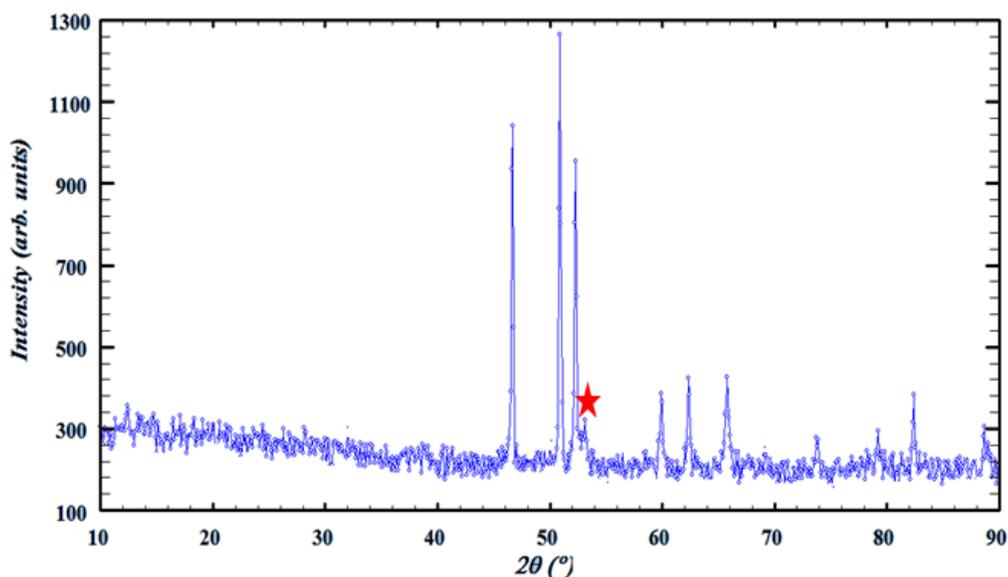


Figure IV.34: DRX du composé $MnFeP_{0.5}Si_{0.5}^*$ (atomisé Erasteel + additifs I. Néel), préparé par fusion HF + recuit. L'étoile rouge indique le pic de la phase $MnFe_2Si$.

Composé	%phase type Fe_2P (P-62m)	%phase type Mn_5Si_3 (P6 ₃ /mcm)	Param. maille (type Fe_2P)
$Mn_{1.3}Fe_{0.7}P_{0.35}Si_{0.65}$	96	4	a = 6.053 Å c = 3.355 Å V = 106.46 Å ³
$Mn_{1.4}Fe_{0.6}P_{0.3}Si_{0.7}$	91	9	a = 6.139 Å c = 3.425 Å V = 111.79 Å ³
$Mn_{0.7}Fe_{1.3}P_{0.65}Si_{0.35}$	99	1 (~ absente)	a = 6.101 Å c = 3.347 Å V = 107.89 Å ³
$MnFeP_{0.5}Si_{0.5}^*$	96	~ 4 % de $MnFe_2Si$ cubique a = 5.663 Å	a = 6.196 Å c = 3.309 Å V = 110.02 Å ³

Tableau IV.11: Pourcentages et paramètres de maille des phases dans chacune des formules.

Pour $Mn_{1.4}Fe_{0.6}P_{0.3}Si_{0.7}$ et $Mn_{1.3}Fe_{0.7}P_{0.35}Si_{0.65}$ la répartition du Mn sur les sites pyramidaux en position (3g) est complète, et les sites tétraédriques (3f) sont occupés par le reste du Mn et le Fe. D'autre part, pour $Mn_{0.7}Fe_{1.3}P_{0.65}Si_{0.35}$ les sites (3f) sont entièrement remplis par le Fe et le reste du Fe se partage les sites (3g) avec le Mn (70%). L'affinement montre que la substitution du Si à P a lieu uniquement sur le site (2c) pour $Mn_{0.7}Fe_{1.3}P_{0.65}Si_{0.35}$, car le Si en raison de sa taille plus grande va de préférence dans le site tétrakaïdédrique le plus large (2c). Un comportement similaire est observé pour As par rapport à P [CHE, 90] comme vient de le confirmer Yibole [YIB, 15] dans une très récente étude sur monocristal. Logiquement, pour les compositions riches en Si, celui-ci est bien distribué sur les deux sites (1b) et (2c). Les paramètres de maille de la phase $MnFeP_{0.5}Si_{0.5}^*$ sont très voisins de ceux trouvés dans la partie IV-2 (état ferro-) bien que la faible impureté

détectée est ici la phase cubique MnFe_2Si tandis que dans les trois composés précédents c'était la phase hexagonale $\text{Mn}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3$. Les répartitions atomiques dans les différents sites 3f, 3g, 2c et 1b, des phases $\text{MnFeP}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ (**partie V-2**) sont effectivement identiques.

IV-3.2. Propriétés magnétiques

La **Figure IV.35** présente les courbes mesurées sous 0.05 T et suivant trois processus de mesures (ZFC, FCW et FC) par pas de 3 K, pour $\text{Mn}_{1.3}\text{Fe}_{0.7}\text{P}_{0.35}\text{Si}_{0.65}$, $\text{Mn}_{1.4}\text{Fe}_{0.6}\text{P}_{0.3}\text{Si}_{0.7}$ et $\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{1.3}\text{P}_{0.65}\text{Si}_{0.35}$. L'étude cristallographique et magnétique de ces compositions a mis en évidence l'existence d'un lien étroit entre la répartition des atomes dans la structure cristalline et les modes de couplages magnétiques les plus importants. La température de Curie est en effet très sensible à la composition car mise en jeu par les deux rapports Fe/Mn et P/Si comme argumenté ci-dessous.

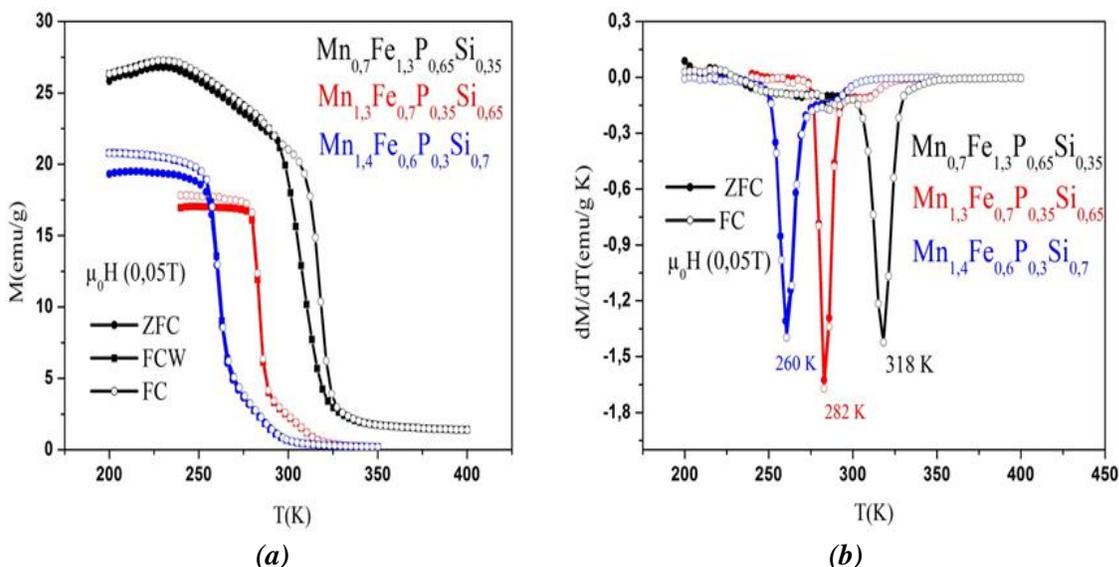


Figure IV.35: Courbes thermomagnétiques sous 0.05T (a) et leurs dérivées en fonction de la température (b).

La comparaison entre compositions riches en manganèse et silicium d'un côté et riches en fer et phosphore de l'autre côté, met en relief plusieurs points intéressants. En fait l'augmentation de la température de Curie pourrait être attribuée à l'absence de silicium en position (1b) et une proportion moindre en (2c), ce qui peut avoir comme effet de réduire les 3 distances interatomiques X (2c)-TET dans le même plan, formant un triangle via les sommets des 3 pyramides du tétraédraèdre (2c). Cela conduirait à raccourcir les distances intermétalliques au voisinage du site (2c), au renforçant le caractère négatif de certains des couplages magnétiques $M_{\text{TET}}-M_{\text{PYR}}$ et (ou) $M_{\text{TET}}-M_{\text{TET}}$. Mais ceci est plus particulièrement marqué si le Mn occupe totalement les sites PYR et aussi notablement les sites TET. Les interactions dominantes et négatives sont le fait du Mn, au contraire les couples Fe-Fe en nombre majoritaire conduisent à des moments élevés et donc des températures d'ordre renforcées. Pour les deux composés riches en manganèse, la transition ferro-paramagnétique de la phase principale est épaulée d'une deuxième transition ferromagnétique vers 300 K clairement visible sur les courbes **Figure IV.35a**, ce qui est confirmé par DRX avec la présence d'une phase MnFe_4Si_3 (isotype de Mn_5Si_3) [**DAG, 02**]. Par contre, c'est $\text{Mn}_2\text{Fe}_3\text{Si}_3$ qui est détecté dans $\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{1.3}\text{P}_{0.65}\text{Si}_{0.35}$ avec trois transitions magnétiques $T_{N1} \approx 70$ K: AF1 \rightarrow AF2, $T_{N2} \approx 175$ K: AF1 \rightarrow F, $T_C \approx 275$ K: F \rightarrow P. Pour cette dernière composition riche en Fe et en P, on observe à T_C la présence d'une hystérèse de l'ordre de 10 K, ce qui n'est pas le cas pour les deux autres compositions riches en Mn et en Si.

Les tracés d'Arrott, (variation isotherme M^2 en fonction de H/M , proche de T_C) de la **Figure IV.36**, révèlent ici trois aspects magnétiques différents et typiques pour les ferromagnétiques qu'il n'est pas évident de mettre en évidence sur les courbes thermomagnétiques. La présence du point d'inflexion sur les tracés de $Mn_{1,3}Fe_{0,7}P_{0,35}Si_{0,65}$ et $Mn_{0,7}Fe_{1,3}P_{0,65}Si_{0,35}$, traduit la présence d'une transition métamagnétique qui ne paraît pas avec le régime quasi-linéaire vu pour $Mn_{1,4}Fe_{0,6}P_{0,3}Si_{0,7}$. La transition correspondant aux premiers cas est de type 1^{er} ordre avec une variation importante de l'aimantation.

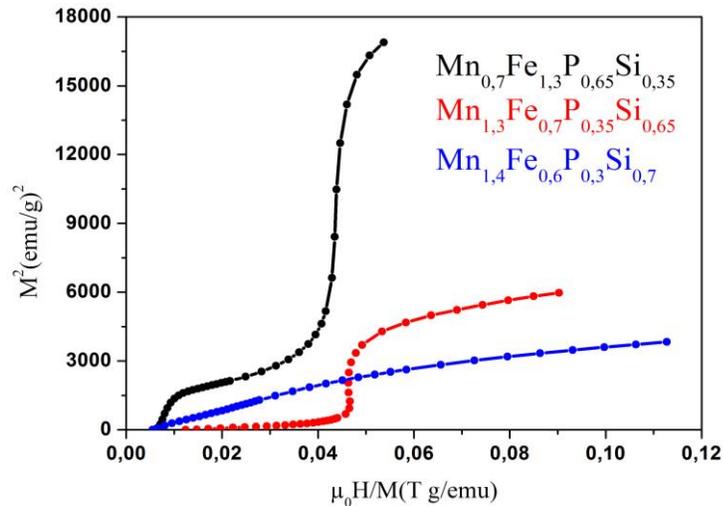


Figure IV.36: Tracés d'Arrott proches de la température de transition, déterminés à partir des isothermes mesurées en champ croissant.

Les propriétés magnétiques obtenues sur $Mn_{0,7}Fe_{1,3}P_{0,65}Si_{0,35}$ ($T_C = 318$ K, $\Delta T_{hy} \approx 10$ K) sont comparables aux valeurs déduites pour la composition voisine $Mn_{0,65}Fe_{1,3}P_{2/3}Si_{1/3}$ ($T_C = 326$ K, $\Delta T_{hy} \approx 11$ K) [OU, 13]. Avec les compositions plus riches en Mn et Si, il n'y a plus d'effet d'hystérèse thermique, confirmant donc une totale réversibilité ce qui est très souhaitable pour des applications à la réfrigération magnétique, et qui revient à dire que les couplages F et AF sont plus équilibrés. En fait, lorsque le taux de substitution de Fe à Mn est peu élevé (par exemple $Mn_xFe_{2-x}P$), les arrangements AF deviennent prépondérants. Par ailleurs le couple (Mn, Si) de son côté, entraîne la formation d'interactions d'échange négatives et de faibles moments sur Mn comme avec Mn_5Si_3 (AF), Mn_3Si (AF), Mn_2Si (AF). Contrairement à cela, le couple (Fe, Si) renforce les interactions d'échange positives comme par exemple avec Fe_5Si_3 (F), Fe_2Si (F) et des moments plus importants sur Fe. C'est ce qui ressort ici des courbes d'aimantation $M(H)$ réalisées à basse température sur les 3 premières de nos compositions (**Figure IV.37**).

Les écarts d'aimantation à saturation sont très notables entre les différentes compositions. Les valeurs déterminées par extrapolation réduite à $H \rightarrow 0$ T sont $4.17 \mu_B/fu$, $2.90 \mu_B/fu$ et $2.25 \mu_B/fu$ respectivement, pour $Mn_{0,7}Fe_{1,3}P_{0,65}Si_{0,35}$, $Mn_{1,3}Fe_{0,7}P_{0,35}Si_{0,65}$ et $Mn_{1,4}Fe_{0,6}P_{0,3}Si_{0,7}$. Il apparaît donc que le schéma d'occupation des sites cristallographiques TET et PYR joue un rôle critique quant à l'amplitude de la polarisation magnétique portée par les différents atomes, en particulier dans le cas présent des matériaux $MM'X$ hexagonaux. Ainsi, le mode de distribution métallique gouverne à la fois la nature et l'amplitude des forces d'échange ainsi que le degré de polarisation magnétique locale.

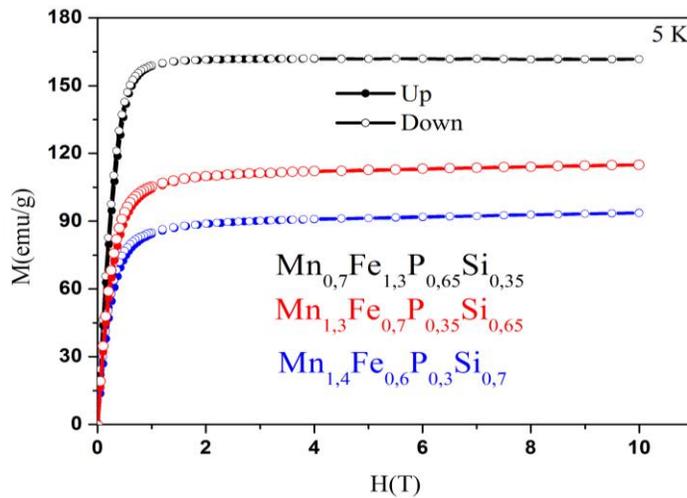


Figure IV.37: Courbes de 1^{ère} aimantation $M(H)$ à 5 K pour les 3 premières compositions de l'étude.

Les résultats qui suivent correspondent à la composition équi-atomique $\text{MnFeP}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ *. Les températures de transition en modes FCW puis FC/ZFC sont ici respectivement de 364 et 382 K pour $\text{MnFeP}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ * (**Figure IV.38**) contre 347 et 365 K pour $\text{MnFeP}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ étudié dans **lapartie IV-3**. On observe strictement le même écart relatif de température entre les deux modes de mesures. A noter que pour les valeurs de ces températures le présent échantillon contient 4% d'impureté MnFe_2Si contre 9% de $\text{Mn}_2\text{Fe}_3\text{Si}_3$ pour le précédent, entraînant de légères différences dans l'occupation des sites 3f et 3g d'un côté et 1b et 2c de l'autre côté. Ceci démontre l'importance de la formule effective et de la répartition atomique délivrée après une procédure d'élaboration donnée.

De même, pour l'aimantation réduite à saturation, on mesure une légère différence : 150 uem/g ($3.77 \mu_B/\text{fu}$)(**Figure IV.39**) avec $\text{MnFeP}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ * contre 157 uem/g ($3.95 \mu_B/\text{fu}$) avec $\text{MnFeP}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$. Il est difficile de se prononcer sur l'effet (notable) de la composition et des rapports Mn/Fe et P/Si faute d'en avoir une mesure effective très précise.

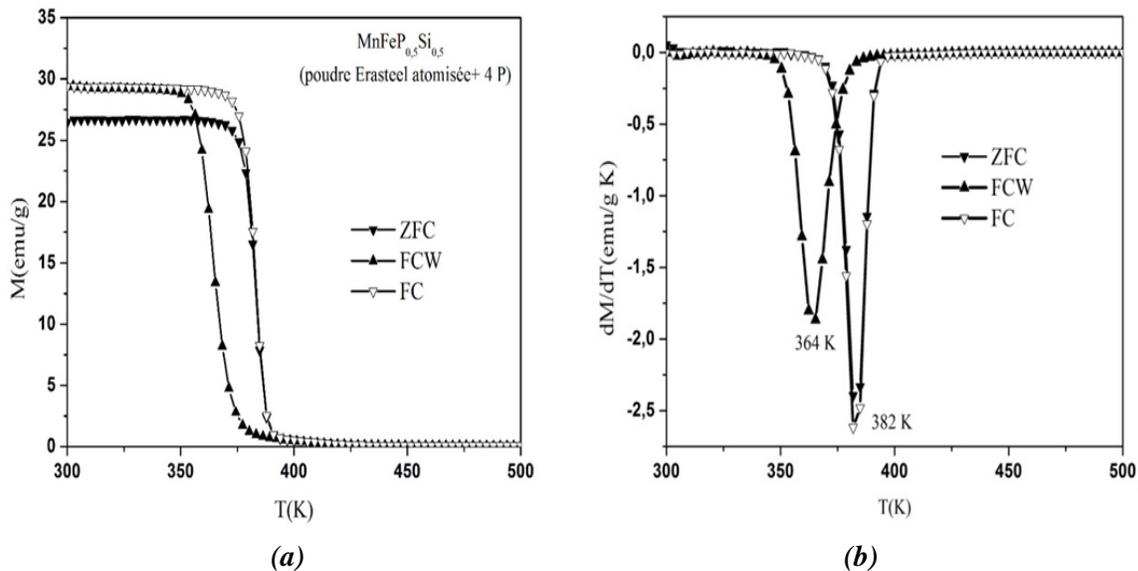


Figure IV.38:(a) Courbes d'aimantation sous 0.05 T pour $\text{MnFeP}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ * sous différentes conditions, (b) Dérivées des courbes d'aimantation en fonction de la température.

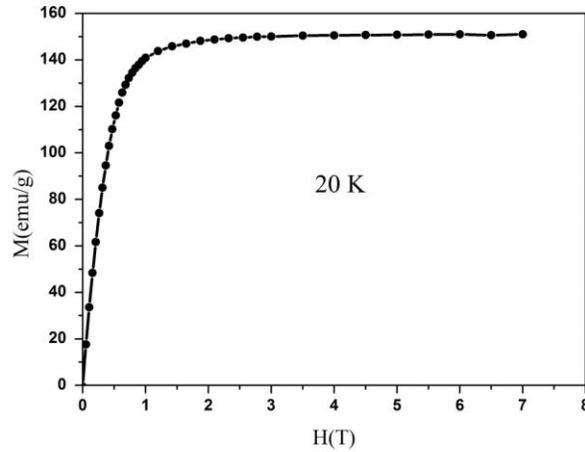


Figure IV.39: Courbe d'aimantation à saturation en fonction du champ pour $MnFeP_{0.5}Si_{0.5}^*$

IV-3.3. Étude des propriétés magnétocaloriques

Des mesures d'aimantation isotherme ont été faites autour de la température de Curie en fonction du champ appliqué - croissant puis décroissant - après stabilisation de la température initiale (**Figure VI.40**). L'aimantation $M(T)$ diminue rapidement à la transition, ce qui fait que la mesure des isothermes doit se faire avec prudence. Pour ce faire les données ont été collectées avec des pas variables de champ, de $\delta H = 0,05$ T entre 0 et 1 T, de 0.2 T entre 1.2 et 3 T et 0.5 T de 3.5 à 7 T, et une variation de température δT de 5 K loin de la transition et de 3 K à proximité.

