



**HAL**  
open science

# Élaboration et propriétés physiques d'oxydes à haute entropie

Florianne Vayer

► **To cite this version:**

Florianne Vayer. Élaboration et propriétés physiques d'oxydes à haute entropie. Matériaux. Université Paris-Saclay, 2023. Français. NNT : 2023UPASF040 . tel-04639086

**HAL Id: tel-04639086**

**<https://theses.hal.science/tel-04639086v1>**

Submitted on 8 Jul 2024

**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.

# Élaboration et propriétés physiques d'oxydes à haute entropie

*Synthesis and physical properties of high-entropy oxides*

## Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n° 571 : Sciences Chimiques : Molécules, Matériaux, Instrumentation et  
Biosystèmes (2MIB)

Spécialité de doctorat : Chimie

Graduate School : Chimie. Référent : Faculté des sciences d'Orsay

Thèse préparée dans l'unité de recherche **Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay (Université Paris Saclay, CNRS)**, sous la direction de **David BÉRARDAN**, Maître de conférences, et la co-direction de **Claudia DECORSE**, Maître de conférences.

Thèse soutenue à Paris-Saclay, le 05 juillet 2023 par

**Florianne VAYER**

### Composition du Jury

Membres du jury avec voix délibérative

**Pr. Talal MALLAH**

Professeur,  
Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay,  
Université Paris-Saclay

Président du jury

**Dr. Christine MARTIN**

Directrice de recherche CNRS,  
Laboratoire de Cristallographie et Sciences des Matériaux

Rapporteur & Examinatrice

**Pr. Isabelle MONOT-LAFFEZ**

Professeure,  
Laboratoire GREMAN, IUT de Blois, Université de Tours

Rapporteur & Examinatrice

**Pr. Pascale FOURY-LEYLEKIAN**

Professeure,  
Laboratoire de Physique des Solides, Université Paris-Saclay

Examinatrice

**Dr. Virginie VIALLET**

Maître de conférences,  
Laboratoire de Réactivité et de Chimie des Solides,  
Université de Picardie

Examinatrice

**Titre :** Élaboration et propriétés physiques d'oxydes à haute entropie

**Mots clés :** Oxyde à haute entropie, synthèse, propriétés physiques

**Résumé :** Les oxydes à haute entropie sont une nouvelle famille de matériaux découverte par Rost *et al.* en 2015. Dans ces composés, 5 cations sont introduits sur l'un des sous-réseaux cationiques donnant lieu à une entropie de configuration élevée. Parmi ces matériaux, les oxydes stabilisés par l'entropie sont un cas particulier dans lequel l'entropie de configuration est le terme prépondérant dans l'enthalpie libre et vient contrebalancer une enthalpie de formation défavorable. La stabilisation par le terme entropique peut conduire, dans les cas les plus intéressants, à l'obtention de cations dans des configurations inhabituelles (état de valence, coordinence ou structure), pouvant conduire à des propriétés inattendues. Les objectifs de ce travail de thèse étaient de synthétiser de nouveaux oxydes à haute entropie appartenant à trois familles de matériaux magnétiquement frustrés : des pyrochlores de terres rares ( $RE_2M_2O_7$ ), des spinelles à base de vanadium ( $MV_2O_4$ ) et des grenats à base de dysprosium ( $Dy_3M_2X_3O_{12}$  avec  $X = Ga$  ou  $Al$ ), puis d'étudier l'impact du désordre sur leur comportement magnétique.

Au cours de ce travail, de nouveaux pyrochlores à haute entropie, dans lesquels le désordre a été introduit sur le site B ont été synthétisés avec succès, avec parmi eux 8 nouvelles compositions stabilisées par l'entropie :  $RE_2(TiZrHfGeSn)_2O_7$  (avec  $RE = Gd$ - $Ho$  et  $Y$ ),  $Pr_2(TiZrHfScNb)_2O_7$ , et  $RE_2(TiGeSnAlNb)_2O_7$  (avec  $RE = Er$  et  $Y$ ). Un spinelle à base de vanadium ( $MgMnFeCoZn$ ) $V_2O_4$  et un grenat à base de dysprosium  $Dy_3(ScInGaMgZr)_2Ga_3O_{12}$  ont également été obtenus lors de ce travail.

Les propriétés magnétiques de 5 composés (les pyrochlores  $RE_2(TiZrHfGeSn)_2O_7$  (avec  $RE = Dy$  et  $Tb$ ) et  $Nd_2(TiZrHfScNb)_2O_7$ , le spinelle ( $MgMnFeCoZn$ ) $V_2O_4$  et le grenat  $Dy_3(ScInGaMgZr)_2Ga_3O_{12}$ ) ont été étudiées via différentes techniques de caractérisation : magnétométrie (DC et AC), chaleur spécifique, et diffusion neutronique. Les résultats obtenus ont montré que l'état fondamental glace de spin (pyrochlores à base de  $Dy$ ) est surprenamment sensible au désordre, alors que les états fondamentaux liquide de spin (pyrochlores à base de  $Tb$ ) et ordonné de type « All-in All-out » (pyrochlores à base de  $Nd$ ) semblent quant-à-eux être faiblement impactés par le désordre chimique. Nous avons également mis en évidence une distorsion structurale (cubique vers quadratique), ainsi qu'un ordre ferrimagnétique dans le composé ( $MgMnFeCoZn$ ) $V_2O_4$ . Enfin, les premières caractérisations réalisées sur le composé  $Dy_3(ScInGaMgZr)_2Ga_3O_{12}$  montrent des propriétés magnéto-caloriques prometteuses en particulier pour des faibles valeurs du champ magnétique.

L'ensemble de ce travail constitue une première étude (à travers le principe des oxydes à haute entropie) de l'impact du désordre chimique sur le comportement magnétique. Les résultats présentés dans ce manuscrit montrent les perspectives intéressantes que constituent les composés à haute entropie, ces derniers ouvrant la voie à de nouvelles compositions permettant ainsi de moduler finement les propriétés magnétiques.

**Title:** Synthesis and physical properties of high-entropy oxides

**Keywords:** High entropy oxides, synthesis, physical properties.

**Abstract:** High entropy oxides are a new family of materials first reported by Rost *et al.* in 2015. In these compounds, 5 cations are introduced on a cationic sublattice giving rise to a high configurational entropy. Among these materials, entropy-stabilized oxides are a special case in which the configurational entropy is the main term in the free energy and overcomes an unfavourable enthalpy of formation. Stabilization by the entropy can lead, in the most interesting cases, to one or several cations stabilized in unusual configurations (valence state, coordination and/or structural environment) and unexpected properties. The objectives of this thesis were to synthesize new high-entropy oxides belonging to three families of magnetically frustrated materials: rare-earth pyrochlores (RE<sub>2</sub>M<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), vanadium-based spinels (MV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) and dysprosium-based garnets (Dy<sub>3</sub>M<sub>2</sub>X<sub>3</sub>O<sub>12</sub> with X = Ga or Al), and to study the impact of the disorder on their magnetic behaviour.

During this work, new high-entropy pyrochlores, in which chemical disorder was introduced on the B site, were successfully synthesized, among which 8 new entropy-stabilized compositions: RE<sub>2</sub>(TiZrHfGeSn)<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (with RE = Gd-Ho and Y), Pr<sub>2</sub>(TiZrHfScNb)<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, and RE<sub>2</sub>(TiGeSnAlNb)<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (with RE = Er and Y). A vanadium based spinel (MgMnFeCoZn)V<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and a dysprosium based garnet Dy<sub>3</sub>(ScInGaMgZr)<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub> were also prepared during this work.

The magnetic properties of 5 compounds (the pyrochlores RE<sub>2</sub>(TiZrHfGeSn)<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (with RE = Dy and Tb) and Nd<sub>2</sub>(TiZrHfScNb)<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, the spinel (MgMnFeCoZn)V<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and the garnet Dy<sub>3</sub>(ScInGaMgZr)<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub>) were studied using several characterization techniques: magnetometry (DC and AC), specific heat, and neutron scattering. The results of these experiments showed that the spin-ice ground state (of Dy-based pyrochlores) is surprisingly sensitive to disorder, whereas the spin-liquid (Tb-based pyrochlores) and the "All-in All-out" order (Nd-based pyrochlores) ground states seem to be weakly affected by chemical disorder. We also found that the (MgMnFeCoZn)V<sub>2</sub>O<sub>4</sub> underwent a structural distortion transition (cubic to quadratic), followed by a ferrimagnetic one. Finally, the first characterizations carried out on the compound Dy<sub>3</sub>(ScInGaMgZr)<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub> highlight some promising magnetocaloric properties, in particular at low magnetic field.

This work is a first study of the impact of chemical disorder on magnetic behaviour in high entropy oxides. The results presented in this manuscript show interesting perspectives of high-entropy compounds, which opens possibilities of new compositions with a fine tuning of the magnetic properties.



# REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été réalisé à l'*Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay* au sein de l'équipe *Synthèse Propriétés et Modélisation des Matériaux*. Je tiens ainsi à remercier M. Nita DRAGOE et M. Jérôme CREUZE, responsables de l'équipe SP2M, pour m'y avoir accueilli. Je remercie également l'*École Normale Supérieure Paris Saclay* d'avoir financé cette thèse.

Dans un premier temps, je remercie les membres de mon jury d'avoir accepté d'y participer et de juger ce travail : Mmes Christine MARTIN et Isabelle MONOT-LAFFEZ pour avoir accepté de rapporter cette thèse, Mmes Pascale FOURY-LEYLEKIAN et Virginie VIALLET pour avoir endossé le rôle d'examinateur, et enfin M. Talal MALLAH pour avoir présidé ce jury. Je tiens également à remercier MM. Fabien GIOVANELLI et Sylvain PETIT pour leur participation en tant que membres invités de mon jury. Je remercie également M. Fabien GIOVANELLI pour avoir accepté de faire partie de mon comité de suivi de thèse.

J'ai souvent entendu au cours de ces trois années au laboratoire qu'« une bonne thèse c'est un bon thésard, un bon sujet et surtout de bons directeurs de thèse ». Je suis consciente de l'immense chance que j'ai d'avoir été encadrée par David BÉRARDAN et Claudia DECORSE, et je tiens tout particulièrement à les remercier pour cela. Je n'aurai pas pu espérer avoir de meilleurs encadrants, à la fois sur le plan scientifique que sur le plan humain. La liste des raisons pour lesquelles je tiens à vous remercier est particulièrement longue : pour votre gentillesse, votre bienveillance, votre patience et votre disponibilité ; pour les discussions scientifiques (et non scientifiques), pour le partage de vos connaissances ainsi que pour tous les précieux conseils que vous m'avez prodigués ; pour avoir réussi à me redonner le sourire lorsque le moral n'allait pas, et pour m'avoir soutenu dans mon choix pour la poursuite de ma carrière. J'ai énormément aimé travailler avec vous au cours de ces 3 années, et pour clôturer ce paragraphe, sachez que vous resterez tous les deux des exemples à suivre pour moi ! J'espère de tout cœur que l'on aura l'occasion de se recroiser dans le futur.

Ce travail de thèse n'aurait également pas été possible sans les nombreux collaborateurs, que je tiens à remercier :

Tout d'abord, je remercie François BRISSET et Diana DRAGOE de l'ICMMO pour avoir réalisé des caractérisations, respectivement du MEB/EDX et de l'XPS, sur mes échantillons, ainsi que pour les discussions que nous avons eues sur ces caractérisations.

Je tiens à remercier très chaleureusement Sylvain PETIT, Françoise DAMAY, Dalila BOUNOUA et Nicolas MARTIN du Laboratoire Léon Brillouin. Pour vous également, la liste des raisons pour lesquelles j'ai à vous remercier est bien longue ! Je vous remercie pour avoir cru dès le début à l'intérêt que présente les pyrochlores (puis les grenats) à haute entropie, pour m'avoir accompagné dans les mesures de diffusion neutroniques (autant pour l'écriture des proposals, pour les manipes et pour leurs exploitations), ainsi que pour les (très) nombreuses

discussions que nous avons pu avoir ensemble. Je me souviendrais longtemps de nos péripéties lors des mesures à PSI ...

Je voudrais également remercier tout particulièrement Elsa LHOTEL de l'Institut Néel, pour avoir réalisé des mesures de magnétométrie et de chaleur spécifique à très basses températures sur mes échantillons, pour m'avoir accueillie une semaine dans son laboratoire et m'avoir permis de participer à une partie de ces mesures, ainsi que pour tous les conseils et discussions.

Pour continuer sur la caractérisation des pyrochlores à haute entropie, je souhaiterais remercier Maria GAZDA et son équipe (de l'Université de Danzig) pour avoir réalisé des mesures de spectroscopie d'impédance à haute température sur mes échantillons.

Je souhaiterais remercier Tomohiro TAKAYAMA, Hidenori TAKAGI et Sebastian BETTE de l'Institut Max Planck pour la recherche sur l'état solide de Stuttgart, pour avoir réalisé les caractérisations sur mes échantillons de spinelles à base de vanadium.

Bien qu'aucun résultat de croissance cristalline n'apparaisse dans ce manuscrit, je tiens à remercier Monica CIOMAGA HATNEAN pour avoir réalisé différents essais de croissance sur mes échantillons. Je tiens également à te remercier pour la gentillesse dont tu as fait preuve lors de mes visites à PSI et notamment la première fois que je suis venue ! J'étais très stressée de faire ma première mesure de diffraction de neutron, et ta bienveillance m'a permis d'apprécier d'autant plus ces quelques jours en Suisse.

Enfin, je tiens à remercier les différents local contacts : Claire COLLIN (D1B, ILL), Stéphane ROLL (PANTHER, ILL), Vladimir POMJAKUSHIN et Denis SHEPTYAKOV (HRPT, SINQ), Jan EMBS (FOCUS, SINQ), Tom FENELL (EIGER, SINQ) et Jonathan WHITE (SANS-1, SINQ). Bien que certains instruments aient parfois été capricieux, ils ont été indispensables à la bonne réussite des mesures présentées dans ce travail.

Pour commencer la partie moins officielle de mes remerciements, je commencerai par paraphraser Otis (scribe bien connu pour les fans d'Astérix et Obélix) : « Vous savez, moi je ne crois pas qu'il y ait de bonne ou de mauvaise situation. Moi, si je devais résumer ma vie aujourd'hui avec vous, je dirais que c'est d'abord des rencontres », et je rajouterai que ce sont ces rencontres qui font de la thèse une expérience aussi enrichissante !

Je vais commencer par remercier Nita DRAGOE pour m'avoir fait confiance il y a un peu plus de cinq ans et m'avoir recommandée auprès de Hidenori TAKAGI dans le cadre d'un stage à l'Institut Max Planck de Stuttgart. C'est par lui que s'est mis en place l'engrenage qui m'a conduite à venir en thèse à l'ICMMO.