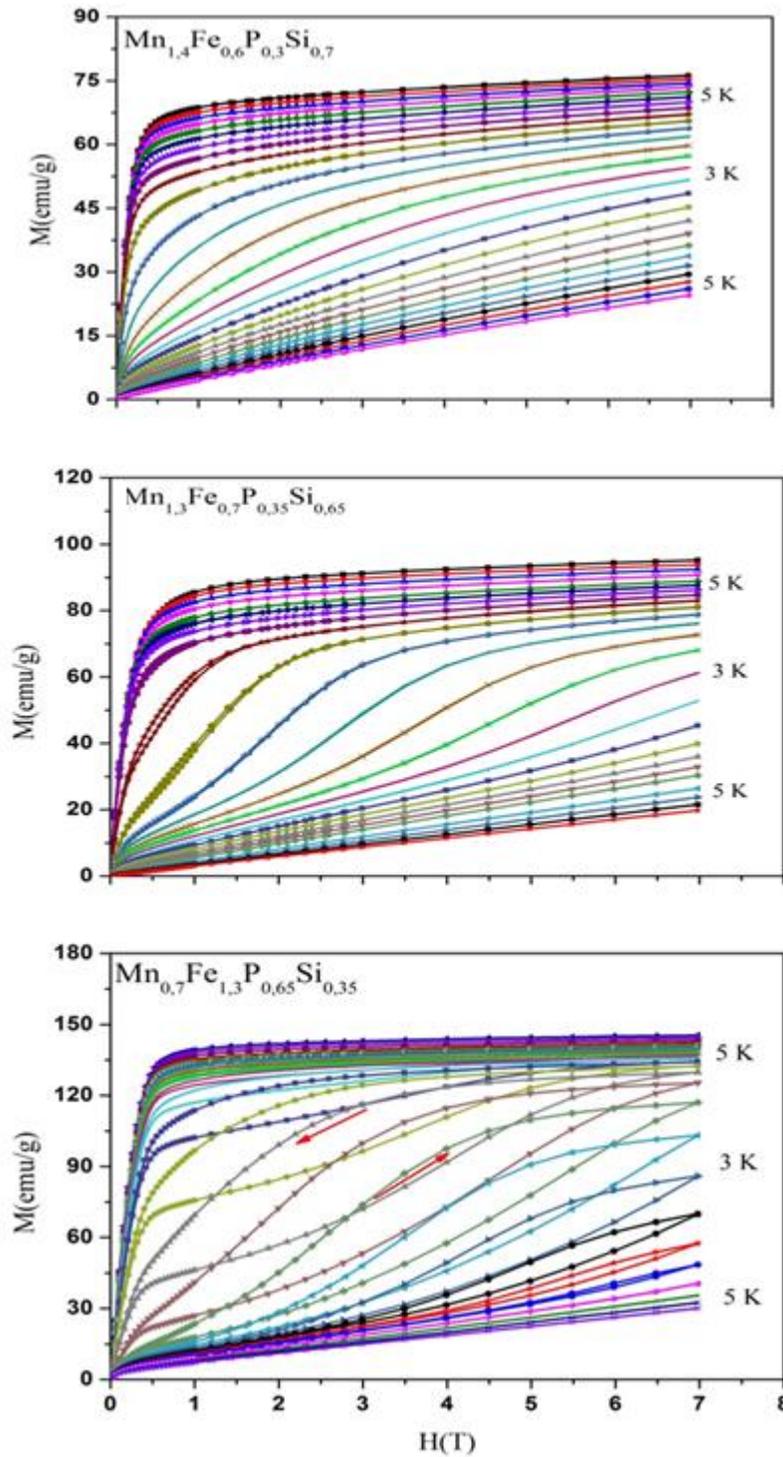


Figure IV.40: Aimantation isotherme mesurée en fonction du champ appliqué - croissant puis décroissant pour (a) $Mn_{1.4}Fe_{0.6}P_{0.3}Si_{0.7}$, (b) $Mn_{1.3}Fe_{0.7}P_{0.35}Si_{0.65}$ et (c) $Mn_{0.7}Fe_{1.3}P_{0.65}Si_{0.35}$.

Comme on pouvait s'y attendre, ces trois matériaux ne présentent pas les mêmes réponses. Pour $Mn_{1.4}Fe_{0.6}P_{0.3}Si_{0.7}$, **Figure VI.40a**, on retrouve l'allure générale des matériaux présentant des caractéristiques ferromagnétiques simples. L'aimantation spontanée décroît régulièrement et continuellement en fonction de la température, on passant progressivement de l'état ferro- à l'état paramagnétique sans état intermédiaire. Pour les deux autres compositions, **Figure VI.40b et c**, le comportement à la transition s'avère

plus complexe, avec un passage très progressif du ferro- à l'antiferromagnétisme avec un large domaine intermédiaire métamagnétique. Un comportement similaire est observé même pour des températures plus éloignées de T_C . En d'autres termes, à mesure qu'on se rapproche de la température critique, les courbes d'aimantation mettent en évidence un fort comportement métamagnétique, qui doit résulter d'une très large compétition entre les interactions ferro- et antiferromagnétiques, un comportement déjà rencontré antérieurement avec le système référence de $MnFeP_{1-x}As_x$ [KRU, 74] [BAC, 94][BRU, 05] [OU, 12].

Les courbes en champ croissant et décroissant sont superposées pour $Mn_{1.3}Fe_{0.7}P_{0.35}Si_{0.65}$, par contre un cycle d'hystérésis magnétique important apparaît notamment avec la composition $Mn_{0.7}Fe_{1.3}P_{0.65}Si_{0.35}$. La largeur de ce cycle augmente lorsque la température croît, jusqu'à ce qu'elle ait atteint sa largeur maximum à 320 K. On note sur la branche de montée en champ une déformation, non perceptible lors de la descente (irréversibilité totale d'aimantation et du champ critique H_C). Il semble donc que $Mn_{0.7}Fe_{1.3}P_{0.65}Si_{0.35}$ présenterait une anisotropie magnétique plus importante, se manifestant essentiellement sur la valeur du champ critique. Par exemple, à 320 K, H_C auquel on induit la composante ferromagnétique est ~ 3.5 T, et en champ décroissant, la valeur n'est plus que ~ 1.7 T.

Il est intéressant de noter que les deux composés possédant une transition métamagnétique des moins marquée, variant en champ à température donnée, sont ceux qui révèlent une transition magnétique des plus marquée vis-à-vis de la température sous champ faible de 0.05 T. Il est vrai que le micromagnétisme où préside la redistribution des domaines et la réorientation des configurations voire via un processus « métamagnétique » sont des phénomènes accompagnant ou déterminés par différents facteurs cristallographiques et magnétiques, mais les échelles de leurs forces en fonction du champ et de la température se révèlent être différentes. Cependant, l'effet magnéto-élastique associé aux phospho-siliciures hexagonaux est une propriété intrinsèque liée à la présence d'une transition de 1^{er} ordre, ce qui permet a priori d'expliquer l'amplification de l'effet magnétocalorique observé, comparaison faite avec les composés orthorhombiques étudiés au **Chapitre III**.

Des isothermes mesurés en champ croissant et décroissant de la **Figure IV.40** on extrait la variation d'entropie magnétique en fonction de la température comme reporté ci-dessous **Figure IV.41**. (Pour $MnFeP_{0.5}Si_{0.5}^*$, les isothermes sont identiques à ceux reportés à la **Figure IV.29**).

D'après ce qui avait été déduit des mesures thermomagnétiques, $Mn_{1.4}Fe_{0.6}P_{0.3}Si_{0.7}$, $Mn_{1.3}Fe_{0.7}P_{0.35}Si_{0.65}$ (absence d'hystérésis thermique et magnétique) et $Mn_{0.7}Fe_{1.3}P_{0.65}Si_{0.35}$ (continuité d'aimantation à la transition) ne présentent pas une transition de 1^{er} ordre idéale à T_C . C'est pourquoi on applique la Relation de Maxwell dans le calcul de la variation d'entropie magnétique. Cependant une caractéristique à remarquer quant à la forme des courbes ΔS_m est leur asymétrie par rapport à la température de transition. Il y a variation plus rapide des courbes en dessous de la transition, notamment pour $Mn_{1.4}Fe_{0.6}P_{0.3}Si_{0.7}$ et surtout $Mn_{1.3}Fe_{0.7}P_{0.35}Si_{0.65}$. Les profils apparaissent peut être plus symétriques avec $Mn_{0.7}Fe_{1.3}P_{0.65}Si_{0.35}$ et $MnFeP_{0.5}Si_{0.5}^*$. De plus pour les trois compositions non-équiatomiques, l'effet du champ magnétique est manifeste quant au centrage des profils successifs, contrairement au dernier composé. Des comportements similaires ont été rencontrés pour certains composés intermétalliques tels que $DyCo_2$ [GIG, 98], $LaFe_{13-x}Si_x$ [ROS, 10], $La_{0.9}Er_{0.1}Fe_{11.44}Si_{1.56}$ [BAL, 07]. Il est possible que l'application de la Relation de Maxwell ne soit pas parfaitement valide ici, eu égard à l'ordre de la transition et à de possibles effets de corrélation magnétique à courte distance liés pour une part à la distribution des éléments sur les différents sites cristallographiques.

Par contre, l'amplification de l'effet magnétocalorique est une conséquence de l'augmentation des rapports Fe/Mn et(ou) P/Si, comme témoin d'une plus grande instabilité du magnétisme du fer et le possible

corolaire d'entraîner un comportement métamagnétique. Ainsi l'amplitude (relative) de $-\Delta S_m^{\max}$ est respectivement de 4.63, 11 et 18.4 J/kg K pour $Mn_{1.4}Fe_{0.6}P_{0.3}Si_{0.7}$, $Mn_{1.3}Fe_{0.7}P_{0.35}Si_{0.65}$ et $Mn_{0.7}Fe_{1.3}P_{0.65}Si_{0.35}$ et une variation $\Delta H = 2$ T, puis de 8.3, 15.5 et 38 J/kg K pour une variation $\Delta H = 5$ T (**Figure IV.41**). Ces résultats sont cohérents avec les travaux de l'équipe de l'université de Delft [DUN, 11a][DUN, 11b]. Les valeurs de $-\Delta S_m^{\max}$ sont encore bien plus amples pour les composés $MnFeP_{0.5}Si_{0.5}$ et son homologue $MnFeP_{0.5}Si_{0.5}^*$ avec les valeurs respectives de 15.5 et 35 J/kg K pour le premier (**Chapitre IV-2**) et 24 et 58 J/kg K pour le second, pour les variations de champ [0-2 T] et [0-5 T]. Pour ces performances, il est à retenir que la teneur en Fe (P) est un paramètre décisif. De même, l'importance de l'effet magnéto-élastique associé à la transition est à retenir tout comme le degré d'ordre local lié à la répartition des éléments sur les sites les plus appropriés.

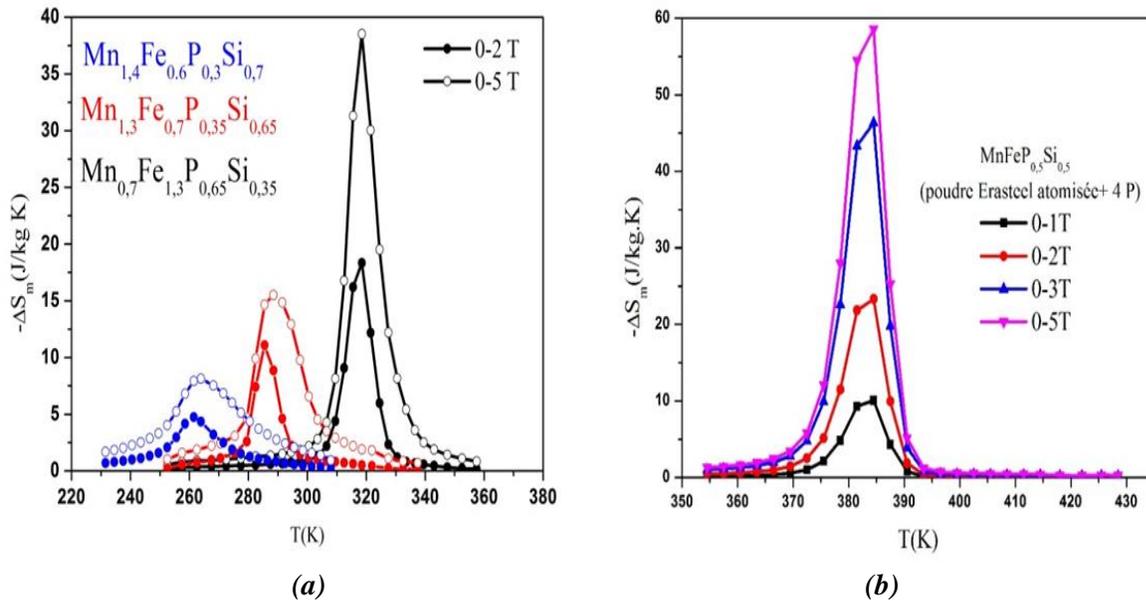


Figure IV.41: Variation de l'entropie magnétique (a) selon les variations de champ 0–2 T et 0–5 T pour les composés $Mn_{1.4}Fe_{0.6}P_{0.3}Si_{0.7}$ et $Mn_{1.3}Fe_{0.7}P_{0.35}Si_{0.65}$, et (b) pour le composé équiatomique $MnFeP_{0.5}Si_{0.5}^*$ selon les variations de champ 0–1, 0–2, 0–3 et 0–5 T. Noter le changement d'échelle en ordonnée entre (a) et (b)..

L'ordre de grandeur des contributions entropiques peut être valablement appréhendé par mesure de la chaleur spécifique, ce qui fait l'objet du développement présenté ci-dessous.

La dépendance thermique de la chaleur spécifique en champ nul des composés $Mn_{1.3}Fe_{0.7}P_{0.35}Si_{0.65}$ et $Mn_{0.7}Fe_{1.3}P_{0.65}Si_{0.35}$ a été mesurée entre 5 et 350 K (par pas de 20 K, et de 3 K à proximité de transition) **Figure IV.42**. Près de la transition, la C_p totale prend les valeurs de 4 295 μ J/K à 282 K et 5 697 μ J/K à 317 K, respectives pour $Mn_{1.3}Fe_{0.7}P_{0.35}Si_{0.65}$ et $Mn_{0.7}Fe_{1.3}P_{0.65}Si_{0.35}$. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles obtenues par Dung [DUN, 12] sur les compositions voisines $Mn_{1.25}Fe_{0.7}P_{1-y}Si_y$.

Tout comme l'entropie, la chaleur spécifique C_p se décline en trois contributions: 1)- électronique, linéaire avec la température et plus lisible à très basse température, avec $C_{el} = \gamma T$ (γ constante de Sommerfeld), 2)- phononique, selon le modèle de Debye par $C_{Ph}(T) = 9 N k_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\frac{x_D}{\theta_D}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx$ avec θ_D température de Debye, N nombre d'atomes dans l'échantillon et $x_D = \theta_D/T$ et k_B constante de Boltzmann, 3) - magnétique C_m , dont l'amplitude dépend des corrélations magnétiques en jeu.

Afin de soustraire l'impact de C_{el} et C_{ph} , on a réalisé des mesures de C_p sur un pnicture non magnétique Co_2P élaboré à dessein par DES (courbe verte, **Figure IV.42a**), en posant l'hypothèse que l'approximation soit acceptable. En effet les composés testés ici sont hexagonaux (H3) et la référence Co_2P est orthorhombique (O4). En toute rigueur cela ne serait pas tout à fait correct de procéder ainsi, mais comme H3 et O4 sont des structures polytypes comprenant strictement les mêmes groupements formulaires autour de M et M' et les mêmes canaux de non-métal, l'approximation proposée apparaît ainsi acceptable.

La contribution magnétique est alors déterminée par la soustraction $C_p((Mn,Fe)(P,Si))-C_p(Co_2P)$, **Figure IV.42b**. Les résultats obtenus sont en très bon accord avec les mesures d'aimantation - **Figure IV.35**. La discontinuité de la chaleur spécifique à la transition possède des valeurs respectivement de $C_m(H=0) \sim 1713 \mu J/K$ à $T_C = 282 K$ et $3019 \mu J/K$ à $T_C = 318K$ pour $Mn_{1.3}Fe_{0.7}P_{0.35}Si_{0.65}$ et $Mn_{0.7}Fe_{1.3}P_{0.65}Si_{0.35}$. Si des "bosses" sont détectées sur la trace de C_m avant la transition, à 172 K et 288 K dans $Mn_{0.7}Fe_{1.3}P_{0.65}Si_{0.35}$, on peut raisonnablement les attribuer à la présence de l'impureté magnétique $Mn_2Fe_3Si_3$ avec les transitions T_{N2} (AF – F) et T_C (F – P).

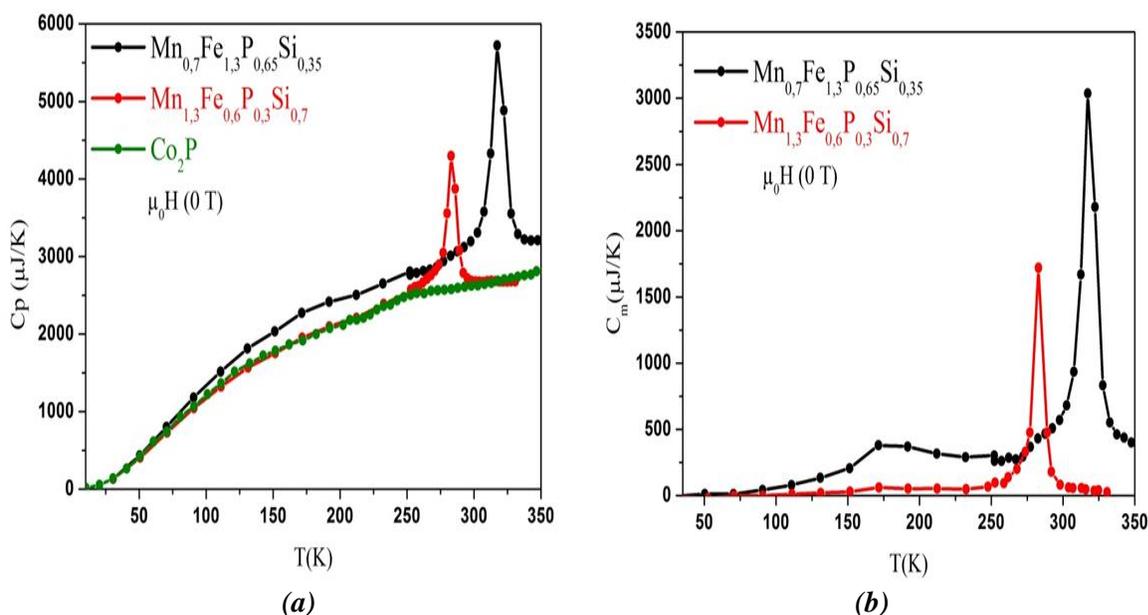


Figure IV.42: (a) Variation thermique de la capacité calorifique en champ nul de $Mn_{1.3}Fe_{0.7}P_{0.35}Si_{0.65}$ et de $Mn_{0.7}Fe_{1.3}P_{0.65}Si_{0.35}$. La courbe du composé non magnétique Co_2P est présentée comme référence en vert. (b) Contribution magnétique déduite de la mesure de C_p par soustraction du signal mesuré sur Co_2P et attribué aux contributions phononique et électronique.

La variation de température adiabatique ΔT_{ad} a été déterminée en combinant les mesures d'aimantation $M_B(T)$ et celles de chaleur spécifique C_p à champ nul (**Figure IV.43**) sur la base de la **relation I.13**. Les maxima de ΔT_{ad} respectivement 3.6 et 7.9 K pour $Mn_{1.3}Fe_{0.7}P_{0.35}Si_{0.65}$ et $Mn_{0.7}Fe_{1.3}P_{0.65}Si_{0.35}$ sous $\Delta H = 2 T$ sont excellents, et confirment le potentiel qu'offre ce type de composés en termes de réfrigération magnétique au voisinage de l'ambiante. Cependant, la largeur des courbes $\Delta S_m(T)$ et $\Delta T_{ad}(T)$ en fonction de la température reste assez limitée pour une application large « gap ».

Les valeurs obtenues pour la puissance de réfrigération magnétique (RCP) sont intéressantes et comparables à celle de Gd, soit 210 J/kg pour $\Delta H = 2 T$ [ROS, 10], notamment pour la composition la plus riche en Fe-P, soit $Mn_{0.7}Fe_{1.3}P_{0.65}Si_{0.35}$ avec 220 J/kg pour $\Delta H = 2 T$ (**Tableau IV.12**).

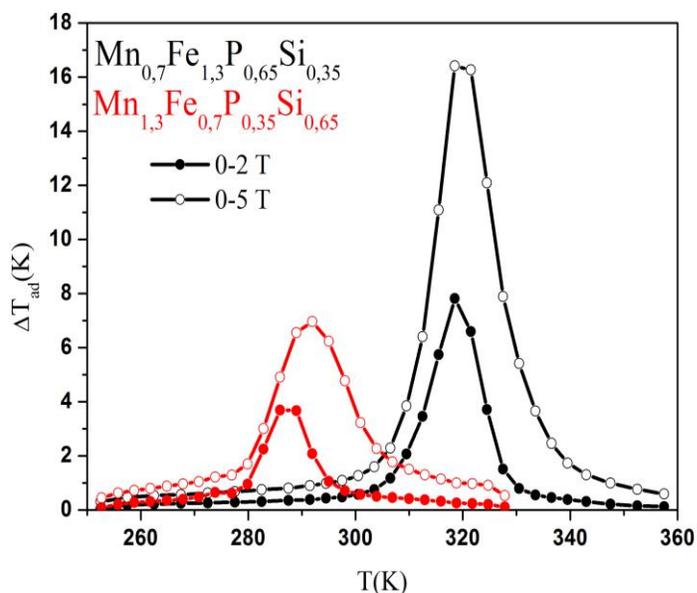


Figure IV.43: Courbes de la variation de température adiabatique avec $\Delta H = 0-2$ et $0-5$ T pour $Mn_{1.3}Fe_{0.7}P_{0.35}Si_{0.65}$ et $Mn_{0.7}Fe_{1.3}P_{0.65}Si_{0.35}$

Echantillons	Type de transition	T_C (K)	M_S (μ_B)	ΔT_{hy} (K)	ΔS_m^{max} (J/kg K) 2 T / 5 T	ΔT_{ad} (K) 2 T / 5 T	RCP (J/kg) 2 T / 5 T
$Mn_{1.4}Fe_{0.6}P_{0.3}Si_{0.7}$	F→P 1-2 ^{ème} ordre	260	4.17	0	-4.63 / -8.3	-	93 / 250
$Mn_{1.3}Fe_{0.7}P_{0.35}Si_{0.65}$	MET 1 ^{er} ordre	282	2.87	0	-11 / -15.5	3.6 / 6.8	110 / 280
$Mn_{0.7}Fe_{1.3}P_{0.65}Si_{0.35}$	MET 1 ^{er} ordre	318	2.25	10	-18.4 / -38	7.8 / 16.4	220 / 580
$MnFeP_{0.5}Si_{0.5}$	MET 1 ^{er} ordre	365	3.95	18	-15 / -30	7.6 / 20	225 / 455
$MnFeP_{0.5}Si_{0.5}^*$	MET 1 ^{er} ordre	382	3.77	18	-24 / -58	-	264 / 638

Tableau IV.12: Récapitulatif des paramètres magnétiques et magnétocaloriques de tous les composés étudiés dans ce **Chapitre IV-3** et du composé $MnFeP_{0.5}Si_{0.5}$ du **Chapitre IV-2**.

Comme nous l'avons signalé auparavant, de grandes difficultés ont été rencontrées au cours des mesures de chaleur spécifique sous champ magnétique. Avec l'application du champ magnétique et au moment de la transition, l'échantillon fortement ferromagnétique se décolle du saphir. Cet arrachement très fréquent s'est produit malgré les efforts déployés pour trouver de bonnes conditions expérimentales: forme, masse moindre pour réduire la force, quantité de graisse et processus de mesure (Up ou Down), vitesse d'application du champ magnétique.... Ceci a limité notre savoir-faire et la connaissance des performances magnétocaloriques par méthodes calorimétriques, ainsi que la comparaison des résultats obtenus par la méthode indirecte à partir des courbes d'aimantation ou (et) par la méthode directe calorimétrique.

Des mesures ont néanmoins été réalisées sous champ magnétique avec les échantillons $Mn_{1.3}Fe_{0.7}P_{0.35}Si_{0.65}$ et $Mn_{0.7}Fe_{1.3}P_{0.65}Si_{0.35}$ (**Figure IV.44**). Encore une fois les mesures apparaissent délicates, ici

au niveau des transferts thermiques depuis l'échantillon vers le support (et les thermomètres) et réciproquement. Pour $Mn_{1,3}Fe_{0,7}P_{0,35}Si_{0,65}$ et pour la variation [0-2 T], ΔS_m^{\max} est décalé en température de -17 K et ΔT_{ad} n'est que de 0.8 K alors qu'il a été calculé de 3.6 K par mesures magnétiques. Pour le second échantillon $Mn_{0,7}Fe_{1,3}P_{0,65}Si_{0,35}$, si ΔS_m^{\max} n'est décalé que de -5 K, l'écart en ΔT_{ad} est devenu plus large encore soit 0.85 K contre 7.8 K par mesures magnétiques et pour la même variation de champ [0-2 T]. En mesurant sous des variations de champ plus élevées [0-5 T] contre [0-4 T] le problème en ΔT_{ad} persiste bien qu'il semble se réduire en relatif (plus grande quantité de chaleur à transférer). Il apparaît donc toujours très délicat de pouvoir estimer ΔT_{ad} par mesures directe sous champ magnétique.

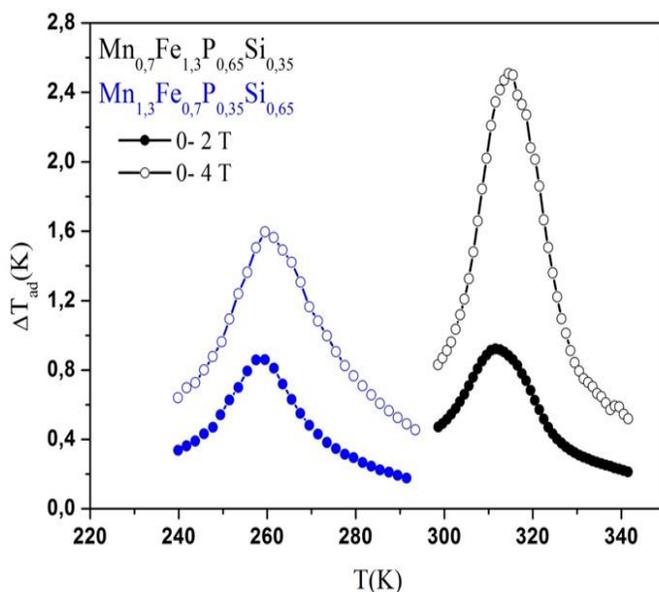


Figure IV.44: Dépendance de la variation de température adiabatique pour ΔH [2-4 T] déterminée par la méthode directe sur $Mn_{1,3}Fe_{0,7}P_{0,35}Si_{0,65}$ et $Mn_{0,7}Fe_{1,3}P_{0,65}Si_{0,35}$.

Quoiqu'il en soit le présent travail montre que la question magnétocalorique nécessite des attentions de chaque instant, à propos de la formule de nouveaux échantillons, à propos de leur fabrication que ce soit en laboratoire ou en prototype industriel, à propos de l'optimisation des formules par des traitements thermiques les plus appropriés, à propos finalement de la mesure des caractéristiques essentielles que sont ΔS_m et ΔT_{ad} soient les variations d'entropie magnétique et de température adiabatique lorsque l'échantillon est soumis à une variation de champ magnétique extérieur.

A la fin du **Chapitre IV**, on croit pouvoir estimer que des progrès ont été réalisés à propos de la série des pnictures hexagonaux de type Fe_2P quant à tous ces points critiques tels que formulations, méthodes de synthèse, traitements thermiques, mesures physiques et analyses des données... quand on regarde la **Figure IV.45** après trois étapes de travail doctoral. Pour ce type de composés, la maîtrise de la température de Curie à partir de la composition apparaît relativement aisée, en particulier en jouant sur les rapports Mn/Fe et P/Si, et des formulations finement ajustées avec d'autres éléments selon les enseignements du **Chapitre III**.

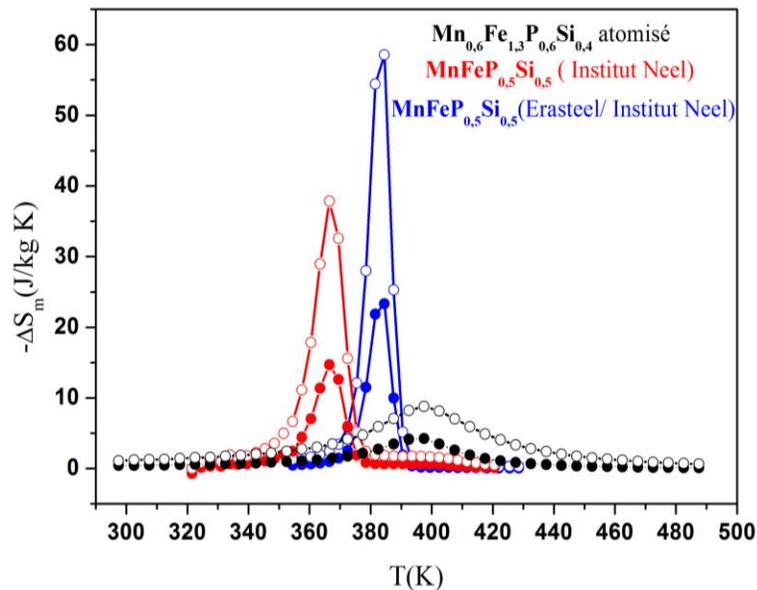


Figure IV.45: Variation de l'entropie magnétique pour les variations du champ 0–2 T et 0–5 T. En noir, poudre Erasteel atomisée + recuit 1100°C Institut Néel (**Chapitre IV-1**), en rouge, composition préparée à l'Institut Néel avec précurseur Fe_2P et additifs siliciures (**Chapitre IV-2**) et en bleu, poudre Erasteel atomisée + additifs Institut Néel (métaux, siliciures et phosphures) (**Chapitre IV-3**).

Conclusion : Dans le cas des pnictures $MM'X$ hexagonaux (P-62m) de type Fe_2P potentiellement pourvus de hautes performances magnétocaloriques, l'effort a porté tout d'abord sur la question des précurseurs, le mode d'élaboration et de traitements thermiques permettant de révéler des propriétés potentiellement exploitables de composition de base $(Mn_{1-x}Fe_x)_2P_{1-x}Si_x$.

Les analyses initiales montrent qu'il est délicat de procéder avec la mise en œuvre d'un précurseur Fe-P non stœchiométrique par technique potentiellement industrialisable de l'atomisation par voie gazeuse, le matériau reçu nécessitant des traitements thermiques pour délivrer un matériau idéalement monophasé et exempt d'impuretés (siliciures essentiellement), faute d'une certaine incompatibilité entre P et Si. Les traitements de recuit les plus efficaces se situent dans une gamme de température assez étroite, entre 1050 et 1120°C, préférentiellement vers 1100°C. Les propriétés magnétocaloriques bénéficient notablement de ces traitements puisque ΔS_m passe de 0.2 à ~ 4 J/kg.K entre le brut d'atomisation et le post-recuit.

On ne peut cependant dire que le matériau hexagonal est strictement monophasé, ayant possiblement une partie P-riche et une partie Si-riche. Des essais laboratoires ont démontrés alors que partant de précurseurs purs comme Fe_2P et des siliciures synthétisés à la demande, il était possible de fabriquer facilement par fusion dite Haute Fréquence (HF) un phospho-siliciure mixte $MnFeP_{0.5}Si_{0.5}$ quasiment monophasé (diffraction X et mesures magnétiques), présentant une forte aimantation à saturation et une transition des plus brutales. La dilatométrie X effectuée en fonction de la température a mis en évidence un très net et fort effet magnéto-élastique à la transition sans impact notable au plan magnéto-volumique comme pour $MnFeP_{1-x}As_x$. De tous ces effets favorables viennent des performances EMC déjà qualifiables de géantes avec $\Delta S_m > 15$ J/kg.K et $\Delta T_{ad} > 2.5$ K.

Dans un troisième effort, nous avons étendu ce mode de préparation/recuit en partant de précurseurs/additifs sélectionnés et traités par FHF, à d'autres compositions soit Fe et P riches, soit Mn et Si

riches et encore de formule équi-atomique notée $\text{MnFeP}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ * car partant du précurseur Erasteel atomisé. Les synthèses ont abouties à des composés essentiellement monophasés en termes de structure hexagonale, mais pouvant encore comporter une part minoritaire d'impuretés Si riches.

Les nombreuses caractérisations magnétiques et calorimétriques ont permis de démontrer une grande versatilité de performances en particulier en ajustant les couples Fe-P et Mn-Si pour la formule visée.

La température de Curie et l'aimantation à saturation sont parmi ces paramètres ajustables. En termes d'EMC, les performances atteintes sont plus qu'honorables avec $\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{1.3}\text{P}_{0.65}\text{Si}_{0.35}$, $T_C = 318 \text{ K}$, $\Delta S_m > 18.4 \text{ J/kg.K}$ et $\Delta T_{ad} > 7.8 \text{ K}$ [0-2 T] et un RCP de 220 J/kg et pour $\text{MnFeP}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ * $\Delta S_m \sim 23 \text{ J/kg.K}$.

Des méthodes de préparation pouvant être développées à l'échelle industrielle devrait pouvoir être mise en œuvre à partir de précurseurs portant le phosphore, soit le Fe-P initial (préalablement modifié), soit le matériau Erasteel atomisé.

Références :

[ASM, 14]: ASM Alloy phase diagram database

[BAC, 90]: M. Bacmann, D. Fruchart, B. Chenevier, R. Fruchart, J.A. Puertolas and C. Rillo, (1990) Magnetic phase diagram of the $(\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x)_2\text{P}$ system, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 83, 313-314.

[BAC, 94]: M. Bacmann, J.L. Soubeyroux, R. Barrett, D. Fruchart, R. Zach, S. Niziol and R. Fruchart, 1994, Magnetoelastic transition and antiferro-ferromagnetic ordering in the system $\text{MnFe}(\text{P}_{1-y}\text{As}_y)$, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 134-59-67.

[BAL, 07]: M. Balli, D. Fruchart, D. Gignoux, M. Rosca, S. Miraglia, (2007), Magnetic and magnetocaloric properties of $\text{La}_{1-x}\text{Er}_x\text{Fe}_{11.44}\text{Si}_{1.56}$ compounds, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 313, 43–46.

[BEL, 69]: D. Bellavance, M. Vlasse, B. Morris and A. Wold, 1969, Preparation and Properties of Iron Monophosphide, Journal of solid state Chemistry, 1, 82-87.

[BRÚ, 05]: E. Brück, M. Ilyn, A.M. Tishin, O. Tegus, 2005, Magnetocaloric effects in $\text{MnFeP}_{1-x}\text{As}_x$ -based compounds, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 290–291 8–13.

[BUS, 02]: K.H.J. Buschow, F.R. de Boer, O. Tegus, E. Brück, L. Zhang and W. Dagula, Magnetic-phase transitions and magnetocaloric effects, Phys. B Condens. Matter. 319 (2002) 174–192. doi:10.1016/S0921-4526(02)01119-5.

[CHA, 83]: P. Chaudouet, (1983), Stabilité structural et évolution du magnétisme dans les phosphures et l'arseniure

[CHA, 83]: P. Chaudouet, (1983), Stabilité structurale et évolution du magnétisme dans les phosphures et arseniures de métaux de transition $\text{T}_3\text{P-T}_3\text{As}$ et $\text{TT}'\text{P-TT}'\text{As}$, Thèse à l'Institut National Polytechnique de Grenoble.

[CHE, 87]: B. Chenevier, J. L. Soubeyroux, M. Bacmann, D. Fruchart, R. Fruchart, 1987, The high temperature orthorhombic, hexagonal phase transformation of FeMnP , Solid State Communications, Vol.64, No.1, pp.57-61.

[CHE, 90]: B. Chenevier, (1990), Etude des transitions de phase cristallines et magnétiques dans les systèmes $\text{Fe}_2\text{P-Mn}_2\text{P}$, MnRuAs , MnRhAs et FeRhP , Thèse d'état à Université de Grenoble.

[CHI, 60]: S. Chiba, 1960, Journal Physics, 15, 581.

[CHI, 97]: S. Chikazumi, C.D.G. Jr, Physics of Ferromagnetism, Second Edition, Clarendon Press | International Series of Monographs on Physics 94, 1997.

[DAG, 02]: S.Dagula, O.Tegus, E.Brück, J.C.P. Klaasse, F.R. de Boer and K.H.J. Buschow, 2002, Magnetic phase transition and magnetocaloric effect in $\text{Mn}_{5-x}\text{Fe}_x\text{Si}_3$, Journal of Alloys and Compounds 334, 249-252.

[DAG, 06]: W. Dagula, O. Tegus, X.W. Li, L. Song, E. Brück, D.T.C. Thanh, et al., Magnetic properties and magnetic-entropy change of $\text{MnFeP}_{0.5}\text{As}_{0.5-x}\text{Si}_x(x=0-0.3)$ compounds, J. Appl. Phys. 99 (2006) 08Q105. doi:10.1063/1.2158969.

[DUN, 12]: N.H. Dung, 2012, Moment formation and giant magnetocaloric effects in hexagonal Mn-Fe-P-

Si compounds, Thesis at University of Technology.

[DUN, 12a]: N.H. Dung, L. Zhang, Z.Q. Ou and E. Brück, Magnetoelastic coupling and magnetocaloric effect in hexagonal Mn–Fe–P–Si compounds, *Scr. Mater.* 67 (2012) 975–978. doi:10.1016/j.scriptamat.2012.08.036.

[DUN, 11a]: N. H. Dung, Z.Q. Ou, L. Caron, L. Zhang, D.T. Cam Thanh, G.A. de Wijs, R.A. de Groot, K.H.J. Buschow, E. Brück, 2011, Mixed Magnetism for Refrigeration and Energy Conversion, *Journal of Advanced Energy Materials*, 1, 1215

[DUN, 11b]: N. H. Dunga, L. Zhang, Z.Q. Ou, E. Brück, 2011, From first-order magneto-elastic to magneto-structural transition in (Mn,Fe)_{1.95}P_{0.50}Si_{0.50} compounds, *Journal Applied Physics*, 99, 092511.

[ERA, 10]: <http://www.erasteel.com/content/specialty-atomization-technologies>, 2010

[FRU, 05]: D. Fruchart, F. Allab, M. Balli, D. Gignoux, E.K. Hlil, A. Koumina, et al., On the magnetocaloric effect in d-metal pnictides, *Phys. Stat. Mech. Its Appl.* 358 (2005) 123–135. doi:10.1016/j.physa.2005.06.013.

[FRU, 14]: D. Fruchart, (28-01-2014), Rapport Confidentiel (cadre de l'ANR Magcool), Pratiques chimiques et risques en matière de phosphures métalliques.

[FUJ, 07]: S. Fujieda, A. Fujita, K. Fukamichi, 2007, Reduction of hysteresis loss in itinerant-electron metamagnetic transition by partial substitution of Pr for La in La(Fe_xSi_{1-x})₁₃, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 310(2), e1004-e1005.

[FUJ, 77]: H. Fujii, T. Hōkabe, T. Kamigaichi and T. Okamoto, 1977, Magnetic Properties of Fe₂P Single Crystal, 1977, *J. Phys. Soc. Jpn.* 43, pp 44-46.

[FUJ, 78]: H. Fujii, T. Hōkabe, H. Fujiwara and T. Okamoto, 1978, Magnetic Properties of Single Crystals of the System (Fe_{1-x}Ni_x)₂P, *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol.44. No. 1.P.96-100.