Cette thèse, comme toutes les autres, n'a pas été un long fleuve tranquille, et elle n'aurait pas été possible sans les membres de l'équipe SP2M. La bonne humeur et l'entraide qui règne dans le labo sont particulièrement importantes pour retrouver de la motivation dans les moments plus difficiles. Le COVID n'a pas aidé, mais je tiens à tous vous remercier pour votre bonne humeur ; pour les goûters, les barbecues (sans barbecue ...), les concours de gâteaux, le molkky, le

championnat de palet breton, .... Je souhaiterais également remercier Nelly, Virginie et Maryline pour leur gentillesse et pour leur aide.

Au cours de cette thèse, j'ai eu la chance d'encadrer deux stagiaires de master, Thomas FOURGASSIE et Margaux LASSERRE, qui ont été tous les deux de super stagiaires, toujours prêts à travailler, et ils ont synthétisés de nombreux échantillons au cours de leur stage respectif. Je vous remercie pour votre aide, et je vous souhaite bonne chance pour la suite !!

J'ai gardé les 3 meilleurs pour la fin ... un immense merci aux « Pious » (Narimane et Yann), ainsi qu'à Adrien ! Merci pour tout ! pour votre gentillesse, votre humour, pour les soirées raclette, bowling, jeux ... Le seul regret que j'ai, c'est que vous ne soyez pas arrivés plus tôt au labo ! Un merci tout spécial à Adrien pour le soutien que tu as été à la fin de la thèse (merci surtout pour les gâteaux !!). Il restera ici une preuve écrite de notre pacte et de ma promesse de te faire un gâteau par chapitre lors de la rédaction de ton HDR.

Enfin, je finirai par remercier ma famille (en particulier mes parents et ma sœur), Émilie et Tania qui ont été d'un soutien inconditionnel ces dernières années.

Merci à tous ! Et je remercie également ceux que j'ai pu oublier (en espérant que vous ne m'en voudrez pas trop) !!



# TABLE DES MATIÈRES

---

<b>INTRODUCTION GÉNÉRALE</b> .....	1
<b>CHAPITRE 1. ÉTAT DE L'ART</b> .....	3
1.I. Oxydes à haute entropie et oxydes stabilisés par l'entropie.....	4
1.I.1. Aspects historiques .....	4
1.I.2. Considérations thermodynamiques .....	6
1.I.3. Oxydes stabilisés par l'entropie .....	11
1.I.4. Quelques propriétés remarquables dans les oxydes à haute entropie.....	15
1.II. Frustration magnétique .....	17
1.II.1. Anisotropie magnétique.....	17
1.II.2. Aspects historiques .....	18
1.II.3. Frustration magnétique d'interaction.....	18
1.II.4. Frustration magnétique géométrique .....	19
1.II.5. Exemples de réseaux géométriquement frustrés.....	21
1.II.6. Frustration géométrique dans un réseau pyrochlore .....	22
1.II.7. Frustration magnétique géométrique et désordre.....	24
1.III. Motivations et objectifs de l'étude .....	25
<b>CHAPITRE 2. MÉTHODES EXPÉRIMENTALES</b> .....	27
2.I. Synthèse des échantillons.....	28
2.II. Mesures de diffraction des rayons X .....	28
2.III. Mesures de magnétométrie.....	30
2.III.1. Principe de fonctionnement du VSM et du magnétomètre SQUID .....	30
2.III.2. Grandeurs mesurées .....	32
2.III.3. Mise en place expérimentale des mesures.....	33
2.III.4. Correction du champ démagnétisant .....	34
2.III.5. Exploitation des données de magnétométrie .....	36
2.IV. Mesures de chaleur spécifique .....	37
2.IV.1. Principe de la mesure .....	38
2.IV.2. Détermination de la chaleur spécifique et de l'entropie magnétique .....	40
2.V. Mesures de diffusion de neutrons .....	41
2.V.1. Interaction neutron-matière .....	41
2.V.2. Mesures de diffraction de neutrons .....	45
2.V.3. Diffusion inélastique des neutrons .....	47

2.VI. Mesures à très basse température .....	50
<b>CHAPITRE 3. VERSATILITÉ CHIMIQUE DANS LES PYROCHLORES À HAUTE ENTROPIE .....</b>	<b>51</b>
3.I. Introduction.....	52
3.I.1. Structure pyrochlore.....	52
3.I.2. Quelques propriétés intéressantes des composés à structure pyrochlore .....	56
3.I.3. État de l'art sur les pyrochlores à haute entropie .....	59
3.II. Design et synthèse de nouveaux pyrochlores à haute entropie.....	60
3.II.1. Choix des compositions.....	60
3.II.2. Conditions de synthèse .....	64
3.III. Étude des composés de la famille $RE_2(TiZrHfGeSn)_2O_7$ .....	65
3.III.1. Cas des composés $RE = Gd - Dy$ .....	65
3.III.2. Cas des composés $RE = Er$ et $Yb$ .....	68
3.III.3. Cas des composés $RE = Ho$ et $Y$ .....	70
3.III.4. Cas des composés $RE = Sm$ et $Eu$ .....	71
3.III.5. Cas des composés $RE = Pr$ et $Nd$ .....	72
3.III.6. Résumé et discussion sur les composés $RE_2(TiZrHfGeSn)_2O_7$ .....	72
3.IV. Substitutions isovalentes sur le site B dans $RE_2(TiZrHfGeSn)_2O_7$ .....	73
3.IV.1. Composé $RE_2(TiZrHfCeSn)_2O_7$ .....	73
3.IV.2. Composé $RE_2(TiZrHfMnSn)_2O_7$ .....	75
3.IV.3. Composé $RE_2(TiZrHfGeRu)_2O_7$ .....	75
3.V. Substitutions aliovalentes de $Ge^{4+}/Sn^{4+}$ par $Sc^{3+}/Nb^{5+}$ .....	77
3.VI. Substitutions aliovalentes de $Zr^{4+}/Hf^{4+}$ par $Al^{3+}/Nb^{5+}$ .....	80
3.VII. Autres substitutions aliovalentes.....	84
3.VIII. Dopage $Ca^{2+}$ sur le site A : $(Dy_{1-x}Ca_x)_2(TiZrHfGeSn)_2O_{7-\delta}$ .....	90
3.IX. Conclusion partielle du chapitre.....	92
<b>CHAPITRE 4. IMPACT DU DÉSORDRE SUR LE COMPORTEMENT MAGNÉTIQUE DE PYROCHLORES DE TERRE RARE.....</b>	<b>95</b>
4.I. Présentation du comportement magnétique des composés parents.....	97
4.I.1. Interactions magnétiques et modèle de la glace de spin dipolaire .....	97
4.I.2. Pyrochlores à base de Dy ( $Dy_2Ti_2O_7$ : Glace de spin dipolaire) .....	99
4.I.2. Pyrochlores à base de Tb ( $Tb_2Ti_2O_7$ : Liquide de spin) .....	102
4.I.3. Pyrochlores à base de Nd ( $Nd_2Zr_2O_7$ : Fragmentation magnétique).....	104
4.I.4. Motivation de l'étude .....	106
4.II. Étude du composé $Dy_2(TiZrHfGeSn)_2O_7$ .....	108
4.II.1. Étude préliminaire .....	108

4.II.2. Étude de la diffusion diffuse magnétique .....	112
4.II.3. Étude de la chaleur spécifique et entropie magnétique.....	115
4.II.4. Étude de la susceptibilité magnétique AC .....	115
4.II.5. Discussion et conclusion.....	117
<b>4.III. Étude du composé <math>Tb_2(TiZrHfGeSn)_2O_7</math> .....</b>	<b>121</b>
4.III.1. Étude préliminaire .....	121
4.III.2. Étude de la chaleur spécifique.....	126
4.III.3. Étude de la diffusion diffuse.....	129
4.III.4. Conclusion et perspectives .....	131
<b>4.IV. Étude du composé <math>Nd_2(TiZrHfScNb)_2O_7</math>.....</b>	<b>132</b>
4.IV.1. Étude préliminaire .....	132
4.IV.2. Étude de la chaleur spécifique.....	136
4.IV.3. Étude de la susceptibilité magnétique AC.....	137
4.IV.4. Étude par diffusion inélastique des neutrons.....	138
4.IV.5. Conclusion et perspectives .....	140
<b>4.V. Conclusion partielle du chapitre .....</b>	<b>140</b>
<b>CHAPITRE 5. ÉTUDE DE SPINELLES À HAUTE ENTROPIE À BASE DE VANADIUM .....</b>	<b>143</b>
<b>5.I. Introduction.....</b>	<b>144</b>
5.I.1. Structure spinelle.....	144
5.I.2. Propriétés magnétiques des spinelles à base de vanadium.....	145
5.I.3. Motivation de l'étude .....	150
<b>5.II. Synthèse du composé <math>(MgCoNiCuZn)V_2O_4</math>.....</b>	<b>151</b>
5.II.1. Choix de la composition .....	151
5.II.2. Synthèse en tube scellé .....	151
5.II.3. Synthèse par SPS .....	152
<b>5.III. Synthèse et étude du composé <math>(MgMnFeCoZn)V_2O_4</math>.....</b>	<b>154</b>
5.III.1. Synthèse et caractérisation structurale.....	154
5.III.2. Mesures d'aimantation .....	156
5.III.3. Mesures de chaleur spécifique.....	157
5.III.4. Mesures de diffraction de neutrons .....	158
5.III.5. Mesures de diffraction des rayons X en température .....	160
5.III.6. Conclusions et perspectives.....	162
<b>5.IV. Conclusion partielle du chapitre.....</b>	<b>164</b>
<b>CHAPITRE 6. ÉTUDE DE GRENATS À HAUTE ENTROPIE À BASE DE DYSPROSIUM .....</b>	<b>165</b>
<b>6.I. Introduction.....</b>	<b>166</b>

6.I.1. Structure grenat.....	166
6.I.2. Effet magnétocalorique et intérêt des grenats .....	167
6.I.3. Comportement magnétique des grenats à base de Dy <sup>3+</sup> .....	170
6.I.4. Motivations de l'étude .....	171
<b>6.II. Synthèse de quelques grenats à base de dysprosium .....</b>	<b>172</b>
6.II.1. Choix des compositions .....	172
6.II.2. Conditions de synthèse .....	174
6.II.3. Résultats des synthèses .....	174
<b>6.III. Étude du composé Dy<sub>3</sub>(ScInGaMgZr)<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub>.....</b>	<b>176</b>
6.III.1. Caractérisation structurale .....	176
6.III.2. Mesures d'aimantation .....	177
6.III.3. Caractérisation de l'effet magnétocalorique.....	177
6.III.4. Anisotropie et ordre magnétique .....	179
<b>6.IV. Conclusion partielle du chapitre.....</b>	<b>182</b>
 <b>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>185</b>
 <b>ANNEXES.....</b>	<b>189</b>
 <b>RÉFÉRENCES .....</b>	<b>227</b>

# INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les oxydes stabilisés par l'entropie sont une nouvelle famille de matériaux introduits par C.M. Rost *al.* en 2015 [1] et qui connaissent, depuis lors, un intérêt croissant. Ils sont dérivés du concept d'alliage à haute entropie proposé par B. Cantor [2] et J.-W. Yeh [3]. L'originalité de ces matériaux réside dans le changement de paradigme à la base de leur élaboration en explorant de nouvelles compositions dans la région centrale des diagrammes de phase, et en utilisant l'entropie de configuration comme moteur dans l'obtention de nouveaux composés.

L'obtention de ces nouveaux matériaux repose sur le principe suivant : lorsqu'un mélange contenant un nombre suffisant d'oxydes binaires en proportion stœchiométrique est chauffé à haute température, le terme d'entropie de configuration peut devenir prépondérant dans l'enthalpie libre de Gibbs. Il se forme alors un composé monophasé, appelé oxyde stabilisé par l'entropie, caractérisé par un mélange aléatoire des cations sur un sous-réseau cationique. En raison de leur complexité et du désordre chimique, les propriétés physiques de ces matériaux sont difficiles à prévoir. Cependant, plusieurs de leurs propriétés se sont d'ores et déjà révélées surprenantes et intéressantes, avec pour certaines un fort potentiel applicatif. On peut par exemple citer deux propriétés observées dans le composé  $(\text{MgCoNiCuZn})\text{O}$  : une conductivité « super-ionique » des ions lithium et sodium, ce qui rend ces composés prometteurs pour des applications en tant qu'électrolytes dans des batteries tout solide, ou encore un ordre antiferromagnétique à longue distance, inattendu du fait du désordre chimique très important dans ce système. Les oxydes stabilisés par l'entropie font partie d'une famille de matériaux plus large : les oxydes à haute entropie. Ces derniers sont caractérisés par une entropie de configuration élevée, correspondant à un minimum de 5 cations introduits en proportion stœchiométrique sur un sous-réseau, et ce sans présumer d'une stabilisation effective par le terme d'entropie de configuration, dont la valeur peut tout autant être supérieure qu'inférieure à l'enthalpie.

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons combiné le principe des oxydes à haut entropie avec celui de la frustration magnétique. Ce choix a été motivé par la physique très riche que possèdent les matériaux magnétiquement frustrés dans lesquels des comportements magnétiques originaux, tels que des glaces de spin ( $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  et  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ) ou des liquides de spin ( $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ), ont été découverts [4]. Les oxydes stabilisés par l'entropie apparaissent ainsi comme une parfaite opportunité permettant de tester la robustesse de différents états fondamentaux vis-à-vis du désordre chimique et/ou structural.

Dans ce contexte, le travail présenté dans ce manuscrit s'intéresse à deux aspects. Le premier concerne l'élaboration de nouvelles compositions d'oxydes à haute entropie, en proposant notamment une réflexion sur les compositions pertinentes à synthétiser et les conditions permettant d'obtenir des composés stabilisés par l'entropie. Le second consiste en l'étude du

comportement magnétique des nouveaux composés synthétisés, avec pour objectif d'améliorer la compréhension de l'impact du désordre sur les propriétés magnétiques dans différentes familles de matériaux magnétiquement frustrés (des pyrochlores et grenats de terre rare, ainsi que des spinelles à base de vanadium).

Le **CHAPITRE 1** est divisé en deux parties et permet d'introduire deux notions fondamentales à ce travail, avec d'une part une présentation des oxydes à haute entropie et des oxydes stabilisés par l'entropie, et d'autre part les notions de magnétisme frustré nécessaires à la compréhension de ce manuscrit.

Le **CHAPITRE 2** présente les techniques expérimentales utilisées lors de ce travail, comprenant la synthèse des échantillons, leur caractérisation structurale par diffraction des rayons X, ainsi que les différentes techniques de caractérisation des propriétés magnétiques (mesures de magnétométrie, de chaleur spécifique et de diffusion neutronique).

Les **CHAPITRES 3 et 4** sont consacrés à la famille des pyrochlores ( $A_2B_2O_7$ ) à haute entropie. Le **CHAPITRE 3** s'intéresse au design et à la synthèse de nouvelles compositions de pyrochlores à haute entropie avec le désordre introduit sur le site B. Le **CHAPITRE 4** se focalise sur l'étude du comportement magnétique de trois pyrochlores synthétisés lors de ce travail ( $Dy_2(TiZrHfGeSn)_2O_7$ ,  $Tb_2(TiZrHfGeSn)_2O_7$  et  $Nd_2(TiZrHfScNb)_2O_7$ ), permettant de sonder la robustesse vis-à-vis du désordre de trois états fondamentaux : glace de spin du  $Dy_2Ti_2O_7$ , liquide de spin du  $Tb_2Ti_2O_7$ , et l'ordre à longue distance « All-in All-out » associé à la fragmentation du premier état excité dans le composé  $Nd_2Zr_2O_7$ .