[GIG, 98]: A. Giguère, (1998), Transition de phase magnétique du premier ordre, Métamagnétisme et effet magnétocalorique dans des alliages intermétalliques choisis, Thèse à l'Université Du Québec à trois-rivières.

[GIG, 98]: A. Giguère, Transitions de phase magnétiques du premier ordre, métamagnétisme et effet magnétocalorique dans des alliages intermétalliques choisis, masters, Université du Québec à Trois-Rivières, 1998. <http://depot-e.uqtr.ca/3545/> (accessed July 7, 2015).

[GUI, 11]: F. Guillou, Différents matériaux à effet magnétocalorique : Aspects fondamentaux et applicatifs., Université de Caen, 2011.

[HÖG, 11]: V. Höglin, M. Hudl, M. Sahlberg, P. Nordblad, P. Beran and Y. Andersson, The crystal and magnetic structure of the magnetocaloric compound FeMnP_{0.5}Si_{0.5}, *J. Solid State Chem.* 184 (2011) 2434–2438. doi:10.1016/j.jssc.2011.06.019.

[HUD, 11]: M. Hudl, L. Häggström, E.-K. Delczeg-Czirjak, V. Höglin, M. Sahlberg, L. Vitos, et al., Strongly enhanced magnetic moments in ferromagnetic FeMnP_{0.5}Si_{0.5}, *Appl. Phys. Lett.* 99 (2011) 152502. doi:10.1063/1.3651272.

[KAT, 13]: K. Katagiri, K. Nakamura and H. Wada, Magnetocaloric properties and magnetic refrigerant capacity of MnFeP_{1-x}Si_x, *J. Alloys Compd.* 553 (2013) 286–290. doi:10.1016/j.jallcom.2012.11.127.

- [KHA, 11]** : Othmane Khatim, Contribution à la compréhension et à la maîtrise du procédé d'atomisation de métal liquide, 2011, Thèse à Université de Technologie de Belfort-Montbéliard.
- [KOU, 98]**: A. Koumina, M. Bacmann, D. Fruchart, J.-L. Soubeyroux, P. Wolfers, J. Tobola, et al., Crystallographic and magnetic properties of Fe_2P , *Ann. Chim. Sci. Matér.* 23 (1998) 177–180. doi:10.1016/S0151-9107(98)80050-0.
- [LUN, 78]**: L. Lundgren, G. Tarmohamed, O. Beckman, B. Carlsson and S. Rundqvist, 1978, First Order Magnetic Phase Transition in Fe_2P , *Physica Scripta*. Vol. 17, 39-48.
- [MAY, 15]** : C.Mayer, 2015 , Rapport dans le cadre de L'ANR Magcool
- [NAS, 06]**: F. C. Nascimento, A.O. dos Santos, A. de Campos, S. Gama, L. Pavie Cardoso, 2006, Structural and Magnetic Study of the MnAs Magnetocaloric Compound, *Materials Research*, Vol. 9, No. 1, 111-114, 2006.
- [KRU, 74]**: A. Krumbügel-Nylund, 1974, Étude structurale et magnétique des arséniophosphures MM' ($P_{1-y}As_y$) et des solutions solides entre arséniures des métaux de transition de la première série ($M, M' = Cr, Mn, Fe, Co, Ni$) - Thèse d'Etat, SC Phys. Paris XI-Orsay.
- [OU, 12]**: Z.Q. Ou, L. Caron, N.H. Dung, L. Zhang, E. Brück, (2012), Interstitial boron in MnFe(P,As) giant-magnetocaloric alloy, *Results in Physics* 110–113.
- [OU, 13]**: Zhiqiang.Ou, Magnetic structure and phase formation of magnetocaloric Mn-Fe-P-Si, Thesis at University of Technology.
- [PEC, 97a]**: V. K. Pecharsky, and K. A. Gschneidner Jr, 1997, Tunable magnetic regenerator alloys with a giant magnetocaloric effect for magnetic refrigeration from 20 to 290 K, *Physics Review Letters*, 70, 24.
- [PEC, 97b]**: V. K. Pecharsky, and K. A. Gschneidner Jr, 1997, Effect of alloying on the giant magnetocaloric effect of $Gd_5(Si_2Ge_2)$, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 167, L179-L184.
- [POR, 79]**: J.L. Porteseil, Quelques aspects nouveaux d'un vieux problème : l'aimantation d'un polycristal, *J. Phys.* 40 (1979) 921–922. doi:10.1051/jphys:01979004009092100.
- [ROG, 70]**: A. Roger, Etude cristallographique et magnétique des phosphures MP et M_2P de la série du fer et de leurs solutions solides /, Université de Paris, 1970.
- [ROS, 10]**: M. Rosca, 2010, Matériaux de type $LaFe_{13-x}Si_x$ à fort pouvoir magnétocalorique. Synthèse et optimisation de composés massifs et hypertextés. Caractérisations fondamentales, Thèse de l'Université de Grenoble.
- [THA, 06]**: D.T.C. Thanh, E. Brück, O. Tegus, J.C.P. Klaasse, T.J. Gortenmulder and K.H.J. Buschow, Magnetocaloric effect in MnFe(P,Si,Ge) compounds, *J. Appl. Phys.* 99 (2006) 08Q107. doi:10.1063/1.2170589.
- [THA, 07]**: D.T. Cam Thanh, E. Brück, O. Tegus, J.C.P. Klaasse and K.H.J. Buschow, Influence of Si and Ge on the magnetic phase transition and magnetocaloric properties of MnFe(P, Si, Ge), *J. Magn. Magn. Mater.* 310 (2007) e1012–e1014. doi:10.1016/j.jmmm.2006.11.194.
- [THA, 08]**: D.T.C. Thanh, E. Brück, N.T. Trung, J.C.P. Klaasse, K.H.J. Buschow, Z.Q. Ou, et al., Structure, magnetism, and magnetocaloric properties of $MnFeP_{1-x}Si_x$ compounds, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 07B318. doi:10.1063/1.2836958.

[TOM, 83]: S. Tomiyoshi, S. Funahashi and Y. Yamaguchi, Magnetic excitations in Mn₃Si, Phys. BC. 120 (1983) 143–146. doi:10.1016/0378-4363(83)90357-1

[WAL, 89]: Alfred Walz, 1989, Apparatus for producing superfine powder in spherical form, Brevet US4822267 A.

[YIB, 15]: H. Yibole, F. Guillou, Y.K. Huang, G.R. Blake, A.J.E. Lefering, N.H. Van dijik and E.brúk, 2015, First-order ferromagnetic transition in single-crystalline (Mn, Fe)₂(P, Si), Applied Physics Letters, 107, 162403.

[ZAC, 90]: R. Zach, M. Guillot, R. Fruchart, The influence of high magnetic fields on the first order magneto-elastic transition in MnFe(P_{1-y}As_y) systems, J. Magn. Magn. Mater. 89 (1990) 221–228.

[ZAC, 97]: R. Zach, M. Bacmann, D. Fruchart, P. Wolfers, R. Fruchart, M. Guillot, et al., Magneto-elastic properties of MnFeP1 – xAsx (0.15 ≤ x ≤ 0.66) and MnRhP1 – xAsx isostructural series of compounds, J. Alloys Compd. 262–263 (1997) 508–511.

DISCUSSION – CONCLUSION - PERSPECTIVES

Le présent mémoire est dédié à une classe de composés ternaires, formés de métaux de transition 3d et d'éléments p tels que P, As essentiellement, connus comme les pnictures métalliques de formule $MM'X$ ou M et M' sont les métaux et X les non-métaux. Sur le plan structural, ces composés dérivent du type NiAs qui est formé d'un empilement hexagonal compact d'As où tous les sites octaédriques sont occupés par le Ni. Cette structure mère est le pendant hc du cfc binaire de base, type NaCl, où les deux éléments sont en coordination octaédrique, contrairement au type NiAs où l'anion (non-métal) bien qu'entouré de six proches voisins métal, est centré dans un prisme droit triangulaire. La double conséquence de ce type de coordination est que: 1 - pour des raisons de répulsion électrostatique l'anion (non-métal) doit avoir un caractère ionique assez faible voir covalent (P, As, Sn, Sb..), 2- les octaèdres X6 autour du métal M partagent des faces communes (et non des arêtes comme pour NaCl), donc les distances M-M restent assez courtes, sinon la structure type NiAs devient instable comme par exemple pour MnP hexagonal type NiAs qui se transforme en MnP orthorhombique (SG Pnma) par transformation displacive. Cependant dans NiAs un second octaèdre M6 adjacent à celui occupé par X reste accessible et lorsque occupé par Ni (M') par exemple, (SG $P6_3/mmc$), les distances M-M courtes, sont d'assez peu supérieures à celles trouvées dans l'élément métal lui-même. Pour des raisons stériques, la structure hexagonale type Ni_2In peut voir un des atomes métalliques se décentrer de sa position et comme similaire au passage NiAs (H) – MnP (O), la transformation Ni_2In (H) - TiNiSi (O), ou Co_2P , prend place. Cette dernière structure type est celle des composés orthorhombiques (**O4**), premier sujet de notre étude avec le système **MnFeP-MnCoP** et tous ses dérivés en substituant par Ni, Cr, Si, Ge...les éléments appropriés (**voir Chapitre III**). La coordination en métal de l'atome X est comme pour le type Ni_2In celle du tétrakaidécaèdre (prisme triangulaire droit et trois voisins équatoriaux selon les faces rectangulaires du prisme) comme présenté au début de **Chapitre III**. En contrepoint, la coordination X des métaux M et M' résultant des déplacements et distorsions est le demi-octaèdre ou site pyramidal X5 à base carrée ainsi que le tétraèdre X4, 2 pyramides et 2 tétraèdres formant le long de canaux X, le rhomboèdre ou «brique» élémentaire également présentée au **Chapitre III** et permettant de décrire suivant la symétrie hexagonale (P-62m) la structure **polytype** notée (**H3**), qui est la structure de base des systèmes hexagonaux **MnFeP_{1-x}Si_x** (**voir Chapitre IV**). Rappelons qu'existe le 3^{ème} mode structural **polytype** noté (**T2**) non-étudié ici comme expliqué et justifié au **Chapitre III**. Notons aussi que parmi les multiples dérivés du type Ni_2In , se trouve être la structure hexagonale ($P6_3/mcm$) type Mn_5Si_3 (que nous retrouvons en « équilibre » au cours de la synthèse des phases **MnFeP_{1-x}Si_x**(**Chapitre IV**).

Ce rappel des filiations structurales permet de souligner les **caractéristiques cristallographiques** majeures des deux familles polytypes de pnictures et apparentées au cœur de la présente étude, telles:

1. une forte densité de métaux de transition M et M' pour la formule $MM'X$
2. le caractère ionique peu prononcé de l'élément X avec P, As, Si, Ge... d'où une liaison M(M')-X prenant un caractère plus covalent-métallique
3. des deux points précédents vient que les distances courtes entre éléments métalliques sont de peu supérieures à celles rencontrées dans les éléments purs
4. M, M', les métaux de la première série de transition (3d), ici impliqués sont tous des éléments magnétiques, de type magnétisme de bande, complexe en terme de remplissage (faible ≠ fort)
5. basse symétrie cristallographique aux sites M et M' et coordinations d'échange non-simples.
6. des points précédents résultent des configurations magnétiques sont complexes, difficilement prévisibles car hautement métastables et par ailleurs liées aux instabilités structurales.

C'est pourquoi depuis plusieurs décennies un grand intérêt s'est porté vers les aspects fondamentaux du magnétisme complexe des pnictures (et apparentés) de type $MM'X$ –Orthorhombique O4, Hexagonaux H3 et Quadratiques T2), en parallèle avec leur caractérisation structurales, en France (Grenoble), Suède (Uppsala),

Japon (Hiroshima, Okayama) et Pologne (Cracovie), presque exclusivement. Par ailleurs le caractère métastable de leur comportement électronique a impulsé un nouvel axe de recherche en matière de supraconductivité non-conventionnelle avec les composés dérivant du type T2 (AF essentiellement et bidimensionnels) formant la nouvelle série de supraconducteurs dite au fer et appelés « FeSCs ».

Tout autant, l'intérêt pour le magnétisme des MM'X (O4 et H3) s'est fortement accompagné d'une recherche plus aval déclenchée en 2002 avec la révélation par le groupe de K.H.J. Buschow à Amsterdam de caractéristiques magnétocaloriques exceptionnelles dans la série $MnFeP_{1-x}As_x$... Si par ailleurs et par la suite la recherche académique et le développement se sont déportés vers les phospho-siliciures isotypes (évitant ainsi l'arsenic et la toxicité de ses dérivés), l'implication et les solides connaissances établies du groupe à l'Institut Néel ont amené à questionner parallèlement et dans le cadre du contrat d'ANR MagCool:

1 - le système orthorhombique $MnFeP-MnCoP$ dont le diagramme de phase magnétique est très similaire à celui du système référant $MnFeP_{1-x}As_x$ dans sa partie hexagonale, sans pour autant montrer les dispositions magnétocaloriques exceptionnelles du phospho-arséniure,

2 – des formulations de type $Mn_{1-x}Fe_xP_{1-y}Si_y$ parmi les plus prometteuses en termes de propriétés magnétocaloriques utiles qu'il s'agissait de magnifier via des procédés et processus d'élaboration et de mise en forme originaux et performants.

Avec le 1^{er} volet du sujet, à partir de la composition $MnFe_{0.35}Co_{0.65}P$ proche d'un point triple (AF, F, P), il s'agissait de sonder l'impact de substitutions portant sélectivement sur le site tétraédrique (X4) de Fe par Ni et de Co par Ni, le site pyramidal (X5) de Mn par Cr, enfin du site X de P par Si, Ge et As, à la fois sur l'évolution des propriétés magnétocaloriques et la température de transition par rapport à l'ambiante.

Pour ce faire, dans le **Chapitre III**, nous avons eu recours à un large panel de méthodes et techniques depuis les synthèses par diffusion à l'état solide (DES) complétées le cas échéant par des fusions par haute fréquence (HF), la caractérisation structurale conventionnelle par Diffraction des rayons X (avec analyse structurale par méthode Rietveld) et par Microscopie Electronique à Balayage et analyse EDX, les mesures magnétiques systématiques (susceptibilité, aimantation, champs faibles/forts), les mesures de l'effet magnétocalorique pour deux caractéristiques essentielles ΔS_m et ΔT_{ad} selon trois méthodes (indirectes avec aimantation et chaleur spécifique en champ nul d'une part et calorimétrie en fonction du champ d'autre part, et enfin par méthode directe avec la mesure de la chaleur de transformation), l'exploitation des mesures dilatométriques obtenues par Diffraction X, l'analyse structurale et magnétique de diffractogrammes neutroniques avec établissement des configurations magnétiques selon la théorie des groupes, l'intégration dans nos résultats, d'analyses menées parallèlement par spectrométrie Mössbauer (^{57}Fe) et finalement de calculs de la densité d'état électronique (DOS) effectués par méthode dite de KKR-CPA.

Les principaux résultats et enseignements qui se dégagent de cette première partie la plus fondamentale de nos travaux, montrent que les caractéristiques structurales magnétiques, électroniques et magnétocaloriques des composés substitués sur la base $MnFe_{0.35}Co_{0.65}P$ sont étroitement corrélées.

Ainsi la loi de Vegard en termes de paramètres et volume de maille, n'est pas respectée pour chacune des substitutions métalliques de Fe et Co par Ni en site TET, et Cr en site PYR, par contre elle prévaut pour Si et Ge substitués à P. L'anisotropie des effets dilatométriques relevée sur les paramètres de maille est exactement inverse entre les substitutions en site TET (Fe par Ni) et en site PYR (Mn par Cr), à savoir c'est le paramètre b (parallèle aux canaux X) qui varie de façon opposée aux paramètres a et c (perpendiculaire aux canaux X). La taille du substituant n'est pas le moteur premier de ces phénomènes mais plutôt des effets de remplissages de bande 3d et de transferts électroniques, où par exemple nous avons mis en évidence une

augmentation puis une diminution de l'aimantation à saturation pour Ni substitué à Fe, une augmentation continue pour Ni substitué à Co, une diminution continue pour Cr substitué à Mn. Hormis pour le dernier cas, cela ne va pas bien dans le sens de polarisations fixes attribuables à chacun des atomes 3d considérés. Si et Ge substitués à P réduisent l'aimantation à saturation de façon identique.

Pour le diagramme de phase magnétique, les effets sont également inverses quant aux substitutions de Ni en site TET (en place de Fe et Co) par rapport aux substitutions de Cr en site PYR (en place de Mn). Dans le 1^{er} cas, la configuration F (côté Co-riche) prend le pas sur la configuration AF incommensurable (côté Fe-riche) – et inversement pour le 2^{ème} cas. Ceci peut être interprété en termes de compétition entre ferro-faible vers plus de ferro-fort dans le premier cas, et de ferro-faible vers plus encore de caractère ferro-faible dans le 2^{ème} cas.

Six compositions différentes ont été analysées par diffraction neutronique pour déterminer les configurations magnétiques correspondantes, ceci fait en utilisant le formalisme de la théorie des groupes. Une totale cohérence de résultats a été trouvée.

1 - côté riche en Co, configuration magnétique essentiellement ferromagnétique selon b et sur le site PYR (Mn ou Mn-Cr) avec un moment très dominant et faibles composantes sur le site TET (Fe, Co, Ni) orientées selon a et c pour former un sous réseau non-colinéaire antiferromagnétique.

2 – côté riche en Fe, une configuration globalement antiferromagnétique où le site PYR (Mn ou Mn-Cr) porte le moment dominant avec les composantes principales dans le plan (a, c) pour former une structure modulée cycloïdale selon z.

Les moments respectifs sont du même ordre de grandeur pour les mêmes sites entre les deux configurations principales, et par ailleurs en bon, voir très bon accord avec les valeurs théoriques déterminées parallèlement par calculs KKR-CPA ; également l'effet Mössbauer sur ⁵⁷Fe a permis de suivre l'évolution de la polarisation du fer en température et de relier correctement les valeurs trouvées au quantité affinées depuis la diffraction neutronique.

L'évolution des caractéristiques magnéto-caloriques après toutes les substitutions opérées est très nette alors que dans tous les cas la valeur de ΔS_m reste bien modeste. Déjà, pour toutes les substitutions par Ni, Cr, Si et Ge..., la température de Curie qui était de ~ 550 K peut être ramenée plus proche de la température ambiante (Co par Ni) voir en dessous (Mn par Cr et P par Si). Par exemple pour une variation de champ de 0-2 T, la valeur initiale $\Delta S_m \sim 0.5$ J/kg.K avec la base $MnFe_{0.35}Co_{0.65}P$ arrive à saturer à ~ 1.2 J/kg.K avec $MnFe_{0.10}Co_{0.65}Ni_{0.25}P$, monte au-delà de ~ 1.5 J/kg.K avec $MnFe_{0.35}Co_{0.40}Ni_{0.25}P$, s'accroît d'autant pour $x = 0.15$ en substituant Ge à P. Pour le reste (Cr à Mn et Si à P) il n'y a plutôt régression de ΔS_m par rapport à la valeur initiale. Des essais de substitutions mixtes (ex : Ni à Co et Ge à P) permettent d'atteindre au mieux 1.7 J/kg.K, ce qui fait 3.5 fois la valeur de départ. Ces valeurs restant moindre que celle de la référence Gd, et faible par rapport aux performances des meilleurs $Mn_{1-x}Fe_xP_{1-y}Si_y$, hexagonaux il faut considérer les présents effets chimiques (électroniques) observés comme des potentialités d'amélioration possible pour cette dernière série. La différence de niveau de performance entre MM'X orthorhombiques et hexagonaux se situe ailleurs, comme nous esquisserons plus loin dans cette conclusion.

Avec le 2^{ème} volet du sujet, mené en coopération avec **Erasteel**, il s'est agi de valider une méthode de préparation originale de phospho-siliciures hexagonaux $Mn_{1-x}Fe_xP_{1-y}Si_y$, d'optimiser leurs propriétés

structurale, magnétique et finalement magnétocalorique. Les meilleurs matériaux devaient être rendus monophasés, chimiquement purs et performants après avoir appliqués les traitements de recuits les efficaces. Ces matériaux ont été préparés sur la base de précurseurs «commerciaux», la méthode de synthèse étant l'atomisation de liquide par jet de gaz, elle a été choisie pour son rendement en temps, efficacité en masse et qualité reçue. Alors les traitements de recuits se devaient d'être également aussi efficaces, pour finalement espérer une production industrielle intéressante en termes de coûts et de performances magnétocaloriques.