Les **CHAPITRES 5 et 6** constituent deux études préliminaires sur deux autres familles de composés regroupant à la fois les résultats des synthèses de nouveaux composés et l'étude de leur comportement magnétique. Le **CHAPITRE 5** porte sur des spinelles à base de vanadium ( $AV_2O_4$ ) et, à travers l'étude du composé  $(MgMnFeCoZn)V_2O_4$ , s'intéresse plus particulièrement à l'impact du désordre chimique sur les mises en ordre magnétique et orbitale. Le **CHAPITRE 6** présente les premiers résultats obtenus sur des grenats à base de dysprosium ( $Dy_3B_2C_3O_{12}$ ), et propose une première étude des propriétés magnétiques et magnéto-caloriques d'un nouveau grenat à haute entropie ( $Dy_3(ScInGaMgZr)_2Ga_3O_{12}$ ).

Les **ANNEXES 1 à 3** fournissent des informations sur les précurseurs utilisés lors des synthèses ainsi que des données supplémentaires au CHAPITRE 3. Deux autres chapitres annexes (**ANNEXES 4 et 5**) complètent ce travail en présentant d'une part, dans l'**ANNEXE 4**, une première étude des propriétés physiques (magnétiques, électriques, thermiques et optiques) des pyrochlores à haute entropie présentés au CHAPITRE 3, et d'autre part, dans l'**ANNEXE 5**, les premiers résultats de synthèse et de caractérisations obtenus sur la famille des composés à chaînes de spin issus du composé parent  $BaMgV_2O_8$ .

# CHAPITRE 1

## ÉTAT DE L'ART

---

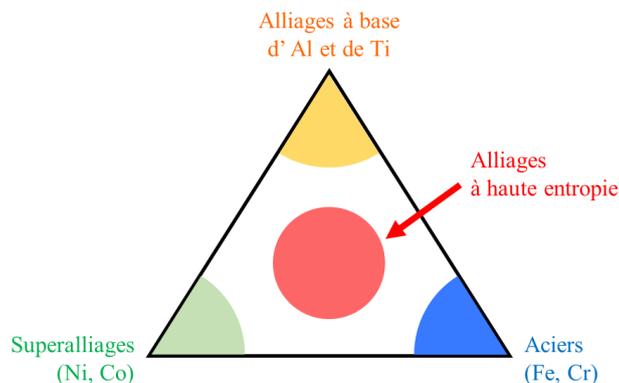
1.I. Oxydes à haute entropie et oxydes stabilisés par l'entropie.....	4
1.I.1. Aspects historiques .....	4
1.I.2. Considérations thermodynamiques .....	6
1.I.2.a. Thermodynamique de formation d'une solution solide à 2 constituants .....	6
1.I.2.b. Règles de Hume-Rothery .....	8
1.I.2.c. Entropie de configuration .....	8
1.I.2.d. Stabilisation entropique.....	9
1.I.3. Oxydes stabilisés par l'entropie .....	11
1.I.3.a. Oxydes à haute entropie vs. oxydes stabilisés par l'entropie .....	11
1.I.3.b. Design d'un oxyde stabilisé par l'entropie.....	12
1.I.3.c. (MgCoNiCuZn)O : un exemple de composé stabilisé par l'entropie .....	12
1.I.4. Quelques propriétés remarquables dans les oxydes à haute entropie.....	15
1.I.4.a. Conduction thermique dans les oxydes à haute entropie.....	15
1.I.4.b. Conduction superionique des ions $\text{Li}^+$ dans $(\text{MgCoNiCuZn})_{1-x}\text{Li}_x\text{O}$ .....	15
1.I.4.c. Ordre magnétique à longue distance dans $(\text{MgCoNiCuZn})\text{O}$ .....	16
1.II. Frustration magnétique .....	17
1.II.1. Anisotropie magnétique .....	17
1.II.2. Aspects historiques .....	18
1.II.3. Frustration magnétique d'interaction.....	18
1.II.4. Frustration magnétique géométrique .....	19
1.II.4.a. Influence de l'anisotropie magnétique .....	19
1.II.4.b. Dégénérescence de l'état fondamental et entropie résiduelle .....	20
1.II.5. Exemples de réseaux géométriquement frustrés.....	21
1.II.6. Frustration géométrique dans un réseau pyrochlore .....	22
1.II.6.a. Anisotropie Heisenberg et couplage antiferromagnétique .....	22
1.II.6.b. Anisotropie Ising et couplage ferromagnétique .....	22
1.II.7. Frustration magnétique géométrique et désordre.....	24
1.III. Motivations et objectifs de l'étude .....	25

## 1.I. Oxydes à haute entropie et oxydes stabilisés par l'entropie

### 1.I.1. Aspects historiques

La stratégie traditionnelle de développement d'un nouveau matériau s'appuie en premier lieu sur le choix d'une matrice, c'est-à-dire un élément majoritaire sélectionné pour ses propriétés (en vue de répondre aux principales contraintes d'un cahier des charges), dans cette matrice quelques pourcents d'un (ou plusieurs) autre élément minoritaire sont ajoutés afin d'améliorer certaines propriétés (mécaniques, chimiques comme la résistance à la corrosion). Cette stratégie d'élaboration peut être illustrée sur l'exemple de certains superalliages, dans lesquels la phase principale est constituée d'une matrice à base de nickel, et où un grand nombre d'éléments mineurs (Co, Cr, Al, Ti, Nb, ...) sont introduits à hauteur de quelques pourcents afin d'en améliorer les propriétés (résistance mécanique à haute température, résistance à la corrosion [5]). Cependant, les taux de dopage sont limités par la solubilité du dopant dans la matrice. En effet lorsque la limite de solubilité est dépassée, d'autres phases (composés définis / intermétalliques) se forment alors dans le matériau, et peuvent en détériorer les propriétés.

Les alliages à haute entropie ((HEAs pour « high entropy alloys ») constituent une approche originale dans le développement de nouveaux matériaux. Ces derniers sont des « alliages multi-composants, dont chaque élément est très concentré, ou autrement dit pour lesquels la distinction entre éléments majoritaires et mineurs n'est plus pertinente » [6]. À la différence de l'approche classique par le dopage, limitée aux extrémités des diagrammes de phase, le cadre des alliages à haute entropie propose d'explorer la partie centrale de ces diagrammes (FIGURE 1.1).



**FIGURE 1.1.** Pseudo diagramme ternaire montrant le changement de paradigme entre les alliages « traditionnels », tels que les alliages Al/Ti, les aciers ou les superalliages, et les alliages à haute entropie (adapté selon [6]).

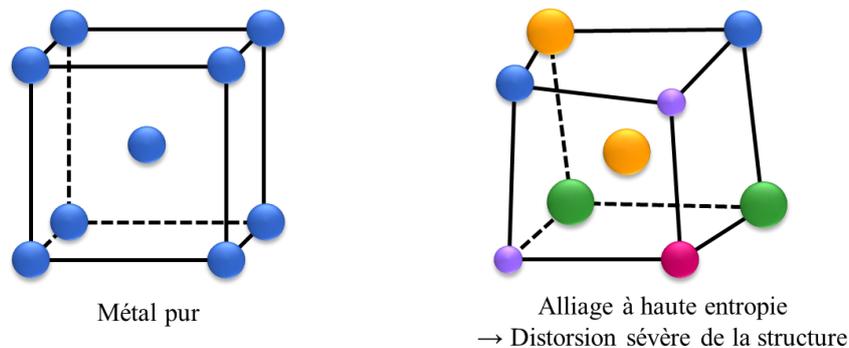
Les premiers articles rapportant la synthèse et l'étude de tels alliages n'ont été publiés qu'en 2004 indépendamment par B. Cantor et J.-W. Yeh respectivement sur les systèmes FeCrMnNiCo ( $\text{Fe}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.2}$ )<sup>1</sup> [2] et CuCrNiCrAl<sub>x</sub>Fe [3]. À la suite de ces premières études, deux définitions ont été proposées pour définir les alliages à haute entropie, en se basant

<sup>1</sup> Pour l'ensemble de ce manuscrit, la notation des compositions sera simplifiée de la manière suivante : Dès lors que les constituants sont présents en quantité stœchiométrique, la stœchiométrie n'est pas indiquée. Ainsi le composé FeCrMnNiCo correspond à  $\text{Fe}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.2}$ .

soit sur le nombre d'éléments présents dans la composition (5 éléments dans des proportions comprises entre 5% et 35% [3]), soit à partir de la valeur de l'entropie de configuration ( $S_{\text{config}} > 1.51 R$ , avec  $R$  la constante des gaz parfait). En complément de ces définitions, quatre effets de base (appelé « Core effects ») ont été proposés pour expliquer et prédire les propriétés des alliages à haute entropie [7] :

- Une *entropie de configuration élevée* qui serait à l'origine de l'obtention de composés monophasés et cristallisant dans une structure simple (cubique centré ou à faces centrées, ou hexagonale compacte). En effet, il est rare d'observer une miscibilité totale sur l'ensemble de la gamme de composition, et ce même pour un système binaire, où une solution solide est généralement observée uniquement pour des taux de substitution limités. Cette observation est d'autant plus valable lorsque le nombre de composants dans le système augmente. La règle des phases de Gibbs ( $P = C + 1 - F$ ), qui peut être utilisée pour prédire le nombre de phases possibles (noté  $P$ ) dans un système à  $C$  composants et  $F$  degrés de liberté, met en évidence qu'il devient peu probable de former une solution solide lorsque le nombre de composants dans le système devient élevé. Une stabilisation d'origine entropique a ainsi été évoquée pour expliquer l'observation (a priori inattendue) d'une solution solide dans les alliages à haute entropie. Le principe thermodynamique derrière cet effet sera détaillé dans le paragraphe suivant. On peut noter dès à présent que l'idée qu'une entropie de configuration élevée soit une condition suffisante a rapidement été remise en cause [8], et il est nécessaire de prendre en considération d'autres facteurs (notamment l'enthalpie de réaction) lors du design d'un nouveau matériau à haute entropie.

- Une *distorsion sévère de la structure* résultant des différences de volume et de masse des différents éléments constitutifs (cf. FIGURE 1.2).



**FIGURE 1.2.** Distorsion de la structure d'un alliage à haute entropie dans le cadre d'une maille cubique centrée.

Cette distorsion empêche ainsi la propagation des dislocations, et renforce la dureté du matériau, lui conférant alors une meilleure résistance mécanique. Elle augmente également le phénomène de diffusion des électrons et des phonons, ce qui entraîne une conductivité thermique et électrique plus faible.

- Des *coefficients de diffusion atomique faibles*, qui permettent d'expliquer les faibles cinétiques de ségrégation de phase ou de formation de nano-précipités observées dans les alliages à haute entropie. En effet, du fait du désordre chimique, les atomes diffusants dans ces systèmes

rencontrent des environnements chimiques très différents. Les barrières de potentiel à franchir lors du saut d'un site à l'autre varient alors beaucoup entre les différents sites. Par conséquent, il existe des sites avec une barrière de potentiel plus faible, ce qui augmente la probabilité que l'atome y soit piégé, et au contraire, des sites avec une barrière de potentiel plus élevée, ce qui augmente la probabilité que l'atome diffusant retourne sur son site d'origine. La vitesse de diffusion s'en trouve ainsi réduite. Un tel effet a par exemple été observé dans les composés CoCrFeMnNi [9] et dans AlCoCrFeNi [10].

- Un *effet synergique* (ou « Cocktail Effect »), proposé pour la première fois par Ranganathan [11], et qui ouvre la possibilité d'obtenir des propriétés intrinsèques supplémentaires dans les alliages à haute entropie en comparaison de la somme de celles des éléments constitutifs purs.

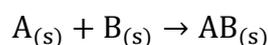
L'étude des alliages à haute entropie s'est principalement concentrée autour de leurs propriétés mécaniques. Un exemple est celui du composé CoCrFeMnNi, qui présente une ténacité et une résistance à la fatigue supérieures à celles des alliages traditionnels à température ambiante [12]. Les mesures de ténacité à différentes températures ont montrées que ces propriétés demeurent à basse température (réalisée jusqu'à 77 K), ce qui permettrait d'utiliser cet alliage pour des applications en cryogénie [12]. De plus, les propriétés mécaniques de cet alliage étant conservées après soudage [13], des applications, pour lesquelles l'utilisation de soudures est inévitable peuvent être également envisagées dans l'obtention des pièces finales, comme dans les domaines de l'aérospatiale ou de l'aéronautique.

À la suite des alliages à haute entropie, le concept de matériaux à haute entropie a été étendu à un grand nombre d'autres familles de matériaux, tels que des nitrures ((CrMoNbVZr)N [14], des oxydes [1], sur lesquels nous nous focaliserons dans la suite de ce travail, ou encore des carbures (eg. (HfNbTaTiZr)C [15]). Des propriétés remarquables ont également été découvertes dans ces nouvelles familles de matériaux. Par exemple, certains nitrures (notamment (CrMoNbVZr)N) se sont révélés être de bons candidats en tant que matériaux d'électrode pour la réalisation de supercondensateurs [14] : la capacité d'une électrode réalisée dans le (CrMoNbVZr)N est deux fois supérieure à celle du matériau de référence VN@C (une électrode en nitrure de vanadium recouverte par dépôt de carbone), avec 78 F.g<sup>-1</sup> pour (CrMoNbVZr)N, alors qu'elle est de 47 F.g<sup>-1</sup> pour VN@C.

## **1.I.2. Considérations thermodynamiques**

### **1.I.2.a. Thermodynamique de formation d'une solution solide à 2 constituants**

Dans ce paragraphe, nous considérons la réaction à l'état solide entre deux réactifs A<sub>(s)</sub> et B<sub>(s)</sub> pour donner la solution solide AB<sub>(s)</sub> :



La fonction d'état la plus adaptée à l'étude de ce système en condition monobare ainsi qu'à la détermination des phases thermodynamiquement stables à l'équilibre est l'enthalpie libre de réaction (ou énergie libre de Gibbs)  $\Delta_r G$ . Elle est reliée à l'enthalpie de réaction  $\Delta_r H$  (traduisant l'énergie des interactions mises en jeu), à l'entropie de réaction  $\Delta_r S$  (traduisant le désordre et les défauts), ainsi qu'à la température  $T$  selon l'équation (1.1).

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \cdot \Delta_r S \quad (1.1)$$

Dans les cas simples, les grandeurs considérées ici correspondent à des grandeurs de mélange, et dans le cadre du modèle du mélange idéal (ie. dans lequel les interactions A-A et B-B sont en moyenne les mêmes que les interactions A-B), on peut montrer que l'enthalpie ( $\Delta_{\text{mix}}^{\text{idéal}} H$ ) et l'entropie ( $\Delta_{\text{mix}}^{\text{idéal}} S$ ) de mélange s'expriment selon les équations (1.2) et (1.3).

$$\Delta_{\text{mix}}^{\text{idéal}} H = 0 \quad (1.2)$$

$$\Delta_{\text{mix}}^{\text{idéal}} S = -R(x_A \cdot \ln(x_A) + x_B \cdot \ln(x_B)) \quad (1.3)$$

où  $x_A$  et  $x_B$  sont les fractions molaires des composés A et B dans le mélange. Les deux expressions (1.2) et (1.3) permettent de montrer que pour un mélange idéal,  $\Delta_{\text{mix}}^{\text{idéal}} G$  est toujours négatif ( $\Delta_{\text{mix}}^{\text{idéal}} S > 0$ ), la formation de la solution solide est toujours favorisée thermodynamiquement, et l'entropie est le seul moteur au mélange de A et B forçant le système à présenter une répartition complètement aléatoire, maximisant l'entropie.

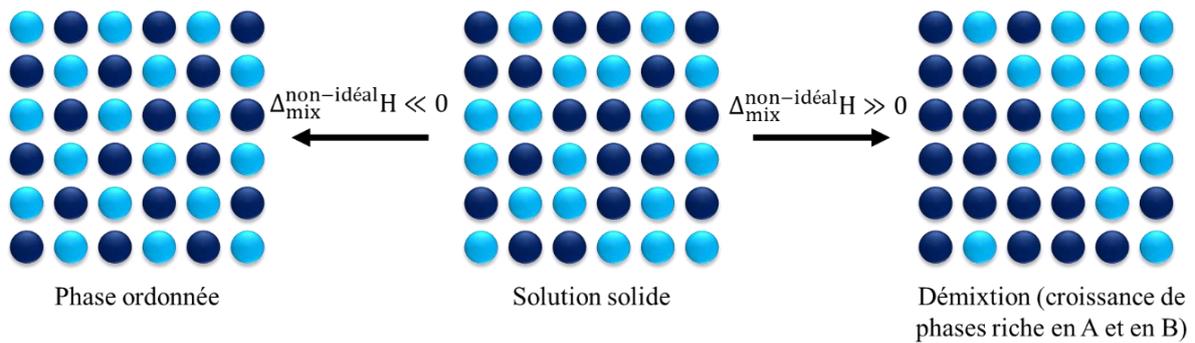
Cependant l'approximation d'un système par un mélange idéal n'est valable que dans très peu de cas. Il est alors nécessaire de modifier l'expression de l'enthalpie et l'entropie de mélange, et d'ajouter des termes d'excès supplémentaires liés à la non-idéalité. Tout d'abord, l'enthalpie de mélange ( $\Delta_{\text{mix}}^{\text{non-idéal}} H$ ) peut être calculée selon l'équation (1.4).

$$\Delta_{\text{mix}}^{\text{non-idéal}} H = \lambda \cdot x_A x_B \quad (1.4)$$

avec  $\lambda$  une constante, appelée paramètre d'interaction, qui s'exprime en fonction des énergies d'interaction A-A ( $E_{AA}$ ), B-B ( $E_{BB}$ ) et A-B ( $E_{AB}$ ) selon l'équation (1.5).

$$\lambda = \text{Cste} \cdot \left( E_{AB} - \frac{1}{2} \cdot (E_{AA} + E_{BB}) \right) \quad (1.5)$$

Ainsi, lorsque  $\Delta_{\text{mix}}^{\text{non-idéal}} H$  est positive, les interactions A-A et B-B sont plus favorables que les interactions A-B, ce qui favorise le phénomène de démixtion, avec la formation de régions riches en A et de régions riches en B. Dans les cas où  $\Delta_{\text{mix}}^{\text{non-idéal}} H$  est négative, il est plus favorable d'avoir des interactions A-B. Le terme de non-idéalité tend (lorsqu'il est très négatif) alors à ordonner le système pour maximiser ces interactions. Ces deux situations sont représentées sur la FIGURE 1.3.



**FIGURE 1.3.** Représentation des situations attendues en fonction du signe de l'enthalpie de mélange (cas non idéal).

L'entropie de mélange doit également être modifiée pour tenir compte de la non-idéalité, d'une part à cause de l'écart par rapport à la distribution aléatoire des atomes, mais également à cause du changement des fréquences de vibrations des atomes lors de la formation de la solution solide (contribution vibrationnelle à l'entropie de réaction). Des contributions électronique et magnétique peuvent également être ajoutées [16].

En plus du terme de non-idéalité de l'enthalpie et de l'entropie de mélange, il peut également être nécessaire, en fonction du système étudié d'ajouter des termes d'excès dans l'enthalpie libre de réaction. Par exemple, si l'un des composants ne présente pas la même structure que dans la solution solide, il est alors nécessaire d'ajouter dans l'enthalpie libre un terme d'excès correspondant au changement de structure (ie. à la réaction  $A_{(\alpha)} \rightarrow A_{(\beta)}$ ). Dans la suite de ce manuscrit, ce terme lié au changement structural d'un précurseur sera appelé pénalité enthalpique. De la même façon, il peut être nécessaire dans certains cas d'ajouter des termes liés à la création de surface /interface, ou encore à la formation de défauts.

### 1.1.2.b. Règles de Hume-Rothery

Les règles de Hume-Rothery sont des règles empiriques qui permettent alors de juger de la possibilité d'obtenir une solution solide. Ainsi, pour que A et B forment une solution solide complète, il faut qu'ils aient une taille similaire (la valeur limite d'un écart relatif de 15 % est généralement utilisée), une électronégativité proche, la même valence, et il faut que les solides présentent des structures semblables. Dans le cas où ces critères sont respectés, une miscibilité totale est attendue entre A et B, alors qu'au contraire dans le cas où ces règles ne sont pas respectées, une miscibilité partielle ou nulle est attendue.

### 1.1.2.c. Entropie de configuration

Dans la suite de la discussion, l'entropie de la réaction de formation d'une solution solide sera approximée au seul terme de l'entropie de configuration  $S_{\text{config}}$  (les termes vibrationnel, électronique et magnétique sont négligés).

L'entropie de configuration d'un système peut être obtenue à l'aide de l'équation de Boltzmann, reliant l'entropie d'un système au nombre de microétats  $\Omega$  qu'il contient, selon l'équation (1.6).

$$S_{\text{config}} = k_B \ln(\Omega) \quad (1.6)$$

Dans le cas des oxydes à haute entropie, deux types de sous-réseaux peuvent être distingués : le sous-réseau anionique, qui reste parfaitement organisé (l'entropie liée à la présence de lacunes en oxygène est négligée), et le sous-réseau cationique, sur lequel les différents cations sont introduits avec une répartition aléatoire. L'existence d'un sous-réseau anionique permet, en ne considérant que les premiers voisins, d'assurer un environnement chimique identique pour les différents cations. Les différents microétats possibles ont alors la même probabilité d'existence et la même énergie. La valeur maximale de l'entropie peut être atteinte dans ce cas [1], et la variation de l'entropie de configuration lors de la formation de la solution solide  $\Delta S_{\text{config}}$  (molaire) peut alors être calculée à partir des fractions molaires cationiques des différents composants  $x_i$  selon l'équation (1.7).

$$\Delta S_{\text{config}} = -R \sum_{i=1}^N x_i \ln(x_i) \quad (1.7)$$

avec  $R$ , la constante des gaz parfait et  $N$  nombre de cations. Cette expression met en évidence que l'entropie de configuration est maximale lorsque les différents composants sont présents en quantité stœchiométrique ( $x_i = 1/N$ ). Dans ces conditions, l'expression (1.7) peut alors être réécrite selon l'équation (1.8).

$$\Delta S_{\text{config}} = R \ln(N) \quad (1.8)$$

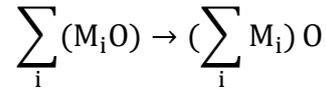
Les oxydes à haute entropie sont définis comme étant des composés avec une entropie de configuration supérieure à  $1.61R$ , ce qui correspond à 5 cations introduits en proportions stœchiométriques (sur l'un des sous-réseaux cationiques pour les compositions en possédant plusieurs).

#### 1.I.2.d. Stabilisation entropique

Un système est stabilisé par l'entropie si le terme entropique est le seul moteur dans la réaction de formation du système : au-delà d'une température critique, le terme entropique  $T\Delta_r S$  contrebalance un terme enthalpique défavorable ( $\Delta_r H > 0$ ).

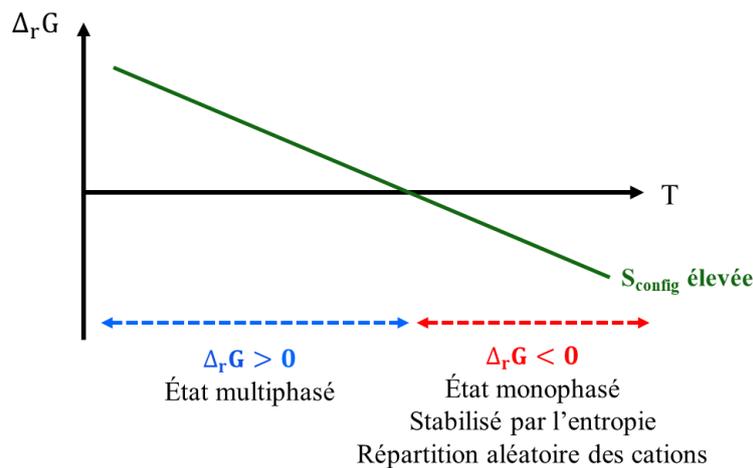
Bien avant d'être appliquée aux oxydes à haute entropie, la stabilisation par l'entropie a été utilisée pour expliquer d'autres phénomènes rencontrés en chimie des solides, tels que la formation de défauts cristallins, les transitions entre système désordonné et ordonné dans certains alliages (eg. Au-Cu ou Fe-Al [17]), ou encore pour expliquer la distribution des cations entre sites tétraédrique et octaédrique dans des spinelles [18]. L'originalité des oxydes stabilisés par l'entropie (et plus généralement dans tous les matériaux stabilisés par l'entropie) est que le terme entropique y soit utilisé comme « outil » pour obtenir de nouveaux matériaux.

La réaction de formation de l'oxyde stabilisé par l'entropie (noté  $(\sum_i M_i)O$ ), à partir des oxydes binaires (notés  $M_iO$ ), peut s'écrire de la façon générale suivante :



De par la définition donnée au début de ce paragraphe, la réaction de formation de la phase stabilisée est endothermique ( $\Delta_r H > 0$ ). Deux situations sont rencontrées en fonction de la température (FIGURE 1.4) :

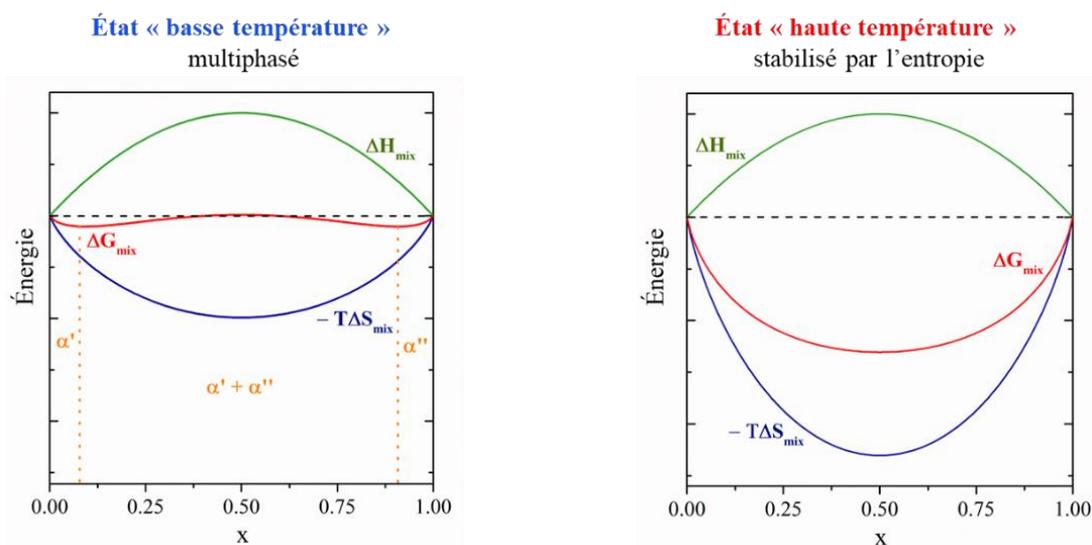
- Dans le cas où  $\Delta_r H > T\Delta_r S$ , l'état du système est dirigé par l'enthalpie. Ce cas correspond à celui dans lequel les règles de Hume-Rothery ne sont pas respectées, et la pénalité enthalpique est trop importante pour obtenir un composé monophasé ( $\Delta_r G > 0$ ). Le système est alors constitué d'un mélange d'oxydes (qui ne sont pas nécessairement les oxydes binaires de départ).
- À l'inverse, dans le cas où  $\Delta_r H < T\Delta_r S$ , la formation d'une phase stabilisée par le terme entropique ( $T\Delta_r S$ ) est thermodynamiquement favorable ( $\Delta_r G < 0$ ).



**FIGURE 1.4.** Évolution de l'enthalpie libre en fonction de la température pour un composé stabilisé par l'entropie.

Pour comprendre davantage l'état du système dans les deux régions « haute température » et « basse température », la FIGURE 1.5 montre l'évolution de l'enthalpie, de l'entropie et de l'enthalpie libre de réaction en fonction de la concentration de l'un des constituants du système. Elle permet de mettre en évidence que dans l'état « basse température » le signe positif de l'enthalpie de réaction impose un changement de concavité (avec 2 minima locaux) dans l'enthalpie libre de réaction, conduisant à une séparation de phases (et un système polyphasé).

Ainsi, dans un système stabilisé par l'entropie, une transition doit expérimentalement être observée entre un système multiphasé à basse température et un composé monophasé à haute température, lequel est stabilisé par l'entropie. De plus, lors de la synthèse, une trempe est nécessaire pour figer la « phase haute température » dans un état métastable, afin de pouvoir l'étudier à température ambiante.



**FIGURE 1.5.** Évolution de l'enthalpie, de l'entropie et de l'enthalpie libre de réaction en fonction de la fraction molaire en l'un des constituants du système dans les états « haute température » et « basse température ».

Dans ce qui précède et par soucis de simplifier le propos, nous avons considéré uniquement la stabilité du composé stabilisé par l'entropie par rapport aux précurseurs. Cependant, pour considérer l'ensemble du problème, il faudrait s'assurer que la phase stabilisée par l'entropie soit également plus stable que n'importe quel autre ensemble de phases que peut adopter le système.