Le **Chapitre IV** qui est plus orienté vers l'applicabilité des matériaux magnétocaloriques est divisé en trois parties rapportant assez chronologiquement la démarche suivie avec

1- des analyses chimiques et structurales ante- et post-atomisation, des caractérisations et l'optimisation des temps et températures de recuits, l'analyse des performances magnétiques et magnétocaloriques, tout ceci en opérant à partir des précurseurs commerciaux approvisionnés par Erasteel,

2- une recherche procédé et méthode développée au laboratoire à partir de ses propres précurseurs créés pour ce faire, et l'optimisation d'une formule simple $MnFeP_{0.5}Si_{0.5}$ permettant de mieux identifier les raisons de déviation à la structure hexagonale et l'impact des traitements thermiques par DES ou FHF. Les précurseurs étaient des siliciures binaires produits par FHF et Fe_2P produit efficacement par DES, tous ces composés étant strictement pur et monophasés,

3- une démarche synthétique finale incluant certains des aspects des deux précédentes à savoir la mise en œuvre du matériau «atomisé Erasteel» avec des «précurseurs maison» (synthétisés FHF) formulés pour viser des compositions finales aussi performantes que possible.

Pour l'ensemble de ces travaux, nous avons appliqué la même démarche expérimentale et utilisé les mêmes appareillages de laboratoire (DRX, affinements Rietveld, dilatométrie RX, toutes mesures magnétiques, qualifications magnétocaloriques indirectes (magnétique et calorimétrique) et directe pour déterminer ΔS_m et ΔT_{ad} – hormis la diffraction des neutrons, l'effet Mössbauer et les calculs de DOS.

L'identification (DRX et aimantation) du précurseur Erasteel qui est un phosphore de fer commercial utilisé en sidérurgie, a montré qu'il est composé des deux phases Fe_2P (84% at.) et FeP (16 % at.), hormis quelques autres impuretés très minoritaires. Connaissant la médiocre stabilité de FeP (riche en phosphore, élément à forte tension de vapeur), il a d'abord été procédé à des tests en température et en ampoule scellée où le précurseur $Fe-P$ et le Fe_2P laboratoire ont été mis en présence de réactifs métalliques (Ta et Nb) pour montrer l'instabilité thermique de FeP (formation notable de TaP et de NbP) contrairement au Fe_2P très stable jusque près de 1200°C.

La formule visée dans le cadre Recherche & Développement, était $Mn_{0.6}Fe_{1.4}P_{0.6}Si_{0.4}$ reportée dans la littérature pour présenter un EMC intéressant. Cette formule avait aussi l'avantage de minorer la proportion de Mn qui est un élément également à haute tension de vapeur à la fusion. L'identification DRX des phases obtenues après fusion et atomisation avec les compositions complémentaires a montré qu'à côté d'une phase hexagonale $MM'X$ (pics de Bragg large) comme espéré, il y avait d'autres phases secondaires dont le type Mn_5Si_3 en assez forte quantité, ce qui a été confirmé par mesure magnétique. Egalement les mesures magnétiques montrent que «la transition à T_C » est peu abrupte (transition de 1^{er} ordre ??), en fait marquée par deux sauts distincts, ce qui a été confirmé en retour par DRX avec la vision de deux systèmes $MM'X$ hexagonaux et très voisins. Il y avait donc un certain degré de disproportion, avec une phase plus riche en phosphore (plus petite maille et T_C plus bas) et une phase plus riche en silicium (plus grande maille et T_C plus haut), le tout accompagné de la troisième phase de type Mn_5Si_3 (phase apparentée) en moindre proportion, avec

une formule que nous avons identifiée proche de $Mn_3Fe_2Si_3$. Les multiples opérations de recuit alors entreprises ont montré que l'équilibre entre ces trois phases était à opposer avec l'obtention d'une phase unique MM'X type Fe_2P . Un étroit créneau de température a été démontré efficace -après de multiples essais/ erreurs et analyses- entre $1050^\circ C$ (presque acceptable) et moins de $1120^\circ C$, l'idéal étant $1100^\circ C$, et pour une durée qui a été ramenée de 8 j à 1 h le refroidissement devant être lent dans tous les cas. Les mesures magnétiques ont permis de certifier la quasi-unicité de la phase, et si l'EMC de la poudre brute d'atomisation était «très faible» ($\Delta S_m \sim 0.2 \text{ J/kg.K}$ pour 0-2 T) par rapport à ce qui pouvait être espéré, les échantillons proprement traités conduisent à des performances déjà très intéressantes avec $\Delta S_m \sim 4 \text{ J/kg.K}$ pour 0-2 T de variation de champ et $\Delta T_{ad} \sim 1.1 \text{ K}$, cependant à une température de 390-400 K, un peu trop éloignée de l'ambiante (ceci résultant de la formule plus riche en fer et en phosphore).

Il fallait donc pallier à cet inconvénient et c'est pourquoi en utilisant les méthodes conventionnelles de DES et FHF nous avons opéré par provisionnement de précurseurs ou additifs «laboratoires» faciles à préparer purs et en quantité, tels que les siliciures Mn_3Si et Mn_5Si_3 préparés FHF d'un côté et le phosphore Fe_2P préparé très propre par DES, pour viser la composition $MnFeP_{0.5}Si_{0.5}$, devant rapprocher la transition de l'ambiante.

Donc, pour cette étape nous avons cherché à préparer au laboratoire une composition bien définie comme équi-atomique pour éviter autant que possible les problèmes d'ordre PYR/TET entre Mn et Fe et de répartition entre sites 1b/2c pour P et Si, et aussi éviter si possible, la précipitation d'impureté intermétallique à base Si.

La méthode FHF s'est révélée bien plus efficace que la DES en temps et en qualité de composé reçu, et un recuit dans les meilleures conditions déterminées lors de l'étape précédente a été validé. Le composé $MnFeP_{0.5}Si_{0.5}$ optimisé a été examiné par DRX en fonction de la température révélant une transition structurale magnéto-élastique exceptionnellement bien définie, sans présenter d'effet magnéto-volumique notoire comme pour le système $MnFeP_{1-x}As_x$. Mais contrairement à ce dernier cas où le changement de distances Fe-Fe (Fe-Mn) apparaissent comme le moteur de la transition avec une perte de polarisation magnétique du Fe, ici ce sont les distances Mn-Mn qui font l'objet de variations lors de la transition. Par ailleurs le composé porte une des plus fortes aimantations connues dans la série des composés hexagonaux et la transition brutale est bien identifiée comme de 1^{er} ordre. En conséquence les caractéristiques EMC mesurées apparaissent excellentes avec $\Delta S_m > 15 \text{ J/kg.K}$ et $\Delta T_{ad} > 2.5 \text{ K}$ le tout pour une variation de champ croissant [0-2 T].

Dans une troisième et dernière étape nous avons appliqué cette nouvelle démarche préparatoire (précurseurs phosphures avec additifs métaux et(ou) siliciures + FHF), pour la préparation de formules dites Fe/P riches et Mn/Si riches ainsi que la formule dite équi-atomique $MnFeP_{0.5}Si_{0.5}$ à partir du précurseur atomisé Erasteel. Dans tous les cas nous avons reçu de bons matériaux, néanmoins à optimiser par recuit avec diverses impuretés (selon la formule mère) en faible quantité, essentiellement $Mn_2Fe_3Si_3$ lorsque le taux de Si devient plus important dans la formule visée. Les comportements magnétiques sont assez variables selon la formule, avec une température de Curie facilement adaptable par rapport à l'ambiante, un bon à très bon niveau d'aimantation à saturation (meilleur avec l'accroissement du couple Fe/P contre Mn/si), et un comportement type 1^{er} ordre voir nettement métamagnétique à la transition. Les caractéristiques MCE sont d'autant meilleures que l'on a favorisé le couple Fe/P avec par exemple pour $Mn_{0.7}Fe_{1.3}P_{0.65}Si_{0.35}$ à $T_C = 318 \text{ K}$, $\Delta S_m > 18.4 \text{ J/kg.K}$ et $\Delta T_{ad} > 7.8 \text{ K}$ [0-2 T] et un RCP de 220 J/kg. Avec la formule dite équi-atomique nous avons reçu la variation exceptionnelle de $\Delta S_m \sim 23 \text{ J/kg.K}$ [0-2 T] il est vrai avec une T_C un peu haute de $\sim 380 \text{ K}$. Cependant tous ces paramètres apparaissent tout à fait modulables en restant élevés pour une formule finement définie.

Elements de comparaison entre MM'X orthogonaux et MM'X hexagonaux. La comparaison des diagrammes de phases magnétiques $MnFe_{1-x}Co_xP$ et $MnFeP_{1-x}As_x$ faite au Chapitre III n'est pas fortuite. Dans les deux cas, le comportement magnétique relève d'une instabilité de la configuration ferromagnétique lorsque x devient grand et AF non-colinéaire lorsque x devient petit.

Les études expérimentales précédentes et les calculs de structure électroniques – en particulier ceux présentés en Annexe 2- montrent que la polarisation magnétique quasi-constante du manganèse est un fait commun. L'instabilité de structure magnétique procède plus particulièrement du site TET, accueillant sélectivement Fe (Co, Ni). Dans le cas de la structure hexagonale (P-62m), on peut invoquer un impact direct de la topologie type 2D de l'empilement structural selon l'axe sénaire c qui est la direction des canaux triangulaires, avec des couches $Mn + X(1b)$ alternées de couches $Fe+X(2c)$ quant à la dépolarisation potentielle des sites TET (ici (3f)) mettant en évidence le caractère itinérant de ces matériaux métalliques contrairement au modèle localisé classiquement de type champ moléculaire. L'ordre à courte distance à haute température impliquant des fluctuations de spin selon le modèle de Moriya peut expliquer la forte non-linéarité de la susceptibilité paramagnétique inverse déviant fortement du régime type Curie-Weiss comme observé pour Fe_2P , $MnFeP_{1-x}As_x$ et autres systèmes magnétiques hexagonaux. De même, à basse température, une contribution spin-orbit selon le modèle Dzyaloshinskii-Moriya s'ajouterait aux termes de couplage d'échange type Heisenberg pour générer la stabilisation d'un ordre magnétique fluctuant à grande distance. Il est clair que le système $MnFeP_{1-x}Si_x$ présente un comportement similaire à celui de $MnFeP_{1-x}As_x$. Avec la présente étude on a confirmé l'occupation préférentielle du silicium (phosphore) pour le site (2c), comme il avait déjà été remarqué pour des phospho-arséniures hexagonaux. Contrairement à la structure orthorhombique O4 où tous les sites de non-métal X (tétrakaidécédres) sont équivalents en taille (position unique 4c de Pnma) ce qui promeut la distribution statistique des éléments, dans la structure hexagonale H3 le site 2c est plus large que le site 1b ce qui peut expliquer les occupations préférentielles sachant que les rayons atomiques sont dans l'ordre $r(P) = 0.98$, $r(Si) = 1.11$, $r(As) = 1.14$ et $r(Ge) = 1.25$ Å. Le système hexagonal $(Mn_{1-x}Fe_x)_2P_{1-y}Si_y$ porterait en soi un certain degré de sélectivité chimique doublant l'aspect topologique 2D, avec sans doute des plans Mn-P où la liaison aurait un caractère ionique (localisé) plus marqué alterné de plans Fe-Si où la liaison prendrait un caractère plus métal-covalent (itinérant).

Les perspectives que l'on peut dégager de ce présent mémoire sont multiples avec par exemple :

- Rechercher les meilleures formules magnéto-caloriques à partir de méthodes de synthèses plus directes impliquant la mise à disposition de précurseurs binaires et stœchiométriques, et en utilisant aussi la possibilité de substitutions mineures par des éléments comme Co, Ni et Ge,
- Investiguer plus en avant les structures magnétiques des composés orthorhombiques comme hexagonaux par diffraction neutronique et à l'aide de l'effet Mössbauer (^{57}Fe) et d'autres techniques spectroscopiques comme RMN, synchrotron...
- Etendre l'analyse théorique à partir de calculs de DOS, pour mieux comparer les structures électroniques entre elles (H3 et O4)
- Etudier les transformations de phase cristallines et les transitions magnétiques sous haute pression

.../...

Annexes

Annexe 1 : Structure Magnétique

Les principes de la détermination des structures magnétiques ont été présentés dans le Chapitre II et appliqués dans le Chapitre III. Ici nous représentons schématiquement les deux types de structures magnétiques reçues de la diffraction magnétique et selon les modèles construits avec l'aide de la théorie des représentations.

1 - Pour le mode dit «Ferromagnétique», type MnCoP, la théorie des groupes conduit au mode général $A_x F_y C_z$ qui se décline expérimentalement selon les intensités collectées et affinées selon les composantes successives sur les positions 4c (sous-groupe $Pn2_1a$ de $Pnma$).

$$x \frac{1}{4} z; -x \frac{3}{4} -z; \frac{1}{2}-x \frac{3}{4} \frac{1}{2} +z; \frac{1}{2}+x \frac{1}{4} \frac{1}{2}-z$$

Site pyramidal (Mn)

G_x ou + - + - avec des valeurs toujours très faibles voir nulles (< 0.2 μ_B)

F_y ou + + + + avec une composante très dominante (> 2.2 μ_B à basse température)

A_z ou + - - + avec des valeurs toujours très faibles voir nulles (< 0.2 μ_B)

Site tétraédrique (Fe-Co)

G_x ou + - + - avec des valeurs toujours faibles (< 0.5 μ_B)

F_y ou + + + + avec une composante, très faible, voire nulle.

A_z ou + - - + avec des valeurs toujours faibles (< 0.5 μ_B)

2 - Pour le mode dit AF non-colinéaire incommensurable, dérivant du type MnFeP, la théorie des groupes appliquée au sous-groupe $Pnm2_1$ réduit de $Pnma$ par l'application du vecteur q , prédit un mode incommensurable se développant dans le plan (b, c) selon une cycloïde d'axe Oz.

Avec la perte du centre de symétrie, les couplages se décrivent avec deux vecteurs de base impliquant d'une part les positions 1 et 3 (ancienne description de $Pnma$) et d'autre part les positions 2 et 4 (voir **Chapitre III-1.2.2**), pour appliquer la configuration globale $V_x^+ - V_z^-$ (déterminant le sens de rotation de la cycloïde).

Depuis chaque position cristallographique se déroule une cycloïde (à moment constant) comme indiqué à la figure ci-contre décrivant pratiquement le cas de $MnFe_{0.35}Co_{0.65}P$ à basse température où q_z a été trouvé égal à 0.205. Le déphasage entre la cycloïde de propagation du moment de la position 3 (4) par rapport à la position 1 (4) dépend de Δz entre 1 et 3 (2 et 4) donc Πq_z . Pour des raisons de symétrie, on admet qu'il en va normalement de même pour le déphasage entre les positions 1 et 2 (3 et 4) sauf si la perte du centre de symétrie correspondait à une très forme contrainte magnéto-élastique par exemple.

Les affinements réalisés dans les domaines où la configuration incommensurable est stabilisée indiquent qu'à 100K le moment de Mn en site PYR est de ~2.0 à 2.2 μ_B contre 0.35-0.50 μ_B pour le site TET, et en bon accord avec la spectrométrie ^{57}Fe Mössbauer.

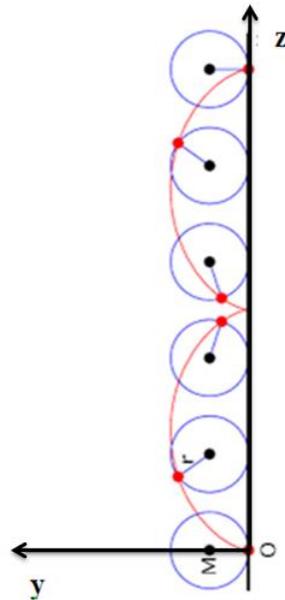


Figure A1.1 : Structure magnétique cycloïde type FeMnP, avec le mode $V^+ - V^-$.

- Phénoménologie de la structure électronique

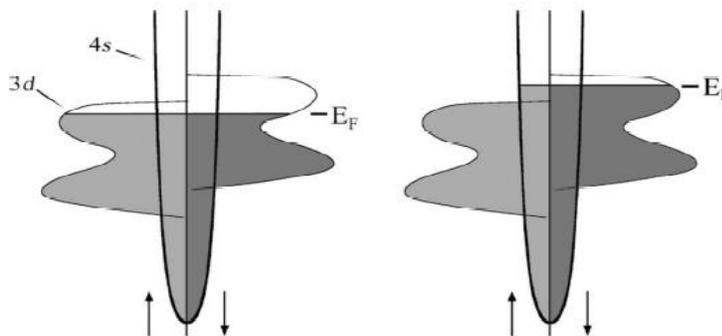


Figure A1.2 : Représentation schématique de la densité de deux sous-bandes de spins up et down des orbitales 3d et 4s pour les cas typiques de magnétisme faible à gauche, magnétisme fort à droite [COE, 10].

Fe et Co possèdent généralement des comportements différents désignés en termes de faible caractère ferromagnétique pour le premier (le niveau de Fermi coupe les deux sous-bandes de spin up et down) et fort caractère ferromagnétique pour le second (la sous-bande de spin up majoritaire est pleine), **Figure A1.2**. Les électrons itinérants 3d de ces éléments sont très fortement influencés par leur environnement atomique, ils présentent une grande densité d'états par rapport aux électrons 4s (les électrons 4s sont pratiquement comme des électrons libres mais leur densité d'état est extrêmement faible) et sont responsables des propriétés magnétiques [TRE, 99]. Les contributions supplémentaires des électrons d partagées par le ferromagnétisme fort des atomes de nickel pourraient contribuer et fonctionner différemment sur la principale bande d liée aux sites tétraédriques.

[COE,10] : J. M. D. Coey, 2010, Magnetism and Magnetic Materials, Cambridge University Press, Cambridge.

[TRE,99] : E. du Trémolet de Lacheisserie, Magnétisme tome I, 1999, EDP Sciences.

Annexe 2 : Calculs par méthode KKR-CPA de la structure électronique de composés $Mn_{1-x}Cr_xFe_{1-y}Co_{1-z}Ni_{y+z}P$

Le calcul de la structure électronique ont été entrepris avec la méthode de charge et de spin-self-consistante KKR (Korringa-Kohn-Rostoker) bien adaptée aux structure métalliques dérivant l'empilements compacts de «sphères dures» (c'est le cas en bonne approximation ici avec les pnictures $MM'X$). Comme nous avons à faire à des composés multi-composants la méthodologie CPA (Coherent Potential Approximation) est appliquée, permettant de définir de manière précise l'énergie de Fermi E_F d'une part et la densité d'états (DOS) d'autre part. La détermination finale des moments magnétiques atomiques est acquise via l'application du schéma échange-corrélation dit LSD (Local Spin Density) permettant de définir le potentiel en tout point du cristal. La méthode, précise et robuste ne demandant que la connaissance des paramètres structuraux déterminés expérimentalement, est largement explicitée dans une application dédiée à des composés de nature physico-chimique assez voisine comme des alliages d'Heusler [BAN, 99].

Signalons que l'application de cette méthode a été poussée plus récemment dans une forme plus élaborée avec le concept de DLM (Disordered Local Moment) pour étudier les composés polytypes hexagonaux de formule $Fe_{2-x}M_xP$ (où $M = Ru$ et Rh) pour le calcul de la variation d'entropie à la transition de 1^{er} ordre et anticipant la dépolarisation du moment magnétique Fe I (tétraédrique). Dans ce cas, la variation d'entropie à la transition contenait à la fois des contributions d'origine magnétique (désordre de spin) et électronique (collapse de spin) [WIE, 08].