### **1.1.3. Oxydes stabilisés par l'entropie**

#### **1.1.3.a. Oxydes à haute entropie vs. oxydes stabilisés par l'entropie**

Par analogie avec l'une des définitions utilisées pour les alliages à haute entropie [3], un oxyde est qualifié « à haute entropie », si son entropie de configuration est supérieure à  $1,61 R$  (ie. à partir de cinq composants en proportion équimolaire). La limite de 5 éléments a été choisie comme étant la limite inférieure à partir de laquelle l'entropie est suffisante pour qu'un alliage à haute entropie soit obtenu [7].

À noter que la définition donnée ci-dessus ne tient pas compte de la stabilisation effective par le terme entropique, et cette définition englobe également les composés qui sont à haute entropie mais qui ne sont pas stabilisés par l'entropie. Pour la suite de ce manuscrit, les définitions suivantes seront utilisées : Un *oxyde à haute entropie* (« high entropy oxide ») est alors une solution solide complexe comportant au moins 5 cations, alors qu'un *oxyde stabilisé par l'entropie* (« entropy-stabilized oxide ») est un oxyde à haute entropie pour lequel le terme entropique  $T\Delta_r S$  est prépondérant dans l'enthalpie libre et assure la stabilisation du composé en contrebalançant une enthalpie de formation positive.

Dans le cas des composés à haute entropie, le désordre et l'effet cocktail sont à la base de l'intérêt porté à ces composés. Pour sa part, la stabilisation entropique peut permettre, dans les cas les plus intéressants, de stabiliser des cations dans des géométries, des états de valence ou des structures inhabituelles, ce qui devrait donner lieu à de nouvelles propriétés.

### 1.I.3.b Design d'un oxyde stabilisé par l'entropie

Différents critères ont été proposés afin de sélectionner les cations pour développer une phase stabilisée par l'entropie [1]. Ils ont pour objectif d'assurer une enthalpie de réaction positive, mais suffisamment faible pour pouvoir atteindre le régime de température où  $\Delta_r H < T\Delta_r S$ . Ces critères correspondent aux cas de non-respect des règles de Hume-Rothery :

- Les oxydes binaires ne doivent pas tous présenter la même structure cristallographique.
- Le polyèdre de coordination autour de certains cations doit être de géométrie différente de celles des autres cations choisis.
- Il doit exister au moins une paire de composés monocationiques qui ne présentent pas une solubilité extensive.
- Enfin selon les premiers critères proposés par Rost *et al.* [1], il était nécessaire de choisir des cations isovalents afin de conserver l'électroneutralité de la structure finale. Cependant, il a été montré par la suite qu'il est possible de réaliser des substitutions par des cations aliovalents [19]. Des mécanismes de compensation de charges permettent dans ce cas d'assurer l'électroneutralité de la structure. Ce type de substitution a été réalisé avec succès dans la structure NaCl, avec par exemple, la substitution par du  $\text{Li}^+$   $((\text{MgCoNiCuZn})_{1-x}\text{Li}_x\text{O})$  [19] ou par un mélange équimolaire de  $\text{Li}^+$  et de  $\text{Ga}^{3+}$   $((\text{MgCoNiCuZn})_{1-2x}\text{Ga}_x\text{Li}_x\text{O})$  [19].

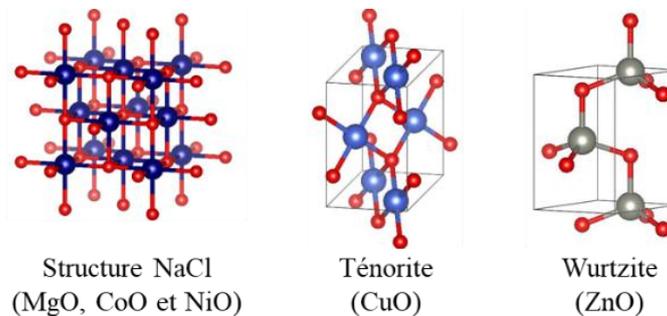
### 1.I.3.c. $(\text{MgCoNiCuZn})\text{O}$ : un exemple de composé stabilisé par l'entropie

Le composé  $(\text{MgCoNiCuZn})\text{O}$  est le premier oxyde stabilisé par l'entropie, il a été reporté pour la première fois en 2015 par Rost *et al.* [1]. Ce dernier adopte une structure rocksalt (NaCl), dans laquelle les cations sont répartis aléatoirement sur le site cationique. Ce composé a fait l'objet de beaucoup d'études, tant d'un point de vue structural (pour comprendre les distorsions pouvant y avoir lieu [20,21]), que sur les possibilités de modifier la composition chimique (à l'aide des substitutions par des cations iso- ou aliovalents [22-24]) ou encore pour ses propriétés (électrique [19], magnétique [22,25], thermique [23]...). Dans ce paragraphe, la stratégie, mise en place pour le choix de la composition sera présentée, ainsi que celle pour prouver de la stabilisation entropique du composé  $(\text{MgCoNiCuZn})\text{O}$ .

#### CHOIX DE LA COMPOSITION

La composition chimique de ce composé a été choisie à partir des différents critères présentés dans la partie 1.I.3.b, c'est-à-dire que les oxydes binaires parents ne doivent pas tous présenter la même structure, et que les différents cations choisis ne doivent pas présenter la

même coordinence. Ainsi, parmi les oxydes binaires choisis, tous ne cristallisent pas selon la structure NaCl (FIGURE 1.6) : l'oxyde de cuivre présente la structure ténorite (le cuivre est en coordinence IV avec une géométrie plan carré) et l'oxyde de zinc présente la structure wurtzite (le zinc est en coordinence IV avec une géométrie tétraédrique). Les transformations structurales  $\text{CuO}_{(\text{ténoirite})} \rightarrow \text{CuO}_{(\text{NaCl})}$  et  $\text{ZnO}_{(\text{wurtzite})} \rightarrow \text{ZnO}_{(\text{NaCl})}$  permettent d'obtenir une enthalpie de réaction positive (pénalité enthalpique).



**FIGURE 1.6.** Structures adoptées par les différents composés parents de  $(\text{MgCoNiCuZn})\text{O}$  : les composés  $\text{MgO}$ ,  $\text{CoO}$  et  $\text{NiO}$  présentent une structure NaCl,  $\text{CuO}$  la structure ténoirite et  $\text{ZnO}$  la structure wurtzite.

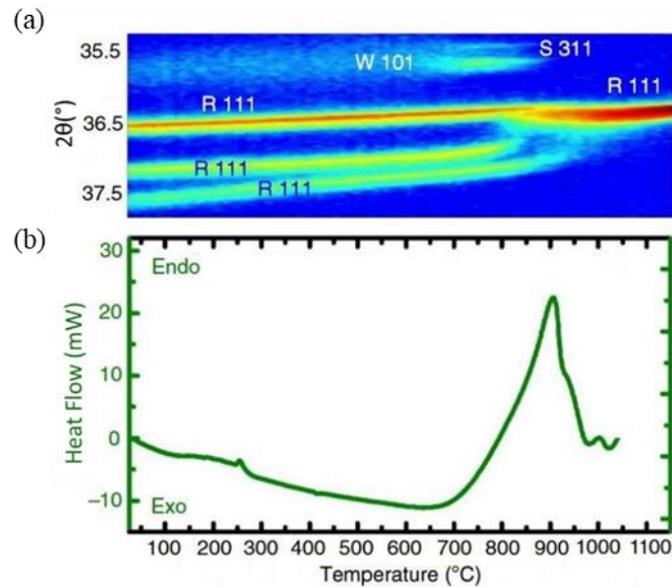
#### ENDOTHERMICITÉ

La définition de la stabilisation entropique, il est nécessaire que l'enthalpie de la réaction de formation du composé stabilisé par l'entropie soit positive (ie. que la réaction soit endothermique). Cette propriété peut être vérifiée par des mesures de calorimétrie différentielle à balayage (DSC). La FIGURE 1.7 montre les résultats de DSC associés à une caractérisation par diffraction des rayons X in situ (utilisée pour suivre l'évolution des phases présentes dans le système en fonction de la température [1]). La combinaison de ces deux techniques de caractérisation permet de mettre en évidence que la réaction de formation du composé  $(\text{MgCoNiCuZn})\text{O}$  est bien endothermique ( $\Delta_r H \sim + 10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), et a lieu à une température comprise entre 850 et 900 °C.

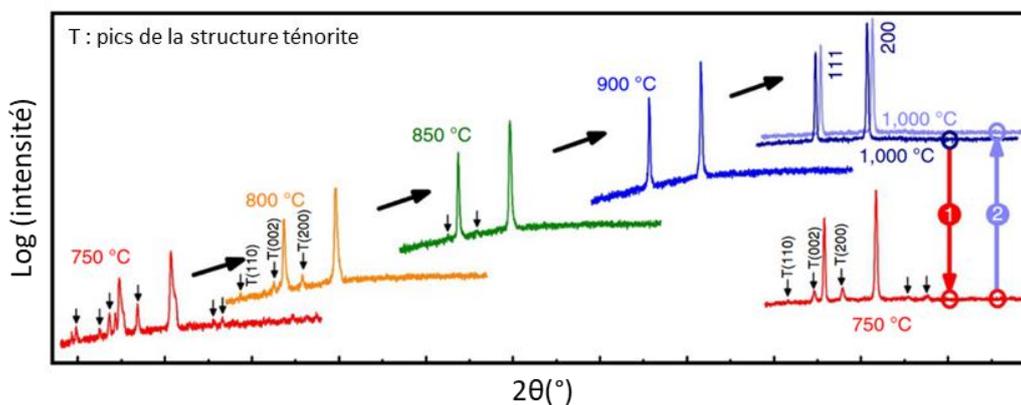
#### TRANSITION RÉVERSIBLE

La seconde condition pour confirmer la stabilisation entropique d'un nouveau composé est l'existence d'une transition réversible entre un état haute température monophasé stabilisé par l'entropie et un état basse température polyphasé. Dans le composé  $(\text{MgCoNiCuZn})\text{O}$ , cette transition a été mise en évidence par des mesures de diffraction des rayons X réalisées après différentes températures de recuit (suivi d'une trempe permettant de figer le système dans son état à la température de recuit [1]). Pour confirmer la stabilisation par l'entropie, ces mesures doivent montrer que : après synthèse, l'échantillon est monophasé ; après un recuit à une température inférieure à la température de transition (750 °C dans le cas de  $(\text{MgCoNiCuZn})\text{O}$ ) une séparation de phase doit être observée ; puis l'échantillon est à nouveau monophasé après que les conditions de synthèse aient été réappliquées. La FIGURE 1.8 montre l'existence dans le composé  $(\text{MgCoNiCuZn})\text{O}$  d'une transition entre 750°C, température à laquelle le système est

polyphasé (phases de structure NaCl et ténorite), et 1000°C, où le composé est monophasé (seule la structure NaCl demeure). La phase stabilisée par l'entropie étant métastable en dessous de la température de transition, il est nécessaire de chauffer pour permettre la diffusion des différents cations.



**FIGURE 1.7.** (a) Diffractogramme *in situ* mesuré entre 35.5° et 37.5° et (b) mesure de calorimétrie différentielle à balayage entre 20 et 1150 °C pour le composé  $(MgCoNiCuZn)O$  [1].



**FIGURE 1.8.** Diffractogrammes mesurés pour le composé  $(MgCoNiCuZn)O$  après différentes températures de synthèse, mettant en évidence une transition entre un état multiphasé à 750°C et monophasé stabilisé par l'entropie à 1000°C [1].

En dépit du nombre considérable d'oxydes à haute entropie rapportés dans la littérature, seuls quelques systèmes stabilisés par l'entropie avaient été reportés au début de ces travaux de thèse : un composé de structure NaCl ( $(MgCoNiCuZn)O$  [1] et ses dérivés par dopage [26], ajout d'un cation [23] ou substitutions [22]) et deux fluorures ( $(CeZrHfSnTi)O_2$  [27] et  $(YZrLaCeGd)O_{2-\delta}$  [28]).

### 1.I.4. Quelques propriétés remarquables dans les oxydes à haute entropie

Le principe des composés à haute entropie a été appliqué à la plupart des structures cristallographiques usuelles (fluorine [27], pérovskite [29], pyrochlore [30], spinelle [31], ...). Dans la suite de ce paragraphe, quelques propriétés remarquables observées dans des composés à haute entropie seront présentées : la faible conduction thermique dans les oxydes à haute entropie, la conduction super-ionique des ions  $\text{Li}^+$  des composés  $(\text{MgCoNiCuZn})_{1-x}\text{Li}_x\text{O}$ , et enfin, le comportement magnétique du système  $(\text{MgCoNiCuZn})\text{O}$ .

#### 1.I.4.a. Conduction thermique dans les oxydes à haute entropie

Une distorsion sévère de la structure est l'un des effets de base des composés à haute entropie (et donc a fortiori des oxydes à haute entropie), et est à l'origine de la faible conductivité thermique observée dans ces composés. En effet, dans des matériaux isolants ou semi-conducteurs, les phonons sont à l'origine de la conduction thermique (par opposition aux métaux, pour lesquels la conduction thermique est principalement assurée par les électrons). Dans les composés à haute entropie, où le désordre chimique (désordre de masse et de volume) est important, le libre parcours moyen des phonons est faible, et donc la conductivité thermique l'est également [23]. Ainsi, une conductivité thermique très faible et dont la variation en fonction de la température est proche de celle des matériaux amorphes est observée dans les oxydes à haute entropie. Cette propriété d'isolant thermique est intéressante pour des applications telles que des revêtements de type barrière thermique (revêtements déposés sur des pièces soumises à des températures élevées, telles que les turboréacteurs, pour les isoler des gaz chauds qui les traversent).

Actuellement, les compositions utilisées pour la couche d'isolation thermique dans les barrières thermiques (matériaux multicouches) sont des oxydes à base de zirconium [32], et principalement de l'oxyde de zirconium stabilisé à l'yttrium (avec généralement 6 à 8 % en masse de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  dans  $\text{ZrO}_2$ ), dont la conductivité thermique est de l'ordre de  $2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  à  $1000^\circ\text{C}$  [33]). Quelques oxydes à haute entropie (à structure fluorine et pyrochlore) ont été étudiés en vue de ce type d'application. Le  $(\text{CeZrHfSnTi})\text{O}_2$  ( $\lambda \sim 1.3 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  [27]) et le  $(\text{LaCeNdSmEu})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  ( $\lambda \sim 0.8 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  à température ambiante) [30] en sont des exemples.

#### 1.I.4.b. Conduction superionique des ions $\text{Li}^+$ dans $(\text{MgCoNiCuZn})_{1-x}\text{Li}_x\text{O}$

Une propriété très surprenante observée dans le composé  $(\text{MgCoNiCuZn})\text{O}$  est la possibilité d'introduire une quantité importante d'ions  $\text{Li}^+$  dans la structure (la limite de solubilité est de l'ordre de 30 % [26]), mais surtout la conductivité ionique qui en découle : la conductivité ionique n'est que de  $2.10^{-8} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  pour le  $(\text{MgCoNiCuZn})\text{O}$  et de  $1.10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  pour l'échantillon contenant 30 % de lithium [26]).

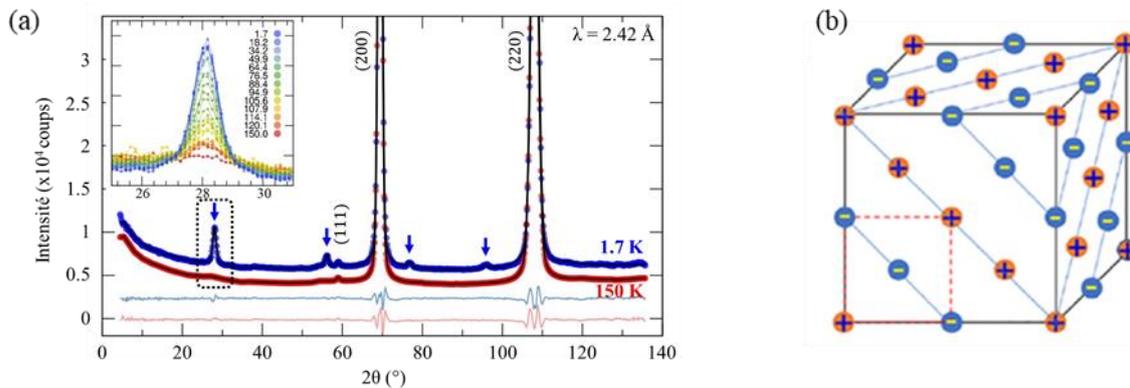
Cette propriété est d'autant plus intéressante que la conductivité ionique des composés dopés à plus de 20% de lithium est supérieure de 2 ordres de grandeur à  $20^\circ\text{C}$  et d'un ordre de grandeur

à 80°C par rapport au LiPON (Oxynitride de phosphore et de lithium), qui est l'électrolyte solide le plus utilisé pour les batteries Li-ion [34].

### 1.1.4.c. Ordre magnétique à longue distance dans (MgCoNiCuZn)O

À cause du désordre chimique présent dans les oxydes à haute entropie, et du désordre d'interaction qu'il engendre, le comportement magnétique attendu dans ces composés est celui d'un verre de spin (c'est-à-dire qu'à suffisamment basse température, les spins sont corrélés mais gelés dans une configuration désordonnée). De manière surprenante, un ordre à longue distance a été observé dans le composé (MgCoNiCuZn)O d'abord en films minces [35], puis sur des échantillons massifs [22,36].

Cet ordre à longue distance (de température de Néel  $T_N = 120$  K) a été confirmé par différentes techniques de caractérisation : susceptibilité magnétique DC et AC et par diffraction de neutrons. La FIGURE 1.9 montre les diffractogrammes de neutrons mesurés au-dessus (à 150 K) et en dessous (1.7 K) de la température de Néel [22], mettant en évidence une structure magnétique globalement antiferromagnétique avec un vecteur de propagation  $\vec{k} = \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$ . La structure magnétique (FIGURE 1.9) correspond à un couplage ferromagnétiques dans les plans (111), et antiferromagnétiques entre deux de ces plans.



**FIGURE 1.9.** (a) Mesure de diffraction de neutrons réalisée sur le composé (MgCoNiCuZn)O à 150 et 1.7 K, mettant en évidence un ordre magnétique antiferromagnétique avec un vecteur de propagation  $\vec{k} = \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$  [22] avec (b) la structure magnétique correspondante, dans laquelle (+) et (-) sont respectivement un spin up et un spin down, la maille cristallographique y est représentée en pointillés [25].

Cette mise en ordre est particulièrement surprenante si l'on considère que seulement 3 des 5 cations introduits sont magnétiques (les cations  $Mg^{2+}$  et  $Zn^{2+}$ , et donc les composés MgO et ZnO ne sont pas magnétiques). Parmi les oxydes binaires parents NiO et CoO sont antiferromagnétiques (avec des températures de Néel de respectivement 523 et 291 K), et les règles de Goodenough-Kanamori-Anderson prévoient un couplage ferromagnétique dans le composé hypothétique CuO en structure NaCl (géométrie octaédrique, avec une configuration électronique  $t_{2g}^6 e_g^3$ , soit le cas d'orbitales à demi remplies avec un angle de 90°).

Dans les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit, les principe d'oxydes à haute entropie et d'oxydes stabilisés par l'entropie ont été appliqués à des structures géométriquement frustrées. La seconde partie de ce chapitre consiste ainsi en une introduction au principe de la frustration magnétique.

## 1.II. Frustration magnétique

### 1.II.1. Anisotropie magnétique

Avant de présenter quelques principes de la frustration magnétique, nous allons commencer par brièvement introduire le principe de l'anisotropie magnéto-cristalline, c'est-à-dire la propriété d'un spin à s'orienter dans certaines directions privilégiées. Il existe 3 cas limites pour l'anisotropie des ions magnétiques : l'anisotropie Ising (anisotropie de type axial : les spins sont orientés selon un axe privilégié), XY (anisotropie planaire : les spins sont contenus dans un plan perpendiculaire à un axe privilégié) et Heisenberg (anisotropie sphérique : les spins sont isotropes, ils peuvent explorer la totalité des directions). Ces trois types d'anisotropie sont représentés en FIGURE 1.10.

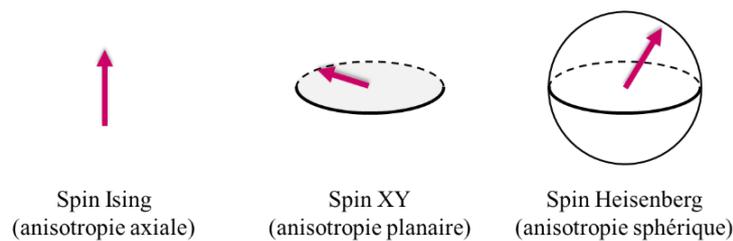


FIGURE 1.10. Illustration des anisotropies magnéto-cristallines Ising, XY et Heisenberg.

Dans le cas d'une structure composée de tétraèdres, dans laquelle les ions magnétiques sont placés au sommet de ceux-ci, la direction privilégiée est l'axe local  $\langle 111 \rangle$ , qui correspond à l'axe dirigé vers le centre du tétraèdre. Dans un système d'anisotropie Ising, les spins sont dirigés selon les directions  $\langle 111 \rangle$ , alors que dans un système XY, ils sont contenus dans le plan perpendiculaire à cette direction. La FIGURE 1.11 illustre les trois types d'anisotropie magnétique dans ce cas particulier.

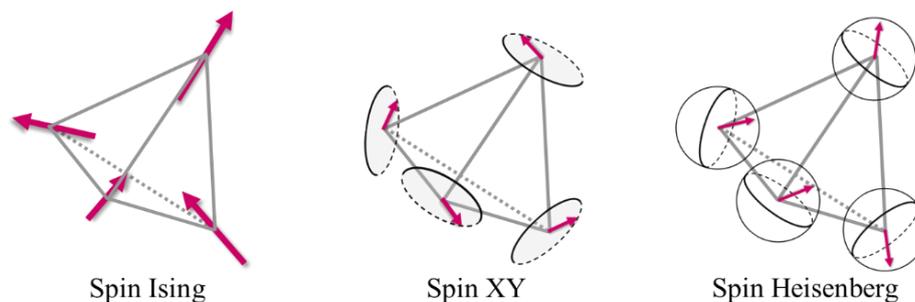


FIGURE 1.11. Illustration des anisotropies magnéto-cristallines Ising, XY et Heisenberg dans le cas de spins placés au sommet d'un tétraèdre.

### 1.II.2. Aspects historiques

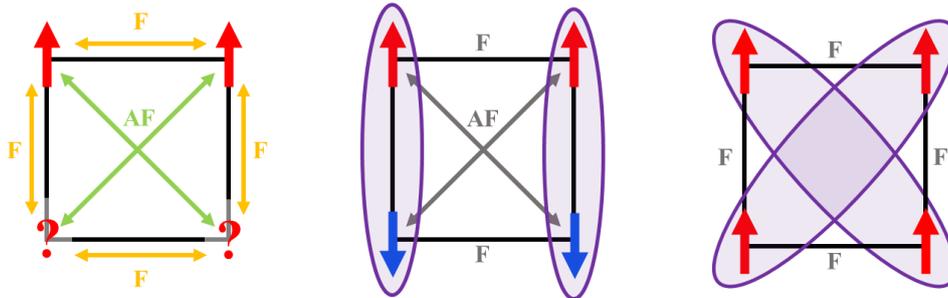
Le terme de frustration magnétique a été introduit pour la première fois en 1977 par G. Toulouse [37] dans le cas des verres de spin, puis par J. Villain [38]. La frustration correspond à l'impossibilité de minimiser simultanément toutes les énergies d'interaction. Avant d'être appliquée au domaine de la physique du solide et du magnétisme, la notion de frustration avait déjà été abordée par Pauling (dans les années 1935) dans le cadre de l'étude des phases solides de l'eau avec l'existence d'une entropie résiduelle à 0 K [39].

Bien que le terme de frustration magnétique n'ait été introduit qu'en 1977, l'étude de certains systèmes magnétiques frustrés a commencé dès les années 1950 avec des systèmes de spin Ising interagissant selon des interactions antiferromagnétiques sur des réseaux triangulaires [40], en nid d'abeilles [41], kagomé [42,43], puis pyrochlores (par Anderson dans des spinelles à base de fer :  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  [44]).

Enfin, la frustration magnétique peut avoir deux origines possibles : la frustration d'interaction (présentée dans le paragraphe 1.II.3) et la frustration géométrique (présentée dans le paragraphe 1.II.4).

### 1.II.3. Frustration magnétique d'interaction

La frustration d'interaction existe lorsque des moments magnétiques interagissant selon plusieurs chemins d'interaction en compétition. Le cas le plus simple pour illustrer la frustration d'interaction est celui d'un réseau carré, dans lequel les interactions sont ferromagnétiques entre premiers voisins (ie. le long des côtés, noté  $J_1$ ) et antiferromagnétiques entre seconds voisins (ie. le long des diagonales, noté  $J_2$ ). Ce cas, appelé réseau carré  $J_1$ - $J_2$ , est illustré en FIGURE 1.12.



**FIGURE 1.12.** Frustration d'interaction dans un réseau carré (avec une interaction ferromagnétique entre premiers voisins et antiferromagnétique entre seconds voisins) avec 2 configurations possibles. Les interactions frustrées sont mises en avant.

Un exemple de composé présentant de la frustration d'interaction est le composé  $\text{Bi}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}(\text{NO}_3)$ , dans lequel les ions  $\text{Mn}^{4+}$  ( $S = 3/2$ ) sont placés sur un réseau en nid d'abeille [45-47]. Dans ce composé, une absence d'ordre magnétique à longue distance est observée jusqu'à des températures de l'ordre de 0.4 K, et ce malgré la présence de fortes interactions antiferromagnétiques ( $\theta_{\text{CW}} = -257$  K [45]). Cette absence est due à la compétition entre les interactions entre premiers et seconds voisins à l'intérieur d'une couche (notées  $J_1$  et  $J_2$  sur la

FIGURE 1.13), ainsi qu'avec l'interaction entre deux premiers voisins situés sur deux couches successives (notée  $J_C$  sur la FIGURE 1.13) [47].

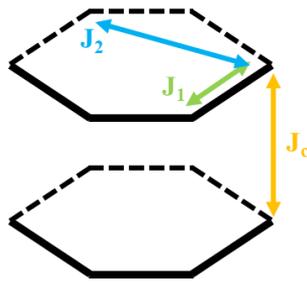


FIGURE 1.13. Illustration des interactions entre premiers ( $J_1$ ) et seconds voisins ( $J_2$ ) à l'intérieur d'une couche et entre deux couches ( $J_C$ ) dans le composé  $\text{Bi}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}(\text{NO}_3)$ .

#### 1.II.4. Frustration magnétique géométrique

La frustration géométrique est induite par la topologie du réseau. L'exemple le plus connu de ce type de frustration est rencontré dans le réseau triangulaire avec des spins d'anisotropie Ising couplés par une interaction antiferromagnétique (illustré en FIGURE 1.14). Dans ce système, une fois que les deux spins respectant l'interaction antiferromagnétique sont choisis, il n'est pas possible pour le troisième spin de satisfaire un couplage antiferromagnétique avec les deux premiers spins.

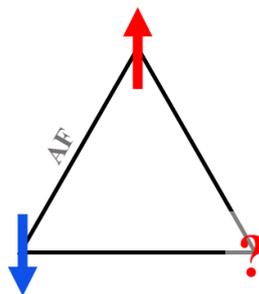
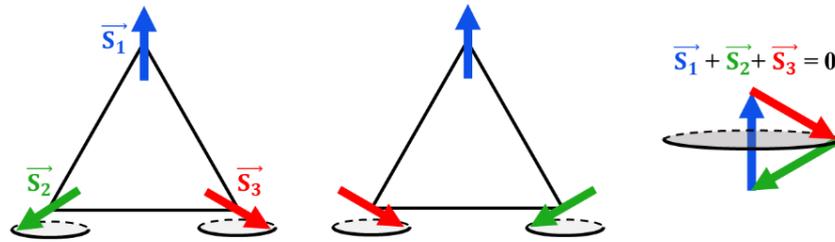


FIGURE 1.14. Illustration du phénomène de frustration géométrique dans un réseau triangulaire pour des spins Ising couplés selon une interaction antiferromagnétique.

##### 1.II.4.a. Influence de l'anisotropie magnétique

Pour mettre en évidence le rôle de l'anisotropie magnétique dans la frustration géométrique, on peut reprendre le cas précédent en considérant des spins d'anisotropie XY ou Heisenberg. La nature antiferromagnétique de l'interactions impose que la somme vectorielle des moments magnétiques sur un triangle est nulle, ces derniers sont ainsi orientés selon un angle de  $120^\circ$  (cf. FIGURE 1.15). Une infinité de configurations permet de respecter cette règle : à partir d'un arrangement donné, toutes les rotations d'un même angle des trois spins (dans un plan pour une anisotropie XY et dans l'espace pour une configuration Heisenberg) sont des configurations acceptables.



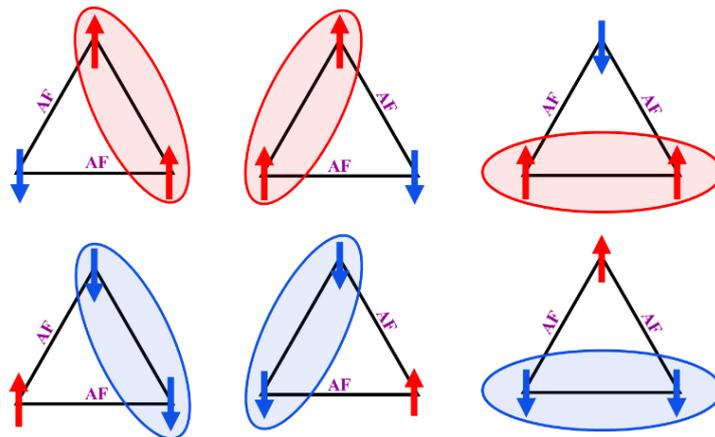
**FIGURE 1.15.** Deux exemples de configuration pour l'état fondamental dans un système de spins d'anisotropie XY en interaction antiferromagnétique placés sur un réseau triangulaire, ainsi que l'illustration de la contrainte  $\vec{S}_1 + \vec{S}_2 + \vec{S}_3 = \mathbf{0}$  pour l'état fondamental.