Les calculs reportés ici ont été entrepris par J. Tobola, Professeur au Département de Physique de l'Université des Sciences et Informatique, Académie des Mines et Métallurgie, Cracovie, Pologneavec qui nous avons collaboré et discuté tout au long de ce travail. En particulier, toutes nos données structurales (DRX à l'ambiante) ont servi de base pour mener à bien les calculs (pour plus de précision, l'utilisation des paramètres déterminés par diffraction neutronique à basse température est souhaitable, pour se rapprocher de 0 K, température approximative dans le code KKR-CPA). Ces calculs forment aussi une suite logique à la collaboration pérenne entreprise sur le sujet des différents types de pnictures de la série $MM'X$ dont comme exemple la série $MnFeP_{1-x}As_x$ [ZAC, 95] et le système $Fe_{2-x}Ru_xP$ [WIE, 08] et plus récemment sur le système de référence $MnFeP$ - $MnCoP$ [CHA, 10]. Les principes premiers de ces calculs ont été présentés au Chapitre II. On rappelle tout d'abord les résultats acquis sur le système de base $MnFeP$ - $MnCoP$ selon R. Zach [ZAC, 07] (Figure A2.1).

L'accord de ces calculs avec l'expérience par diffraction des neutronsça se révèle très bon (compte tenu du fait que les configurations magnétiques ne sont pas en fait colinéaires) tout au long de la solution solide en particulier $M(Mn) = 3.05 \mu_B$ et $M(Fe) = 0.12 \mu_B$ pour $MnFeP$ et $M(Mn) = 2.55 \mu_B$ et $M(Co) = 0.65 \mu_B$ pour $MnCoP$. On note une dépolarisation globale et continue entre le côté riche en Fe et le côté riche en Co. C'est pourquoi les calculs ont été étendu pour voir à comprendre les effets des substitutions. Une partie des DOS et les résultats intégrés sont présentés suivant le canevas du Chapitre III.

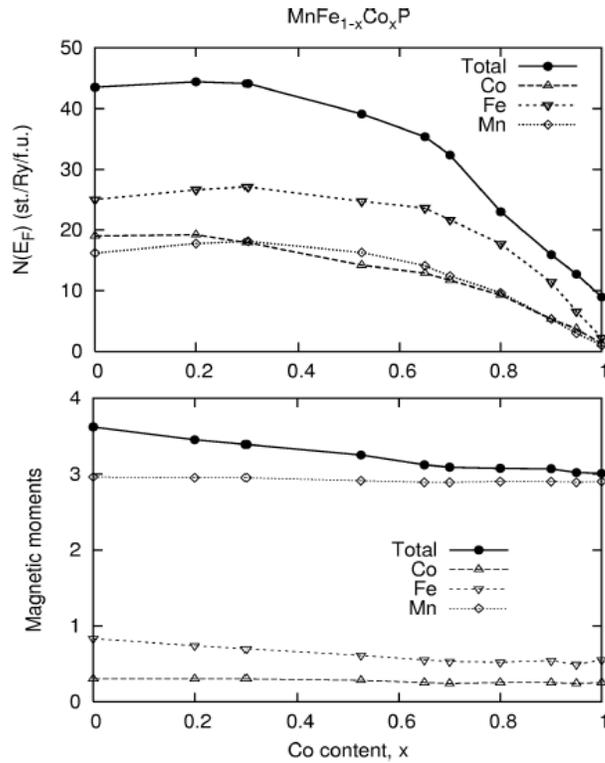


Figure A2.1: Variation du moment magnétique des atomes métalliques et de la valeur de DOS au niveau de Fermi en fonction de teneur du cobalt [ZAC, 07].

- $\text{MnFe}_{0.35-x}\text{Co}_{0.65}\text{Ni}_x\text{P}$ – site tétraédrique

Les densités d'états partielles des atomes métalliques sont déduites à partir de la densité d'états totale projetée sur les orbitales atomiques de chaque composé (s, p, d). On note que le niveau de Fermi tombe strictement dans un minimum de densité d'états (DOS) Up et Down à la fois, stabilisant bien ainsi la structure antiferromagnétique. La DOS du Fe (Down) diffère sensiblement des autres, en particulier de celle du Mn avec un pic bien marqué vers les états d les plus profonds. On peut constater que les régions le plus profondes de la bande de valence sont dominées par les états des atomes de Fer dans la gamme d'énergie -0.25 à -0.15 Ry et par les états des atomes de manganèse dans la gamme d'énergie -0.15 à 0 Ry. La bande de conduction est constituée essentiellement des états de l'atome Mn pour les deux composés.

Le moment magnétique de Mn est quasi constant à $2.85 \mu_B$, celui de Fe décroît au cours de la substitution, comme celui de Co plus faible quant à celui du Ni, il apparaît négligeable. L'aimantation totale décroît progressivement avec la dépolariation magnétique progressive des contributions du site tétraédrique

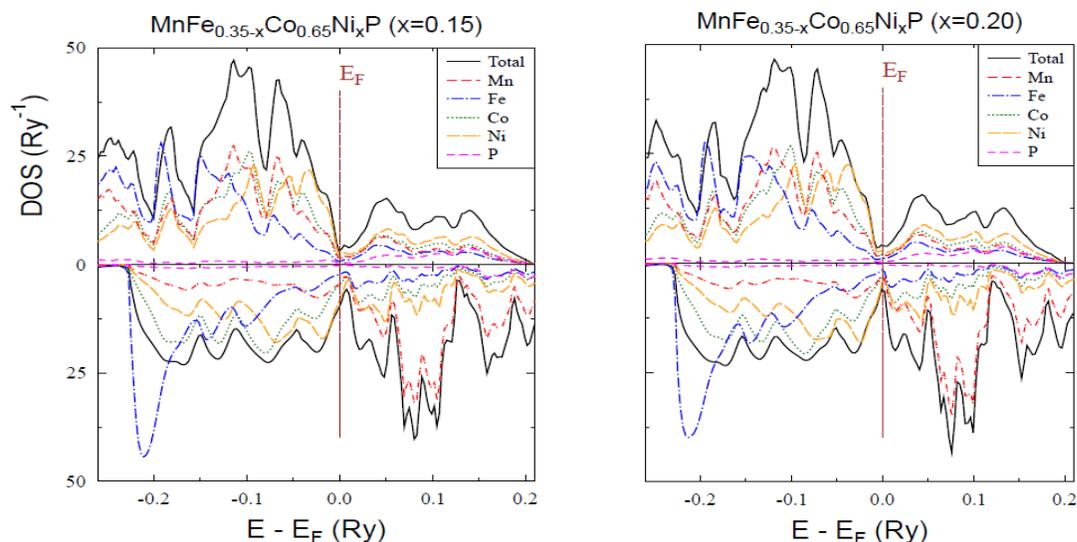


Figure A1.2: Calcul de structure électronique par le code KKR-CPA pour le système $\text{MnFe}_{0.35-x}\text{Co}_{0.65}\text{Ni}_x\text{P}$. E_F : l'énergie de Fermi est présentée par une ligne verticale.

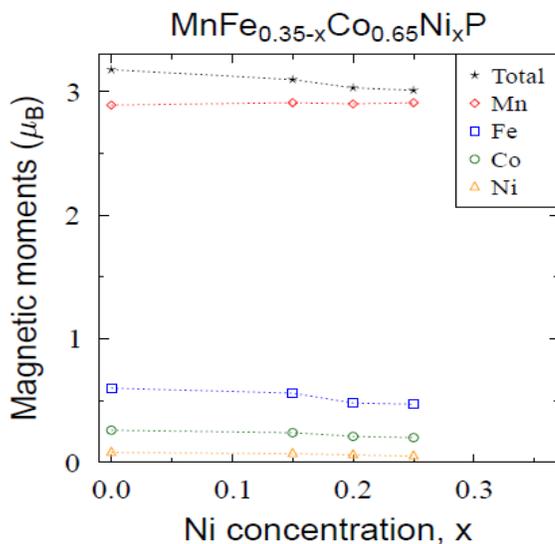


Figure A2.2 : Variation du moment magnétique des atomes métalliques en fonction de $x(\text{Ni})/\text{Fe}$.

- $\text{MnFe}_{0.35}\text{Co}_{0.65-x}\text{Ni}_x\text{P}$ – site tétraédrique

On note qu'en début de substitution ($x=0.15$) le niveau de Fermi ne tombe plus sur un minimum de densité d'états (DOS) Up et Down à la fois, mais qu'il revient progressivement vers ce minimum ($x = 0.35$). La DOS du Fe (Down) diffère sensiblement des autres, en particulier de celle du Mn avec un pic bien marqué vers les états d les plus profonds. Cependant ce pic devient moins haut mais bien plus large au fur et à mesure du taux croissant de substitution de Ni à Co. Ceci diffère de la séquence précédente où Ni était substitué à Fe (Figure, A2.3).

Le moment magnétique de Mn est quasi constant à $2.85 \mu_B$, jusque $x = 0.35$, celui du Fe décroît d'abord très légèrement puis plus fortement au-delà de $x = 0.15$. Il apparaît en être de même pour les moments du Co et du Ni (celui-ci restant très faible). Ainsi l'aimantation totale décroît quelque peu en début de substitution puis cette décroissance s'accélère pour des taux de substitution supérieurs à 0.15 (**Figure A2.4**).

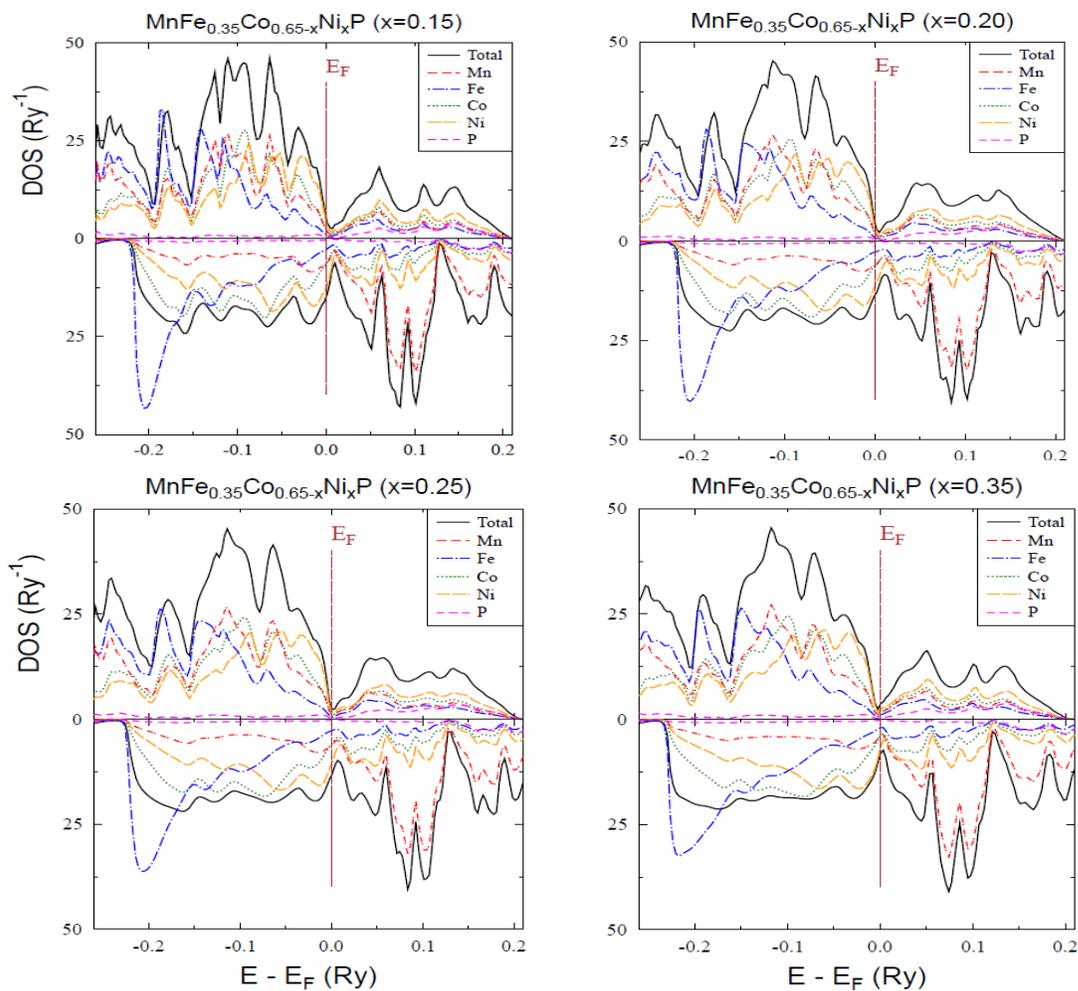


Figure A2.3: Calcul de structure électronique par le code KKR-CPA pour le système $MnFe_{0.35}Co_{0.65-x}Ni_xP$.

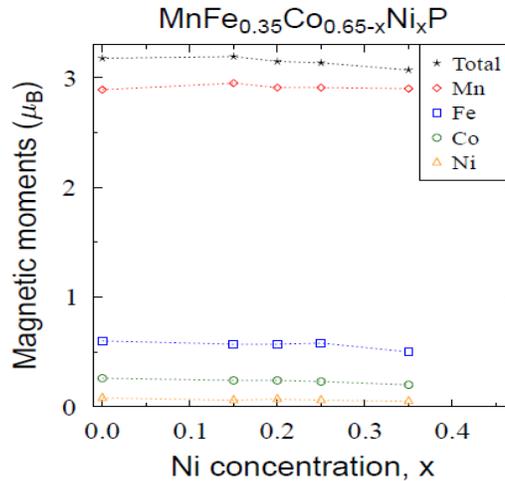


Figure A2.4 : Variation du moment magnétique des atomes métalliques en fonction de $x(\text{Ni})/\text{Co}$.

- $\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{Fe}_{0.35}\text{Co}_{0.65}\text{P}$ – site pyramidal

Le niveau de Fermi ne tombe plus sur le minimum de densité d'états (DOS) ni pour la demi-bande Up et ni pour la demi-bande Down, il s'en est très fortement écarté. S'il se rapproche nettement pour le minimum Down pour $x(\text{Cr}) \sim 0.5$, il s'en écarte d'autant plus pour le minimum Up. C'est-à-dire que l'intégrale d'échange intra-atomique serait renforcée (**Figure A2.5**).

Par contre pour le Fe, il n'apparaît plus de singularité (large pic) dans la densité d'état Down. Si le moment magnétique de Mn reste quasi constant à $2.85 \mu_B$, jusque $x = 0.5$, les moments magnétiques du Cr, du Co et surtout celui du Fe chutent progressivement. En conséquence, l'aimantation globale diminue très fortement (**Figure A2.6**).

En conclusion, ce que l'on peut dire, de cette approche théorique est :

1 - qu'elle confirme tout à fait les ordres de grandeurs des moments magnétiques tels que calculés à saturation ($T=0 \text{ K}$ et $H = \infty$) par rapport aux valeurs expérimentales déterminées par diffraction neutronique.

2 - l'évolution de ces moments calculés avec la composition suit tout à fait les valeurs déterminées par diffraction des neutrons, en particulier (lorsque ramenées à 0 K), avec un moment du manganèse plutôt constant à $M(\text{Mn}) \sim 2.8 \mu_B$, $M(\text{Fe})$ compris entre ~ 0.7 et $0.2 \mu_B$, $M(\text{Co})$ compris entre ~ 0.4 et $0.1 \mu_B$, et $M(\text{Ni})$ toujours faible ($< 0.2 \mu_B$). Cependant l'évolution de l'aimantation globale n'est pas comparable aussi simplement avec les valeurs expérimentales mesurées sous champ étant donné que beaucoup de configurations magnétiques ne sont pas colinéaires (\pm question d'anisotropie) ou même incommensurables (compétitions entre les termes d'échange).

3- le fer se révèle l'élément relativement le plus sensible au point de vue magnétisme avec des degrés de polarisation assez variable suivant la concentration en autres éléments, car il est à la charnière entre magnétisme faible et magnétisme fort.

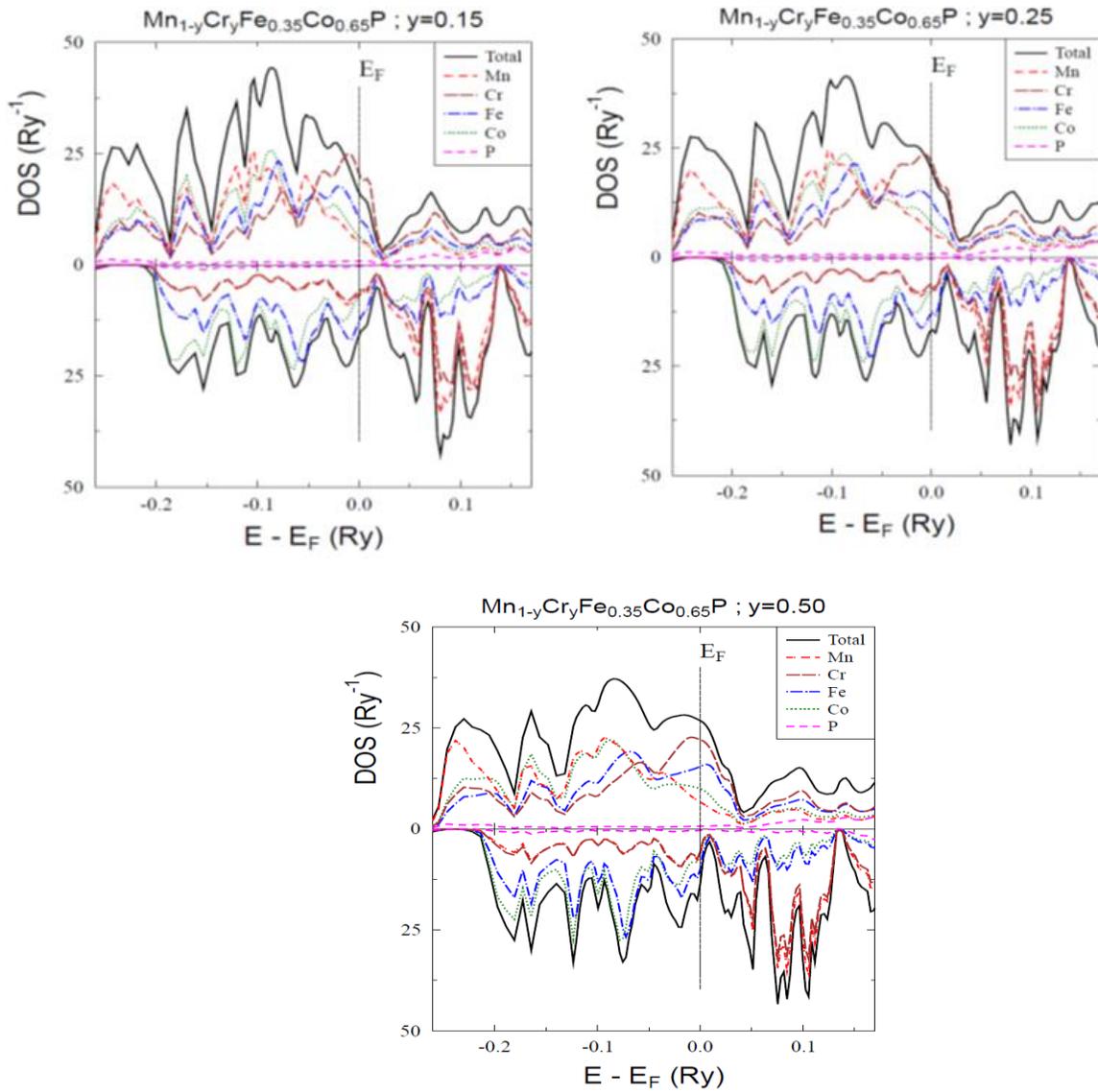


Figure A2.5: Calcul de structure électronique par le code KKR-CPA pour le système $Mn_{1-x}Cr_xFe_{0.35}Co_{0.65}P$.

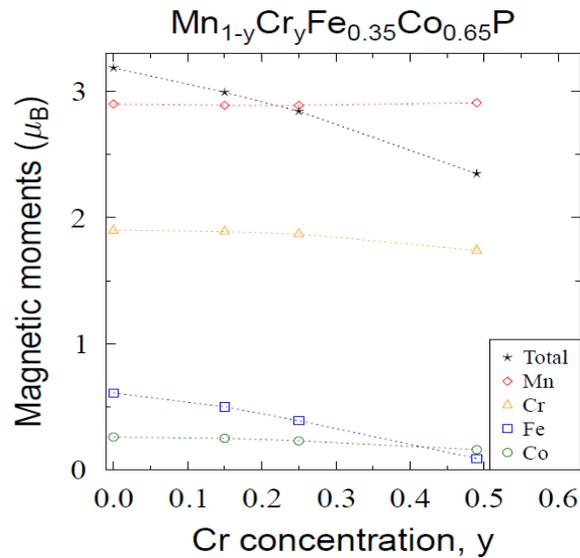


Figure A2.6 : Variation du moment magnétique des atomes métalliques en fonction de $x(\text{Cr})/\text{Mn}$.