Dans le cas présenté ci-dessus (anisotropies XY ou Heisenberg), les spins possèdent des degrés de libertés continus, et peuvent donc explorer un nombre infini de configurations. Ce cas diffère de celui présenté au paragraphe précédent (anisotropie Ising), dans lequel les spins possèdent des degrés de liberté discrets, et peuvent alors explorer un nombre fini de configurations.

#### 1.II.4.b. Dégénérescence de l'état fondamental et entropie résiduelle

Un point important dans les systèmes frustrés géométriquement est l'existence de nombreuses configurations minimisant l'énergie du système à l'origine d'une dégénérescence importante de l'état fondamental reliée à une entropie résiduelle non nulle. Par opposition, un matériau présentant un ordre magnétique à basse température ne possède pas de degré de liberté magnétique, et donc pas d'entropie magnétique résiduelle.

La FIGURE 1.16 illustre les six configurations rencontrées dans le cas de spins Ising couplés de manière antiferromagnétique sur un triangle.



**FIGURE 1.16.** Six configurations de l'état fondamental rencontrées pour des spins Ising couplés antiferromagnétiquement sur un triangle (les interactions frustrées sont mises en évidence).

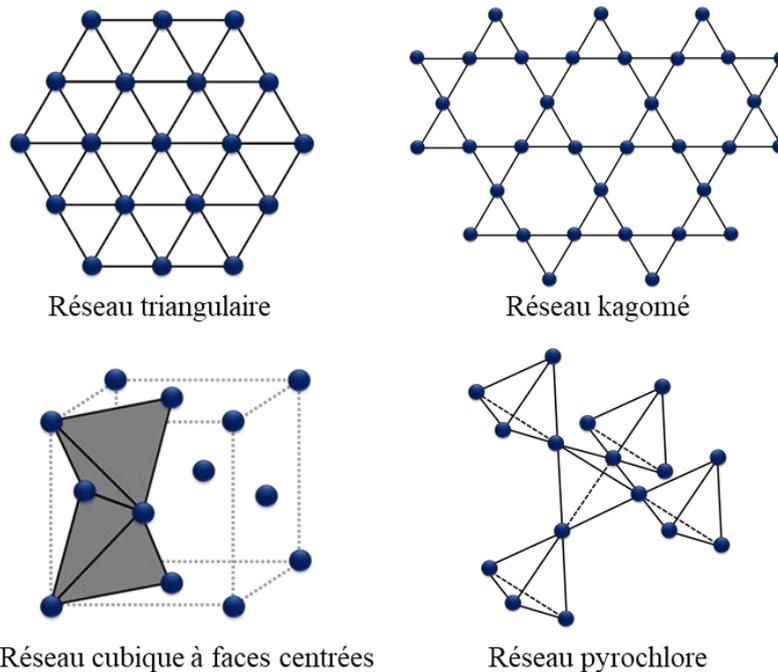
Par exemple, pour un réseau de triangles reliés par les sommets (échelles triangulaires), le nombre de configurations est de  $3^{N_\Delta} = 3^{N_S/2}$  (avec  $N_\Delta$  le nombre de triangle et  $N_S$  le nombre de sites) : une fois la configuration choisie pour le premier triangle, elle impose la configuration de l'un des spins pour le triangle adjacent. Il y a alors 3 configurations possibles pour placer les

2 spins restants dans ce triangle. L'entropie par site peut être calculée selon la relation de Boltzmann (équation (1.6)), elle est alors de  $\frac{1}{2}k_B \ln(3)$ .

En conclusion, plusieurs paramètres influent sur le degré de frustration d'un réseau : la topologie de ce dernier (l'unité de base ainsi que la connectivité), l'anisotropie des spins introduits, la nature des interactions, et enfin la taille des spins considérés (par exemple, la présence de spins  $S = 1/2$  favorise les effets quantiques).

### 1.II.5. Exemples de réseaux géométriquement frustrés

Pour construire un réseau candidat à la frustration géométrique, deux paramètres doivent être choisis : l'unité de base et la connectivité entre ces unités. Les deux briques élémentaires à la base des structures géométriquement frustrées sont le triangle et le tétraèdre. Ces dernières peuvent alors être reliées par les arêtes ou par les sommets, on peut ici noter qu'une connectivité faible (unité reliée par les sommets plutôt que par les arêtes) va augmenter le degré de frustration. En combinant ces éléments, quatre réseaux à la base de la frustration géométrique sont obtenus (ces derniers sont illustrés en FIGURE 1.17) : les réseaux triangulaire (triangles reliés par les arêtes), kagomé (triangles reliés par les sommets), cubique à faces centrées (tétraèdres reliés par les arêtes) et pyrochlore (tétraèdres reliés par les sommets).



**FIGURE 1.17.** Schéma des 4 réseaux frustrés géométriquement : les réseaux triangulaire, kagomé, cubique à faces centrées et pyrochlore.

Les trois structures étudiées dans la suite de ce travail (à savoir les structures pyrochlore  $A_2B_2O_7$ , spinelle  $AB_2O_4$  et grenat  $A_3B_2C_3O_{12}$ ) sont toutes les trois issues de ces réseaux. Les structures spinelle et pyrochlore contiennent toutes les deux le réseau pyrochlore sur lequel sont situés les ions magnétiques. Dans la structure spinelle, les ions placés sur le site B forment un

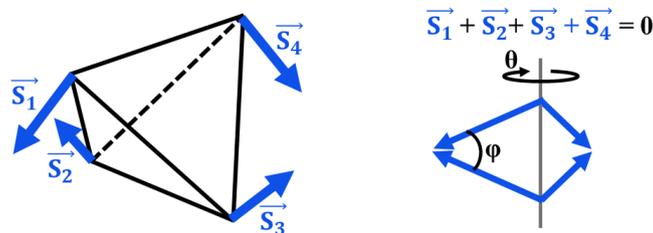
réseau pyrochlore, et dans la structure pyrochlore, les deux sous-réseaux cationiques (site A et site B) forment deux réseaux pyrochlores imbriqués l'un dans l'autre (une représentation en est donnée au CHAPITRE 3). La structure grenat est composée de 2 réseaux hyperkagomé sur lesquels sont situés les ions du site A (une représentation en est donnée au CHAPITRE 6), ce réseau peut être vu comme un analogue en 3 dimensions du réseau kagomé.

### 1.II.6. Frustration géométrique dans un réseau pyrochlore

Dans ce paragraphe, nous allons présenter les deux cas de frustration rencontrés dans le réseau pyrochlore : la combinaison d'une anisotropie magnétique de type Heisenberg avec des interactions antiferromagnétiques, et la combinaison d'une anisotropie magnétique de type Ising avec des interactions ferromagnétiques.

#### 1.II.6.a. Anisotropie Heisenberg et couplage antiferromagnétique

Le cas de spins d'anisotropie Heisenberg placés au sommet d'un tétraèdre est similaire à celui présenté dans le paragraphe 1.II.4.a, dans lequel ces spins étaient placés au sommet d'un triangle. De façon analogue au réseau triangulaire, le système est également frustré lorsque des interactions antiferromagnétiques sont mises en jeu. La contrainte sur l'état fondamental est que la somme vectorielle des spins doit être nulle sur un tétraèdre, laissant au système deux angles non contraints (notés  $\theta$  et  $\varphi$ ). L'état fondamental possède alors une dégénérescence continue, et la FIGURE 1.18 présente un exemple de configuration possible.



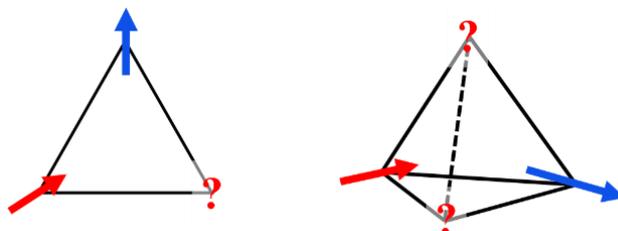
**FIGURE 1.18.** Exemple de configuration pour l'état fondamental dans un système de spins d'anisotropie Heisenberg en interaction antiferromagnétique placés sur un réseau pyrochlore, ainsi que l'illustration de la contrainte  $\vec{S}_1 + \vec{S}_2 + \vec{S}_3 + \vec{S}_4 = 0$  pour l'état fondamental.

Dans ce type de système un état fondamental de type liquide de spin est attendu, des exemples de composés présentant ce comportement sont le  $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  et le  $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  [4].

#### 1.II.6.b. Anisotropie Ising et couplage ferromagnétique

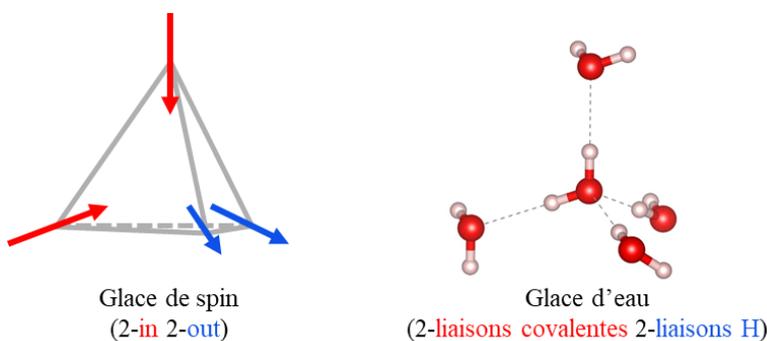
Dans les systèmes présentés précédemment, la frustration magnétique émerge lorsque des interactions antiferromagnétiques sont mises en jeu. Le cas des spins Ising placés au sommet d'un tétraèdre est un cas particulier, puisque la frustration magnétique y est observée pour des interactions ferromagnétiques.

La frustration de l'état fondamental peut être aisément visualisée à partir d'un réseau triangle (cf. FIGURE 1.19) dans lequel les spins d'anisotropie Ising sont contraints dans la direction locale dirigée vers le centre du triangle. Une fois l'orientation choisie pour les deux premiers spins, il n'existe pas d'orientation permettant au troisième spin de satisfaire une interaction ferromagnétique avec les deux premiers spins. La problématique est similaire pour le réseau pyrochlore.



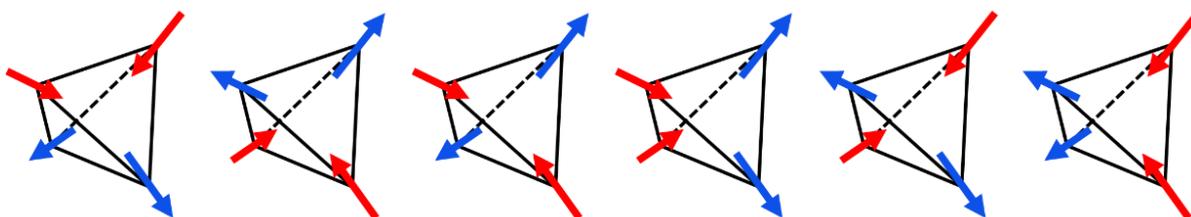
**FIGURE 1.19.** Illustration du phénomène de frustration magnétique dans un réseau triangulaire (à gauche) et pyrochlore (à droite) pour des spins Ising dirigés respectivement vers le centre du triangle et du tétraèdre et couplés selon une interaction ferromagnétique.

L'état fondamental est alors obtenu par la règle de la glace [48], c'est-à-dire à partir des 6 configurations composées de deux spins entrants et de deux spins sortants. On peut ici remarquer l'analogie avec la règle de la « glace d'eau » (cf. FIGURE 1.20), où chaque atome d'oxygène est entouré de 2 hydrogènes (« proches ») par des liaisons covalentes et de 2 hydrogènes (« lointains ») par des liaisons hydrogènes.



**FIGURE 1.20.** Analogie entre la glace de spin (à gauche) et la glace d'eau (à droite).

Les six configurations par tétraèdre sont représentées à la FIGURE 1.21. Pour construire le réseau pyrochlore, les tétraèdres sont ensuite reliés entre eux par les sommets, ce qui implique que l'orientation d'un seul des spins est fixée par la configuration du tétraèdre conjoint, et il reste alors trois façons d'orienter les spins restants.



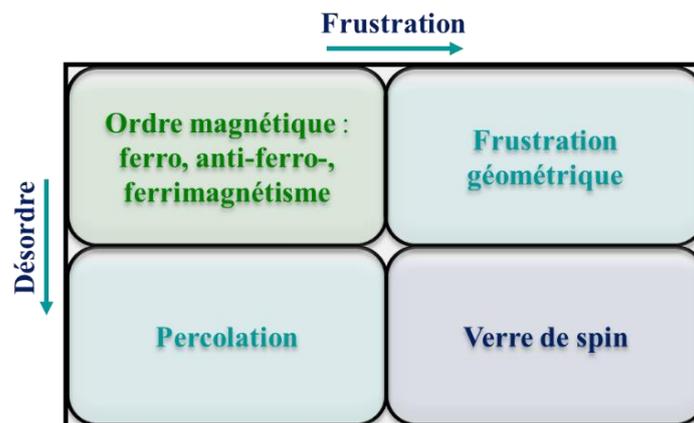
**FIGURE 1.21.** Les six configurations de l'état fondamental dégénéré de la glace de spin.

À partir de ces configurations, il est possible de calculer l'entropie contenue dans le système : si l'on considère que ce dernier est composé de  $N$  spins, alors il contient  $N/2$  tétraèdres (chaque spin appartenant à 2 tétraèdres). Pour chaque tétraèdre, il faut alors considérer 2 spins par tétraèdre avec 2 orientations possibles pour chaque spin : il y a alors  $2^2$  configurations possibles par tétraèdre et donc  $(2^2)^{N/2}$  configurations pour le système de  $N$  spins. De plus, parmi les  $2^4 = 16$  configurations possibles pour chaque tétraèdre, seulement 6 respectent la règle de la glace. L'état fondamental du système considéré contient ainsi  $(2^2)^{N/2}(6/16)^{N/2}$  configurations, et l'entropie ( $S$ ) associée est de :

$$S = k_B \ln(\Omega) = \frac{Nk_B}{2} \ln\left(\frac{3}{2}\right) \quad (1.9)$$

### 1.II.7. Frustration magnétique géométrique et désordre

Un dernier point important à introduire ici est le rôle du désordre sur l'état fondamental magnétique dans les systèmes géométriquement frustrés. La FIGURE 1.22, proposée par Ramirez [49], illustre comment la nature de l'état fondamental est modifiée en fonction de la quantité de désordre et de frustration (géométrique). Ainsi, en absence de désordre et de frustration, l'état fondamental attendu est un ordre magnétique à longue distance (ferro-, antiferro-, ferrimagnétique, etc.). A contrario, lorsque les taux de désordre et de frustration sont importants, un comportement de verre de spin est attendu. On peut ici noter que le désordre en lui-même peut également être une source de frustration : le désordre chimique (par exemple des spins distribués aléatoirement dans une structure) engendre un désordre d'interaction, qui est à l'origine du comportement verre de spin [49].