[BAN, 99]: A. Bansil, S. Kaprzyk, P.E. Mijnarends and J. Tobola, 1999, Electronic structure and magnetism of $\text{Fe}_{3-x}\text{V}_x\text{X}$ ($\text{X} = \text{Si}, \text{Ga}, \text{Al}$) alloys by the KKR-CPA method, Phys. Rev. B, 60 13396-13412.

[CHA, 10]: W.Chajec, D.Fruchart, R.Zach, J.Tobola, M.Balli, E.K.Hlil and M.Artigas, (2010), Neutron diffraction and magnetocaloric effect studies of $\text{MnFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{P}$ series of solid solutions, Fourth IIF-IIR Interlational Conference on conference on Magnetic Refrigeration at Rooms Temperature. Baotou, china.

[ZAC, 95]: R. Zach, B.Malaman, M. Bacmann, R.Fruchart, S. Niziol, G. La Caër, J.L. Soubeyroux, J. Zukrowski, D. Fruchart, 1995.a, Magnetic study of the hexagonal $\text{MnFeP}_{1-x}\text{As}_x$ system, J. Magn. Magn. Mat., 147, 3, 201-204.

[ZAC, 07]: R. Zach, J. Tobola, B. Sredniawa, S. Kaprzyk, M. Guillot, D. Fruchart and P. Wolfers, (2007), Magnetic interactions in the $\text{MnFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{P}$ series of solid solutions, J. Phys. Condens. Matter 19-376201 (16 pp).

[WEI,08]: B. Wiendlocha, J. Tabola, S. Kaprzyk, R.Zach, E. K. Hlil, D.Fruchart, 2008, Magnetocaloric properties of $\text{Fe}_{2-x}\text{T}_x\text{P}$ ($\text{T} = \text{Ru}$ and Rh) from electronic structure calculations and magnetization measurements, Journal of Applied Physics, 41,20, 205007.

Annexe 3 : Etude par spectroscopie Mössbauer de composés $\text{MnFe}_{0.35}\text{Co}_{0.65}\text{P}_{(1-x)}\text{Si}_x$

- Effet Mössbauer au noyau ^{57}Fe [JAN, 76]

La spectroscopie Mössbauer est une méthode basée sur l'absorption résonante sans effet de recul de rayons γ par les noyaux atomiques dans un solide. Par la mesure des transitions entre les niveaux d'énergie de ces noyaux, elle permet de remonter à différentes informations sur l'environnement local de l'atome. La spectroscopie Mössbauer est une technique très sensible, qui permet d'étudier avec une grande précision la structure hyperfine des niveaux d'énergie du noyau atomique et leurs perturbations sous l'effet de l'environnement chimique, électrique et magnétique de l'atome, de son état d'oxydation, des différents voisins. Elle ne s'applique qu'à un nombre limité d'éléments chimiques sous forme solide dont le fer qui est de loin le plus étudié. Les événements d'émission et d'absorption sans recul, et. Un photon γ émis par un noyau est absorbé de façon résonante par un échantillon contenant le même isotope. La mesure de cette absorption constitue le principe de la spectroscopie Mössbauer. La source de rayons γ utilisée pour étudier l'isotope ^{57}Fe est constituée de l'élément radioactif parent ^{57}Co qui se désintègre en produisant par capture électronique cet isotope ^{57}Fe dans un état excité, lequel produit un photon γ à la bonne énergie en retombant à son état fondamental. Pour amener les deux noyaux source et cible en résonance et observer l'absorption correspondante, il est nécessaire de moduler légèrement l'énergie des rayons γ . On module cette énergie en plaçant la source sur un support oscillant (~ 11 mm/s) qui par effet Doppler produit la variation de l'énergie. La détection est synchronisée avec le déplacement de la source, pour déterminer l'énergie du rayonnement détectée à un instant donné.

- Déplacement isomérique

Le déplacement isomérique, noté δ , est un décalage de l'énergie de résonance dû à l'interaction électrostatique entre le noyau et la densité électronique à l'emplacement du noyau. Il est principalement déterminé d'une part par les électrons des orbitales s qui sont les seuls à avoir une densité de probabilité non nulle au centre de l'atome, et d'autre part par l'extension spatiale du noyau, qui est différente selon que le noyau est excité (source) ou dans l'état fondamental (échantillon). Si les autres électrons p, d etc. ne participent pas directement, ils peuvent avoir une influence par écrantage des électrons s. Par ailleurs, l'environnement chimique, ainsi que l'état d'oxydation de l'atome, peuvent jouer un rôle. Le déplacement isomérique se manifeste par un décalage de l'ensemble du spectre, dans un sens ou dans l'autre et a priori il ne varie pas avec la température.

- Couplage quadrupolaire

Le couplage quadrupolaire désigne l'interaction entre le moment quadrupolaire du noyau (s'il est $\neq 0$) et le gradient de champ électrique. Ce couplage produit un terme d'énergie supplémentaire qui peut conduire à une levée de dégénérescence des niveaux d'énergie du noyau, révélée par la présence d'un doublet dans le spectre Mössbauer. Le gradient de champ électrique qui provoque l'éclatement quadrupolaire provient de la densité de charge électronique au voisinage de l'atome, soit celle des électrons de valence de l'atome concerné, soit celle des électrons des atomes environnants.

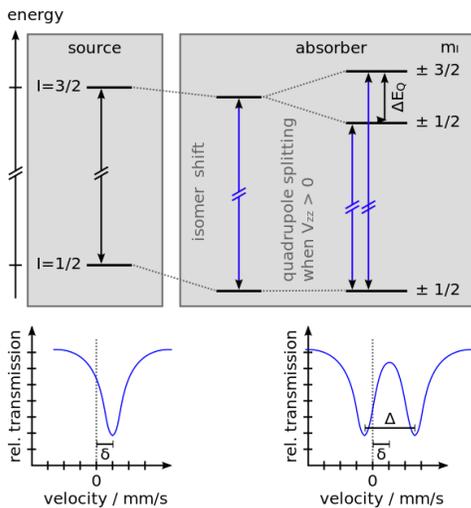


Figure A3.1 : Déplacement chimique et couplage quadrupolaire des niveaux d'énergie d'un noyau atomique, avec les spectres Mössbauer associés.

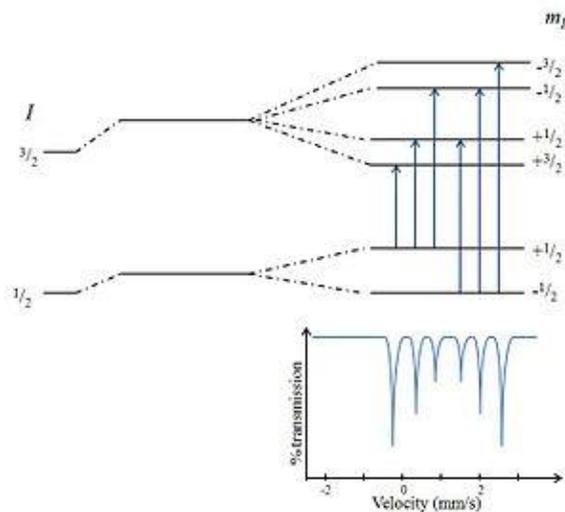


Figure A3.2 : Structure hyperfine sous l'effet d'un champ magnétique et spectre Mössbauer associé.

- Effet Zeeman

L'effet Zeeman désigne la levée de dégénérescence des niveaux d'énergie du noyau sous l'effet d'un champ magnétique environnant. Un noyau de spin I produira $2I+1$ sous-niveaux d'énergie en présence d'un champ magnétique. Par exemple, un noyau de spin $3/2$ donnera naissance à 4 sous-niveaux non-dégénérés caractérisés par un nombre quantique m_I valant $+3/2$, $+1/2$, $-1/2$ et $-3/2$. La différence d'énergie entre les niveaux est typiquement de l'ordre de 10^{-7} eV. Une règle de sélection indique qu'une transition entre le niveau fondamental et l'état excité ne peut se produire que si m_I change de 0 ou de ± 1 . Pour une transition de $I=1/2$ à $I=3/2$, cela donne donc 6 énergies différentes. C'est ce qui est observé en pratique dans la majorité des cas. Le champ magnétique à l'origine de l'effet Zeeman peut être un champ externe, appliqué par l'expérimentateur, mais peut être un champ interne, en particulier dans les matériaux qui possèdent un ordre ferro ou antiferromagnétique.

- Spectromètre Mössbauer [FOR, 16]

Le spectromètre en mode transmission utilisé pour analyser nos composés est installé à l'Université Jagiellon de Cracovie. Le rayonnement γ est généré par une source $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ qui oscille en mode constante accélération. Une feuille de fer de haute pureté a été utilisée pour calibrer l'échelle de vitesse du spectromètre. Les données ont été enregistrées dans la plage couvrant 80-330 K grâce un cryostat à flux de gaz avec stabilisation de ± 1 K. Les échantillons ont été préparés sous forme de plaquettes de poudre mélangée à une colle époxy et contenant environ 2 mg Fe/cm^2 . Les spectres ont été traités à via une procédure moindres-carrés sur la base d'une distribution de champs de type Gaussien. On a supposé que la répartition des éléments Fe, Co et Ni sur les sites tétraédriques était parfaitement statistique selon les résultats obtenus par diffraction neutronique.

D'après les mesures d'aimantation présentées dans ce mémoire, il ressort clairement que la dépendance thermique de l'ordre magnétique des composés étudiés dépend pour une bonne part du degré de polarisation magnétique sur le fer en site tétraédrique. Nous avons fait appel à la spectroscopie Mössbauer qui une technique directement liée au fer afin d'appréhender l'effet de la substitution métallique et non métallique. Cette étude a été réalisée en collaboration avec P. Fornal et R.Zach (Institut de Physique M. Smoluchowski, Cracovie, Pologne). Déjà la collaboration avec ce groupe a permis d'investiguer le système de base MnFeP-MnCoP qui nous concerne ici [ZAC, 01] comme d'autres composés orthorhombique ou hexagonaux de la série des MM'X.

- Substitution sur le non métal P par Si (MnFe_{0.35}Co_{0.65}P_{1-x}Si_x)

Les informations ont été enregistrées sur poudre par spectrométrie nucléaire ⁵⁷Fe et ont porté d'abord sur les composés substitués sur le site de non-métal MnFe_{0.35}Co_{0.65}P_{0.85}Si_{0.15} et MnFe_{0.35}Co_{0.65}P_{0.75}Si_{0.25}, sans doute moins perturbée quant au magnétisme local. Nous ne décrivons dans cette partie que les principaux résultats obtenus. La modélisation de chacun des spectres a été effectuée à l'aide d'un programme d'affinement de moindres carrés «Mossmod», en focalisant plus particulièrement sur la distribution de champ magnétique hyperfin comprise dans la région entre 0 et 25 T, avec un pas de 0.5 T (**Figure A3.3**).

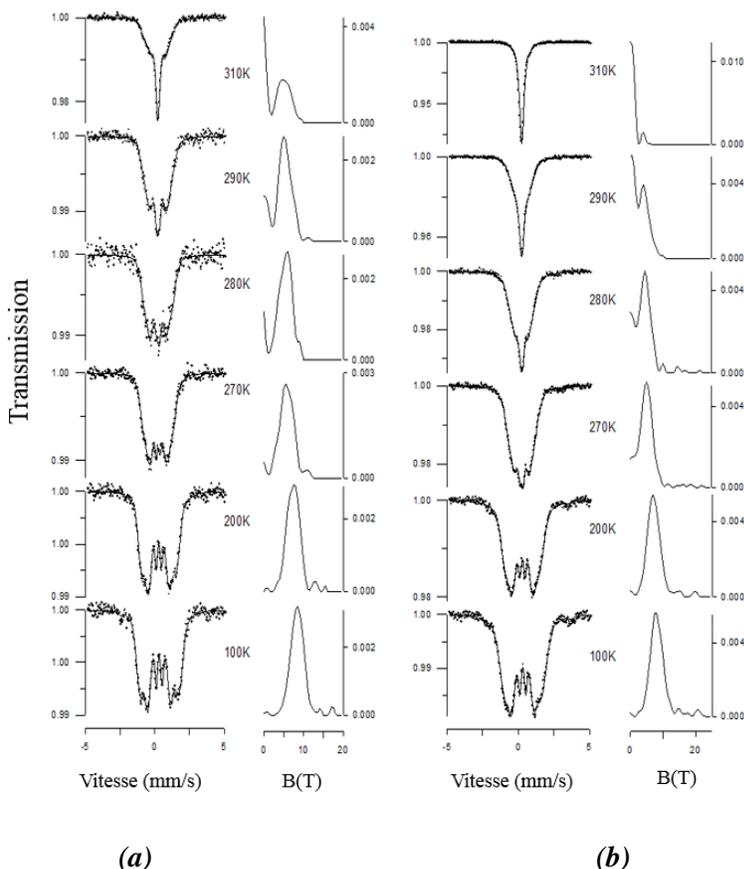


Figure A3.3 : Spectres Mössbauer aux noyaux ⁵⁷Fe sur MnFe_{0.35}Co_{0.65}P_{0.85}Si_{0.15}(a) et MnFe_{0.35}Co_{0.65}P_{0.75}Si_{0.25} (b). Le champ hyperfin est représenté à droite du spectre proprement dit.

Les mesures ont été effectuées entre 10 et 310 K avec des cryostats standards à bain d'hélium. Au-dessus des températures d'ordre respective de 328 K (x = 0.25) et 400 K (x = 0.15), on observe comme attendu un singulet symétrique paramagnétique dû au fer en sites métalliques tétraédriques, spectre similaire à ceux

observés dans la phase paramagnétique de MnFeP et de CrFeP [ROG, 70]. Ce résultat est en bon accord avec les prévisions (affinements des diffractogrammes RX à l'ambiante). En descendant en température, on note la disparition progressive de ce pic au profit d'un spectre à six pics symétriques d'absorption, relativement bien défini et significatif de la présence d'un champ magnétique hyperfin local, levant la dégénérescence des niveaux nucléaires. En effet, dans ce cas classique, les intensités théoriques des raies sont dans le rapport 3:2:1:1:2:3. Il s'agit là de la signature d'un ordre à longue distance. Les pics sont bien définis, indiquant que le champ hyperfin lui aussi est bien défini. Dans l'état ordonné (100 K), une différence apparaît entre les spectres des deux compositions étudiées, se manifeste avec la forme des pics d'absorption. Pour $x = 0.25$ les deux pics extérieurs d'intensités relatives 3 et 2 coalescent assez pour donner la vision d'un seul pic plus large.

Les paramètres hyperfins déterminés révèlent que les changements de forme spectrale en fonction de la température sont dus au changement de l'orientation des moments magnétiques du fer, notamment les changements dans le champ hyperfin. Le déplacement isomérique se manifeste par un décalage de l'ensemble du spectre, dans un sens ou dans l'autre. En première approximation il ne varie pas avec la température, pour une phase donnée.

Composés	T (K)	B_{max} (T)	IS(mm/s)	I_m/I_{m+p}
MnCo_{0.65}Fe_{0.35}P 540 K	100	6.5 (3) ; -	0.256 (9)	0.99 (2)
	200	6.0 (3) ; -	0.247 (9)	0.98 (2)
	270	5.0 (3) ; 9.0(3)	0.232 (2)	0.69 (2)
	280	5.0 (3) ; 8.5 (3)	0.244 (1)	0.58 (2)
	290	5.0 (3) ; 8.5 (3)	0.246 (1)	0.52 (2)
	310	4.5 (3) ; 7.5 (3)	0.229 (1)	0.43 (2)
MnCo_{0.65}Fe_{0.35}P_{0.85}Si_{0.15} 390 K	10	9.0 (3)	0.315 (18)	0.99 (2)
	100	8.5 (3)	0.333 (16)	0.99 (2)
	200	7.5 (3)	0.270 (13)	0.99 (2)
	270	5.5 (3)	0.230 (12)	0.96 (2)
	280	6.0 (3)	0.265 (14)	0.92 (2)
	290	5.0 (3)	0.231 (7)	0.85 (2)
MnCo_{0.65}Fe_{0.35}P_{0.75}Si_{0.25} 328 K	100	7.5 (3)	0.322 (3)	0.99 (2)
	200	7.0 (3)	0.289 (2)	0.98 (2)
	250	5.5 (3)	0.243 (3)	0.96 (2)
	270	5.0 (3)	0.244 (4)	0.88 (2)
	280	4.5 (3)	0.241 (2)	0.79 (2)
	290	4.0 (3)	0.239 (1)	0.62 (2)
	310	4.0 (3)	0.239 (1)	0.13 (2)

Tableau A3.1: Paramètres Mössbauer affinés de $MnFe_{0.35}Co_{0.65}P_{(1-x)}Si_x$: B_{max} valeur maximale de champ hyperfin, IS déplacement isométrique, I_m/I_{m+p} proportion magnétique.

Pour comparaison avec la phase de référence MnCo_{0.65}Fe_{0.35}P celle-ci a été également mesurée antérieurement par P.Fornal. Grâce à ce composé et sachant que son comportement magnétique vu par diffraction neutronique a permis de mettre en évidence (**Chapitre III, Partie III-1.2.2**) une zone diphasée en température comprenant en équilibre une phase ferromagnétique (type MnCoP, configuration $A_xF_yC_z$) et une phase AF (type MnFeP, configuration V^+V^-), la spectrométrie Mössbauer a permis d'identifier univoquement ces deux contributions). L'affinement des paramètres hyperfins avec le code Mossmad a permis de mettre en évidence aux basses température un sextuplet avec un champ hyperfin estimé à 6.5 T vers 100 K, à plus haute

température il apparaît en fait deux champs hyperfins qui s'appliquent – le précédent réduit à 5 T vers 270 K et le second presque deux fois plus intense de 9 T. La configuration de basse température est antiferromagnétique (chiffre en bleu sur le **Tableau A3.1**) et celle de haute température est essentiellement ferromagnétique comme il a été mise en évidence précédemment (chiffre en rouge sur le **Tableau A3.1**), [FOR, 16] et **Chapitre III-1**, les spectres sont donc attribués à ces deux modes magnétiques en coexistence. Comme le champ hyperfin au noyau ^{57}Fe provient de deux contributions essentielles, celles-ci permettent ainsi de pouvoir remonter aux moments locaux. En effet la contribution dite de cœur provient du moment magnétique électronique de l'atome de fer considéré, la seconde contribution dite de champs transférés résulte de la polarisation (analoguement au champ moléculaire) des atomes magnétiques les plus proches voisins [DUB, 09]. Comme la configuration basse température est AF, celle-ci donne une contribution essentiellement nulle sur le noyau sondé. Donc le moment magnétique local du fer est proportionnel à environ 6.5 T. Beaucoup de coefficient de proportionnalité entre champ hyperfin et moment magnétique du fer ont été reportés dans la littérature [DUB, 09], cependant nous utiliserons la référence [ERI, 89] qui a déterminé pour Fe_2P , $9.4 \text{ T}/\mu_{\text{B}}$ pour le site tétraédrique et $11.1 \text{ T}/\mu_{\text{B}}$ pour le site pyramidal. Donc dans la phase AF le moment du Fe peut être estimé à $0.7 \mu_{\text{B}}$ ainsi le moment de ce site tétraédrique dans tous les affinements de diffractogrammes neutroniques reportés au Chapitre III a été «bridé» sur la base de $0.4 \mu_{\text{B}}$ environ, par ailleurs en excellent accord avec les calculs de structure électronique reportés à l'**Annexe 2**.

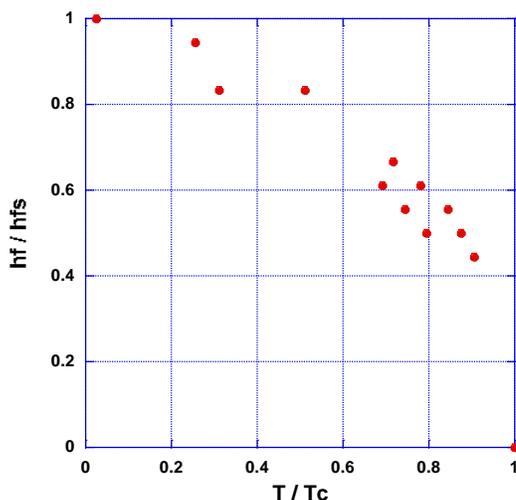


Figure A3.4 : Variation en coordonnées réduites hf/hf_S en fonction de T/T_C des champs hyperfins pour les deux composés substitués $\text{MnCo}_{0.65}\text{Fe}_{0.35}\text{P}_{0.85}\text{Si}_{0.15}$ et $\text{MnCo}_{0.65}\text{Fe}_{0.35}\text{P}_{0.75}\text{Si}_{0.25}$.

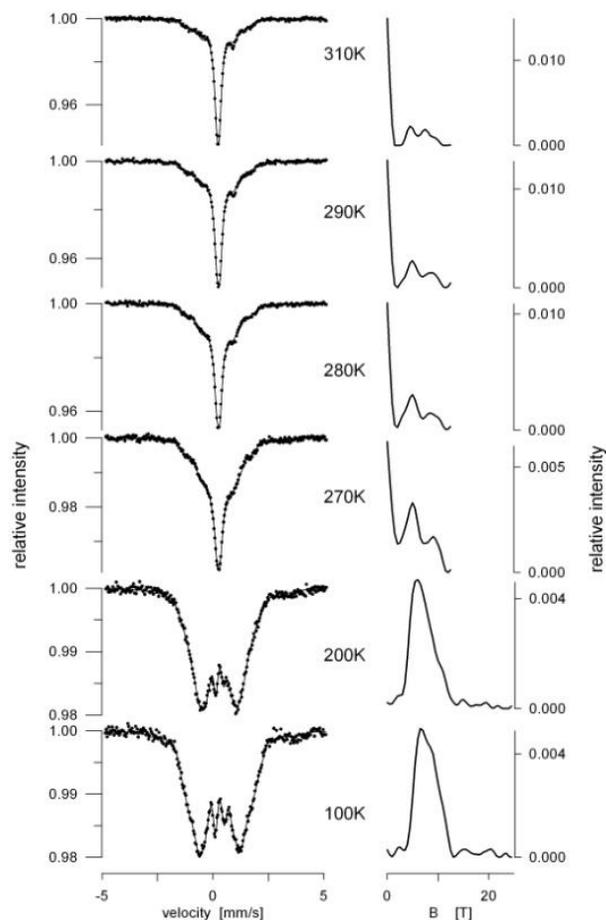


Figure A3.3 : Spectres Mössbauer enregistrés au noyau ^{57}Fe sur le site tétraédrique du composé de base et de formule $\text{MnCo}_{0.65}\text{Fe}_{0.35}\text{P}$.

Les spectres du composé de base $\text{MnCo}_{0.65}\text{Fe}_{0.35}\text{P}$ enregistrés en fonction de la température sont reportés sur la **Figure A3.3** avec l'évolution du champ hyperfin au noyau ^{57}Fe . La distribution du champ hyperfin montre que pour cette composition critique (près du point triple du diagramme de phase MnFeP - MnCoP , déjà à 300 K l'ordre ferromagnétique local est accompagné par une contribution d'ordre antiferromagnétique et sans doute également un signal paramagnétique. En dessous de 100 K, l'ordre AF devient dominant.

L'analyse des spectres des composés substitués $\text{MnCo}_{0.65}\text{Fe}_{0.35}\text{P}_{0.85}\text{Si}_{0.15}$ et $\text{MnCo}_{0.65}\text{Fe}_{0.35}\text{P}_{0.75}\text{Si}_{0.25}$ est reportée au même **Tableau A3.1**. Il apparaît que le champ hyperfin mesuré à basse température au site de fer a diminué avec la substitution ce qui est cohérent avec les mesures d'aimantation en champ fort. Pour ces composés, il est difficile d'aller plus en avant dans l'interprétation des spectres Mössbauer n'ayant pu par ailleurs réaliser d'expériences de diffraction neutronique, faute de temps de faisceau.

On a simplement reporté sur la **Figure A3.2**, en coordonnées réduites h_f/h_{FS} en fonction de T/T_C la variation des champs hyperfins en fonction de la température pour les deux composés substitués Si. Les variations sont tout à fait similaires à l'amplitude du champ hyperfin près.

- Substitutions sur les sites tétraédriques Co et Fe par Ni, $(\text{Mn}(\text{Fe}, \text{Co})\text{NiP}$).

Les composés substitués par le Ni au Co puis au Fe ont été étudiés par la suite par spectrométrie Mössbauer. Le tableau suivant résume l'essentiel des contributions hyperfines déduites à 85 K pour des composés de formule $\text{MnFe}_{0.35}\text{Co}_{0.65-x}\text{Ni}_x\text{P}$ et $\text{MnFe}_{0.35-x}\text{Co}_{0.65}\text{Ni}_x\text{P}$. On retrouve pour $\text{MnFe}_{0.35}\text{Co}_{0.50}\text{Ni}_{0.15}\text{P}$ les mêmes caractéristiques que le composé de référence à savoir ici à 85 K la superposition des contributions ferromagnétiques type MnCoP , configuration $A_xF_yC_z$ et AF type MnFeP , configuration V^+-V^- . Cependant ceci n'a pas été observé par diffraction neutronique à 100 K. Mais comme reporté à la **Figure III.26**, la mesure d'aimantation réalisée sous 0.05 T révèle bien une transition magnétique à $T \sim 112$ K vers une structure magnétique de basse température probablement incommensurable. La faiblesse des contributions de Bragg relatives à cette structure incommensurable n'a pas permis de la révéler, tout juste au-dessous de la transition. Au premier abord, la substitution de Ni à Co ne changerait pas le champ hyperfin du Fe, mais celle de Ni à Fe affaiblirait ce champ avec le taux de substitution de Ni, ce qui est en parfait accord avec les calculs de structure électronique. (**Annexe A2**).

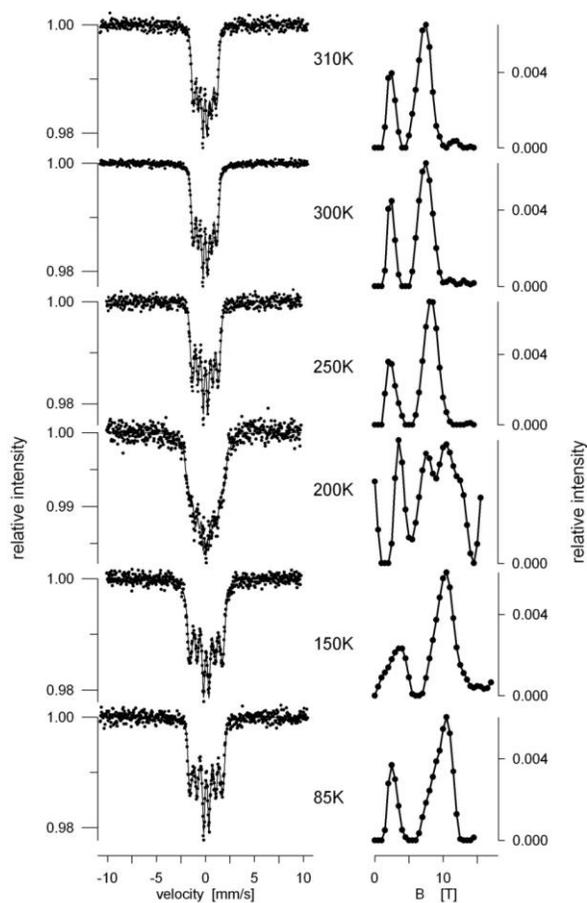


Figure A3.4 : Spectres Mössbauer au noyau ^{57}Fe du site tétraédrique de $\text{MnFe}_{0.35}\text{Co}_{0.50}\text{Ni}_{0.15}\text{P}$, le composé de base où le cobalt est substitué par 23% at. de nickel. A 200 K, on trouve que les couplages ferromagnétiques et antiferromagnétiques locaux co-existent.

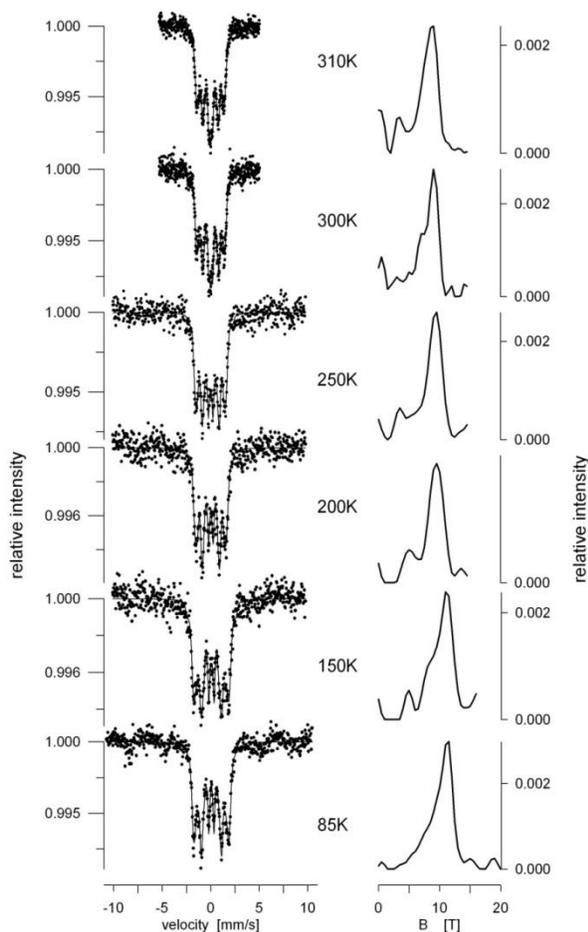


Figure A3.5 : Spectres Mössbauer au noyau ^{57}Fe du site tétraédrique de $\text{MnFe}_{0.20}\text{Co}_{0.65}\text{Ni}_{0.15}\text{P}$, le composé de base où le fer est substitué par 43% at. de nickel. Même pour de faibles substitutions de nickel, l'ordre ferromagnétique est très rapidement stabilisé

Le **Tableau A3.2** donne les valeurs des champs hyperfins mesurés à 85 K pour les deux composés substitués par le nickel en place respectivement du cobalt et du fer (**Figures A3.4 et A3.5**). On voit que l'ordre ferromagnétique est rapidement stabilisé. Comme reporté au Chapitre II, ces substitutions d'un élément à ferromagnétisme fort le nickel en place du ferromagnétique faible le fer, stabilise plus la configuration « ferromagnétique » type MnCoP, au détriment de la configuration antiferromagnétique de type MnFeP. Il en va de même avec la substitution de nickel au cobalt, avec un effet moindre, comme logiquement attendu, car le caractère fort ferromagnétique n'est que renforcé ici.

L'effet Mössbauer complète bien l'analyse neutronique permettant d'estimer le moment magnétique du fer dans cette configuration au plus à 0.5 μ_B /Fe, soit moins encore pour le site tétraédrique comportant Fe, Co et Ni. Ceci est en bon accord avec les autres affinements de structure magnétiques réalisés par ailleurs et confirmé par les calculs de la structure électronique de l'**Annexe A2**.

Composés	Temp. [K]	Phase AF/F	Champ Hyp. Exp. [T]
MnFe _{0.35} Co _{0.65} P T _c = 380 K	100 K	AF Ferro	6.5 -
	310 K	AF Ferro	4.5 7.5
(Co, Ni)			
MnFe _{0.35} Co _{0.50} Ni _{0.15} P	85 K	AF Ferro	4.3 10-11
MnFe _{0.35} Co _{0.45} Ni _{0.20} P	85 K	AF Ferro	- 11
MnFe _{0.35} Co _{0.40} Ni _{0.25} P	85 K	AF Ferro	- 9.5
MnFe _{0.35} Co _{0.30} Ni _{0.35} P	85 K	AF Ferro	- 11
(Fe, Ni)			
MnFe _{0.20} Co _{0.65} Ni _{0.15} P	85 K	AF Ferro	- 10.4
MnFe _{0.15} Co _{0.65} Ni _{0.20} P	85 K	AF Ferro	- 10.3
MnFe _{0.1} Co _{0.65} Ni _{0.25} P	85 K	AF Ferro	- 9.8

Tableau A3.2 : Valeurs des champs hyperfins déduits de la spectrométrie Mössbauer sur des composés de formule MnFe_{0.35}Co_{0.65-x}Ni_xP et MnFe_{0.35-x}Co_{0.65}Ni_xP.

[FOR, 16]: P. Fornal, J. Stanek, S. Haj-Khlifa, R. Zach, P. de Rango and D. Fruchart, 2015, Local Magnetic Properties of $\text{MnFe}_{0.35}\text{Co}_{0.65}\text{P}_{1-x}\text{Si}_x$, University Cracow, à paraître.

[DUB, 09] : S. Dubiel, 2009, Thèse de l'Université de Cracovie, Relationship between the magnetic hyperfine field and the magnetic moment.

[ERI, 89] : T. Eriksson, A. Svanet, 1989, Isomer shifts and hyperfine fields in iron compounds, J. Phys. and Condensed Matter 1, 1589-1599.

[ROG, 70]: A. Roger, Etude cristallographique et magnétique des phosphures MP et M_2P de la série du fer et de leurs solutions solides /, Université de Paris, 1970.

[ZAC, 01] : B. Sredniawa, R. Zach,*, P. Fornal, R. Duraj, A. Bombik, J. Tobola, S. Kaprzyk, S. Niziol, D. Fruchart, M. Bacmann, R. Fruchart, J. Stanek, 2001, Crystal structure, magnetic and electronic properties of $\text{MnCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{MnP}$, Journal of Alloys and Compounds 317–318, 266–273.

Abstract

Most of ternary pnictides with general formula $MM'X$ (where M and M' are transition metals and X being a p-element such as P and As) crystallize with a Fe_2P type structure exhibiting high magnetocaloric effect (MCE) with d-electron concentration close to that of Fe. Surprisingly, polytype systems $MM'X$ of Co_2P -type lead to low performances, even when involving the same metal elements, i.e., $MnFeP_{1-x}As_x$ (hexagonal) and $MnFe_{1-x}Co_xP$ (orthorhombic), which exhibit very similar magnetic phase diagrams. So the aim of the work was first to better understand the main crystalline and magnetic fundamental trends of the orthorhombic series when controlling substitutions of selected elements to specific sites e.g. Cr to Mn, Ni to Fe or Co, Si to Ge to P. Then, the goal was to optimize formula and process aiming being able to design hexagonal type compounds where As is fully replaced by safer Si, for high MCE characteristics, in view of pilot production.

At first, synthesis efforts followed by XRD analyzes, magnetization vs field and temperature, neutron scattering investigations of magnetic structures, calorimetry and comparative MCE measurements, were carried out on numerous samples forming a representative panel. Unexpectedly, the less magnetic 3d metal Ni caused cell volume anomalies vs substitution rate to Fe or Co leading the saturation magnetization to evolve non-linearly. From the several attempts, and combining mixed substitutions on metallic and non metallic sites (e.g. Ni to Co / Ge to P), the initial variation of the magnetic entropy at transition (ΔS_m) was improved by about 3 times, to reach the reference level Gd. Besides non-collinear and non-commensurate magnetic structures were established, agreeing well with ^{57}Fe Mössbauer analysis and electronic structure calculations.

The second action of this work consists in 3 parts. First, analysis involving XRD, SEM, magnetization, calorimetry... was deployed to characterize well the peculiarities of MCE promising $Mn_{1-x}Fe_xP_{1-x}Si_x$ powders of Fe_2P -type produced at a large scale by gas atomization. Of the most critical parameters was the post annealing treatment, which is expected delivering high MCE performances. Several attempts have progressively revealed the best range of temperature, annealing time and cooling down rate. Thus the ΔS_m characteristic upgraded from 0.2 to 4 J/kg.K for a variation of 0-2 T. To confirm the above results, works focused to a simple formula $MnFeP_{0.5}Si_{0.5}$ prepared from precursors and using HF melting. The goal was to better control the phase equilibrium in the quaternary system. From this step, ΔS_m up to 16 J/kg.K (0-2 T) was achieved. At the end, the method of dedicated precursor and HF melting was applied to produce different formula (various Mn/Fe and P/Si ratios), comprising the use of the atomized powders. With the gained experience 18 and then close to 24 J/kg.K (0-2 T) was reached.

In a final conclusion, chemical and topology parameters driving the critical differences in between related to the Fe_2P and Co_2P types of $MM'X$ pnictides were discussed.

Résumé

La plupart des pnictures ternaires de formule générale $MM'X$ (où M et M' sont des métaux de transition et X un élément p tel que P et As) cristallisent avec une structure dérivée de type Fe_2P présentant un effet magnétocalorique (MCE) élevé avec une concentration en électrons d proche de celle de Fe. Au contraire, les systèmes polytypes $MM'X$ de type Co_2P conduisent à des performances modestes, même lorsque les éléments métalliques sont identiques, à savoir les phases $MnFeP_{1-x}As_x$ (hexagonale) et $MnFe_{1-x}Co_xP$ (orthorhombique) présentes dans des diagrammes de phases magnétiques très similaires. Ainsi, le but de ce travail était tout d'abord de mieux comprendre l'évolution fondamentale des comportements structuraux et magnétiques de la série orthorhombique lorsqu'on effectue des substitutions partielles d'éléments choisis sur des sites spécifiques, tels que Mn par Cr, Ni par Fe ou Co, et P par Si ou Ge. D'autre part, il s'agissait d'optimiser la formulation et le procédé d'élaboration visant à concevoir des composés de type hexagonal dans lesquels As est entièrement remplacé par Si plus sûr, et présentant des performances MCE élevées, en vue d'une production pilote.

Dans un premier temps, des efforts de synthèse suivis d'analyses DRX, de mesures d'aimantation en fonction du champ et de la température, d'analyses par diffraction de neutrons des structures magnétiques, de caractérisations calorimétriques et de mesures comparatives de MCE, ont été réalisées sur de nombreux échantillons formant un panel représentatif. De manière inattendue, Ni, le métal 3d qui porte le moment magnétique le plus faible, a conduit à des anomalies de volume de la maille en fonction du taux de substitution de Fe ou de Co, induisant une évolution non linéaire de l'aimantation à saturation. Après plusieurs tentatives, et en combinant des substitutions mixtes sur les sites métalliques et non métalliques (par exemple Ni à Co / Ge à P), la variation initiale de l'entropie magnétique à la transition (ΔS_m) a été améliorée par environ un facteur 3, pour atteindre le niveau de référence du Gadolinium. En outre, des structures magnétiques non colinéaires et non commensurables aient été établies, en bon accord avec l'analyse Mössbauer ^{57}Fe et les calculs de structure électronique.

Le deuxième volet de ce travail comporte 3 parties. D'une part, des analyses de type XRD, MEB, aimantation, calorimétrie... ont été réalisées afin de caractériser les particularités des poudres magnétocaloriques $Mn_{1-x}Fe_xP_{1-x}Si_x$ de type Fe_2P produites à grande échelle par atomisation sous-jet de gaz. Le traitement de recuit après atomisation est apparu comme étant l'un des paramètres les plus importants pour accéder à des performances MCE élevées. Plusieurs essais ont permis de définir la meilleure gamme de température, le temps de recuit et la vitesse de refroidissement. Ainsi, la caractéristique ΔS_m a été améliorée de 0,2 à 4 J/kg.K pour une variation de 0-2 T. Pour conforter les résultats ci-dessus, des travaux ont été focalisés sur une formule simple - $MnFeP_{0,5}Si_{0,5}$ - préparée à partir de précurseurs et en utilisant la fusion HF. L'objectif était de mieux contrôler l'équilibre de phases dans le système quaternaire. A partir de cette étape, des performances très intéressantes ont été atteintes, avec un ΔS_m de 15 J/kg.K (0-2 T). Enfin, l'emploi de précurseurs spécifiques et de la fusion HF ont été appliqués pour produire des formules différentes (différents rapports Mn / Fe et P / Si), comprenant l'utilisation de poudres atomisées. Avec l'expérience acquise, des valeurs de 18 et de près de 24 J/kg.K (0-2 T) ont été atteintes.

En conclusion, les paramètres chimiques et topologiques gouvernant les différences majeures entre les pnictures $MM'X$ de type Fe_2P et de type Co_2P ont été discutées.