**FIGURE 1.22.** Nature de l'état fondamental attendu en fonction du taux de frustration et de désordre (d'après [49]).

Des exemples de réalisation de ce type de système sont des alliages possédant quelques pourcents d'atomes magnétiques tels que Au/Fe ou Cu/Mn [50-52]. Dans ce cas, les atomes magnétiques sont répartis aléatoirement dans le système, impliquant un désordre d'interaction à l'origine du comportement verre de spin. Un autre exemple de composé géométriquement frustré à comportement verre de spin est le composé  $Y_2Mo_2O_7$  [53-54]. Dans ce dernier, des mesures de sondes locales (EXAFS et RMN) ont montrées l'existence d'une distribution des

longueurs de liaisons Mo-Mo réparties aléatoirement dans le composé [55-56], et causant un désordre d'interaction et ainsi le comportement verre de spin.

### 1.III. Motivations et objectifs de l'étude

Ce travail repose sur la combinaison des deux domaines présentés dans ce chapitre (que sont les oxydes à haute entropie, et la frustration magnétique) en proposant de synthétiser puis d'étudier le comportement magnétique de nouveaux oxydes à haute entropie appartenant à des familles de matériaux magnétiquement frustrés.

Au cours de ces travaux de thèse, nous avons sélectionné trois familles de composés possédant une structure géométriquement frustrée : des pyrochlores de terre rare ( $RE_2M_2O_7$ ), des spinelles à base de vanadium ( $MV_2O_4$ ), ainsi que des grenats à base de dysprosium ( $Dy_3M_2X_3O_{12}$  avec  $X = Al$  ou  $Ga$ ). Ces familles de composés ont été choisies sur la base de leurs comportements magnétiques originaux, parmi lesquels on peut citer les états fondamentaux glace et liquide de spin rencontrés dans des pyrochlores de terre rares ou encore le phénomène de mise en ordre orbitalaire observé dans les spinelles à base de vanadium.

Le premier objectif de ce travail était de préparer de nouveaux composés à haute entropie, en accordant une importance particulière au choix des compositions, de sorte que les composés obtenus soient également stabilisés par l'entropie. De plus, dans les compositions chimiques étudiées, nous avons choisi de n'introduire le désordre chimique que sur un seul sous-réseau cationique, avec la volonté de conserver le sous-réseau magnétique (étudié) intact. À la suite de la synthèse, et pour les composés obtenus sous forme monophasée, nous avons systématiquement étudié si ces derniers sont stabilisés par l'entropie. Pour ce faire, nous avons cherché à mettre en évidence, par diffraction des rayons X (et dans les cas pertinents par une étude de microscopie électronique à balayage), l'existence d'une transition réversible entre un état « haute température » monophasé et un état « basse température » multiphasé.

L'autre objectif de ce travail est d'étudier les propriétés magnétiques de certains des composés synthétisés, et ce afin d'étudier l'impact du désordre chimique sur le comportement magnétique du réseau frustré et de tester la robustesse des quelques états fondamentaux vis-à-vis du désordre. Pour ce faire, différentes techniques expérimentales ont été utilisées, telles que des mesures de magnétométrie (aimantation et susceptibilité magnétique AC), de chaleur spécifique, ainsi que des techniques de diffusion neutronique.



# CHAPITRE 2

## MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

---

2.I. Synthèse des échantillons.....	28
2.II. Mesures de diffraction des rayons X .....	28
2.III. Mesures de magnétométrie.....	30
2.III.1. Principe de fonctionnement du VSM et du magnétomètre SQUID .....	30
2.III.1.a. Principe du magnétomètre à échantillon vibrant .....	30
2.III.1.b. Principe du magnétomètre à SQUID .....	31
2.III.2. Grandeurs mesurées .....	32
2.III.3. Mise en place expérimentales des mesures .....	33
2.III.4. Correction du champ démagnétisant .....	34
2.III.5. Exploitation des données de magnétométrie .....	36
2.III.5.a. Lois de Curie-Weiss .....	36
2.III.5.b. Effet magnétocalorique et calcul de l'entropie magnétique .....	37
2.IV. Mesures de chaleur spécifique .....	37
2.IV.1. Principe de la mesure .....	38
2.IV.2. Détermination de la chaleur spécifique et de l'entropie magnétique .....	40
2.V. Mesures de diffusion de neutrons .....	41
2.V.1. Interaction neutron-matière .....	41
2.V.1.a. Propriétés du neutron et intérêt de la diffusion neutronique .....	41
2.V.1.b. Section efficace d'interaction .....	41
2.V.1.c. Intensités nucléaire et magnétique dans le cas de la diffraction .....	43
2.V.2. Mesures de diffraction de neutrons .....	45
2.V.2.a. Description des instruments.....	45
2.V.2.b. Mise en place expérimentale des mesures .....	46
2.V.2.c. Traitement des données .....	47
2.V.3. Diffusion inélastique des neutrons .....	47
2.V.3.a. Spectromètre 3 axes .....	48
2.V.3.b. Spectromètres à temps de vol .....	48
2.VI. Mesures à très basse température .....	50

## 2.I. Synthèse des échantillons

Les échantillons étudiés lors de ce travail sont des échantillons polycristallins élaborés par synthèse à l'état solide.

Pour ce faire, les oxydes binaires correspondants ont été pesés et mélangés en quantité stœchiométrique. La liste complète des précurseurs utilisés, leur pureté ainsi que les fournisseurs correspondants, est donnée en ANNEXE 1. Certains oxydes de terres rares étant hygroscopiques, tels que  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  et  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ , un traitement thermique d'une nuit à  $800^\circ\text{C}$  a été réalisé préalablement à la pesée. La quantité préparée lors d'une synthèse a généralement été comprise entre 2 et 5g.

En complément du broyage manuel réalisé après la pesée, un broyage mécanique, au broyeur planétaire, a également été effectué. Ce dernier présente 2 avantages : il permet de s'assurer d'une part de la bonne homogénéité du mélange des précurseurs avant les traitements thermiques, et d'autre part de la reproductibilité de la synthèse. Pour ce faire, une jarre de broyage en agate de 20 mL associée à 5 billes également en agate de diamètre 10mm a été utilisée, ainsi qu'un broyeur Pulverisette 7 Premium Line du fournisseur Fritsch. Le programme utilisé en routine consiste en 12 cycles de 5 min à une vitesse de rotation de 350 rpm séparés d'1 min de pause entre les cycles et avec un changement du sens de rotation entre 2 cycles successifs. En fonction des compositions, ce programme a été répété 1, 2 ou 4 fois avant chaque traitement thermique.

Après broyage, la poudre a été compactée sous forme de pastille ou de barreau à l'aide d'une presse uniaxiale, et en appliquant une pression d'environ 250 MPa. Un ou plusieurs traitements thermiques ont enfin été effectuées, dont le nombre, la température et la durée ont été adaptés en fonction de l'échantillon. À la fin du traitement thermique, une trempe à l'air a été réalisée afin de figer la phase haute température.

Les détails propres aux synthèses de chacune des familles de composés seront donnés dans les chapitres correspondants.

## 2.II. Mesures de diffraction des rayons X

Après synthèse, une mesure de diffraction des rayons X a systématiquement été réalisée sur les échantillons afin de caractériser la structure cristallographique de la (ou des) phases présente(s) et de détecter et quantifier d'éventuelles phases secondaires.

Pour réaliser ces mesures, les échantillons ont été finement broyés, et la poudre ainsi obtenue a été compactée sur une plaque en verre creusée. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre Panalytical X'Pert Pro MPD de géométrie Bragg Brentano ( $\theta$ - $2\theta$ ). Ce dernier est équipé d'une anticathode de cuivre, combinée avec un monochromateur de type Ge(111), permettant de travailler avec un rayonnement monochromatique composé de la raie  $\text{K}\alpha_1$  du

civre ( $\lambda = 1.5406\text{\AA}$ ). Après interaction avec l'échantillon, les photons X sont décomptés à l'aide d'un détecteur X'celerator.

Lors des mesures de routine, un balayage sur la gamme angulaire 10-100° a été réalisé avec un pas de 0.0167°, une durée totale d'acquisition de 1 h et une fente de divergence de 2° permettant de maximiser l'intensité. Lors des enregistrements effectués pour la caractérisation des échantillons par affinement Rietveld, la durée totale d'acquisition a été augmentée à 12 h. Un problème, sous-jacent au porte échantillon utilisé, est qu'en utilisant une fente de divergence de 2°, seule une partie de l'échantillon est éclairée à bas angle, causant comme artefact un manque d'intensité sur les pics dans ce domaine angulaire. Le meilleur compromis, permettant de résoudre ce problème tout en conservant le maximum d'intensité a été trouvé en utilisant une fente de divergence de 0.5°.

Les affinements structuraux à partir des diffractogrammes de rayons de X ainsi mesurés ont été réalisés par la méthode de Rietveld à l'aide du logiciel Fullprof [57], et ont permis de déterminer un certain nombre de paramètres structuraux, comme les paramètres de maille, certaines positions atomiques ou encore certains facteurs de Debye-Waller.

Les affinements ont été réalisés en utilisant une fonction de type pseudo-Voigt (profil 5 dans le logiciel Fullprof). Ce profil consiste en la somme, d'une fonction Gaussienne et d'une fonction Lorentzienne de même largeur à mi-hauteur, avec un facteur de mélange  $\eta$  pouvant évoluer avec  $2\theta$  (selon  $\eta = \eta_0 + X \cdot 2\theta$ ). La largeur à mi-hauteur H de ces 2 fonctions est définie par les facteurs de Cagliotti U, V et W selon :  $H^2 = U \cdot \tan^2\theta + V \cdot \tan\theta + W$ . Ces paramètres, ainsi que les paramètres d'asymétrie, ont été affinés afin de reproduire au mieux la forme des pics. Le bruit de fond a été modélisé par une fonction de polynômes de Tchebychev à 12 coefficients.

De par leur définition, les oxydes à haute entropie possèdent un grand nombre de cations introduits sur un (ou plusieurs) sous-réseau(x). Le site cristallographique correspondant a alors été traité lors de l'affinement structural comme un « atome moyen », ie. un unique atome de numéro atomique (et donc de facteur de diffusion atomique) le plus proche de la moyenne des numéros atomiques des atomes effectivement présents sur ce site.

La détermination de données structurales grâce à la diffraction des rayons X présente cependant quelques limitations. Les facteurs de diffusion atomique étant directement reliés aux numéros atomiques, il n'est pas possible d'obtenir d'informations sur des atomes légers en présence d'atome lourds. Par exemple, dans les pyrochlores de terres rares ( $\text{RE}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ), les informations sur les atomes d'oxygène ne sont pas accessibles par diffraction des rayons X. De plus, le facteur de diffusion atomique diminue fortement avec l'angle de diffusion, ce qui limite les informations structurales accessibles (position atomique, facteur d'agitation thermique et taux d'occupation). Pour pallier à ces limitations, des mesures de diffraction de neutrons ont été réalisées sur les échantillons pour lesquels une description plus poussée de la structure était nécessaire.

## 2.III. Mesures de magnétométrie

Afin de caractériser les propriétés magnétiques des échantillons synthétisés, plusieurs types de mesures de magnétométrie ont été réalisées : des mesures d'aimantation en fonction de la température sous un champ magnétique DC donné, des mesures d'aimantation en fonction du champ magnétique à température fixée, ainsi que des mesures de susceptibilité magnétique en présence d'un champ magnétique alternatif, et ce en fonction de la température pour différentes fréquences du champ magnétique. Deux types d'appareils ont été utilisés pour réaliser ces mesures : d'une part un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM : Vibrating Sample Magnetometer) couplé à un PPMS (système de mesures des propriétés physiques couplé à un cryostat commercial du fabricant QuantumDesign, et qui permet de caractériser un certain nombre de propriétés physiques, dont les propriétés magnétiques), et d'autre part, un magnétomètre à SQUID (Superconducting Quantum Interference Device).

### 2.III.1. Principe de fonctionnement du VSM et du magnétomètre SQUID

Le principe général de mesure d'un moment magnétique est le même pour ces deux systèmes : l'échantillon se déplace dans les bobines de détection, ce qui engendre une variation du flux magnétique dans ces bobines, et permet ainsi de déterminer l'aimantation de cet échantillon. Cependant, le mouvement de l'échantillon est par définition différent dans ces deux appareils : pour le magnétomètre à SQUID (magnétomètre à extraction), l'échantillon se déplace linéairement dans les bobines de détection, alors que dans le VSM, l'échantillon y est soumis à un mouvement oscillant.

#### 2.III.1.a. Principe du magnétomètre à échantillon vibrant (VSM)

La première partie des mesures réalisées lors de cette thèse a été effectuée à l'aide de l'option magnétomètre VSM associé à un PPMS, c'est un magnétomètre VSM de géométrie axiale et utilisant un aimant supraconducteur pour générer le champ magnétique d'excitation. Lors de la mesure, l'échantillon oscille à l'intérieur des bobines de détection, avec une fréquence de 40Hz (fréquence utilisée pour l'option VSM du PPMS). Le système mesure la tension induite par la modification du flux magnétique dans les bobines de détection [58].

Le magnétomètre VSM est composé d'un bâti permettant le mouvement d'oscillation de l'échantillon, d'un électroaimant d'excitation permettant de générer le champ magnétique dans lequel est réalisée la mesure. Enfin, les bobines de détection permettent de détecter les variations du flux magnétique générées par le mouvement de l'échantillon, et un système électronique permet de mesurer la tension aux bornes de la bobine de détection [59]. La valeur de cette tension est directement proportionnelle à l'aimantation de l'échantillon. Le schéma regroupant les principaux éléments d'un magnétomètre VSM est donné en FIGURE 2.1.

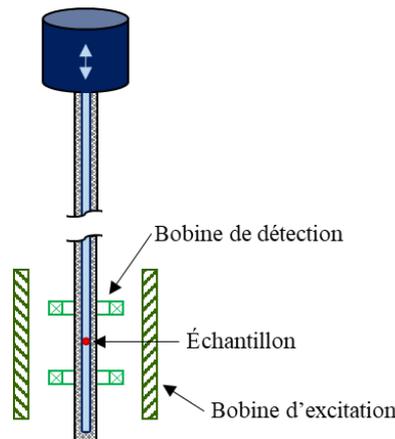
En appliquant la loi de Lenz à la bobine de détection soumise à un flux magnétique extérieur  $\phi$  variable au cours du temps  $t$  (et de la position de l'échantillon  $z$ ), la tension résultante mesurée aux bornes de la bobine de détection peut être calculée selon l'équation (2.1).

$$V_{\text{d\u00e9tection}} = -\frac{d\phi}{dt} = -\left(\frac{d\phi}{dz}\right) \cdot \left(\frac{dz}{dt}\right) \quad (2.1)$$

Cette tension peut \u00e9galement s'exprimer en fonction de l'aimantation de l'\u00e9chantillon selon l'\u00e9quation (2.2).

$$V_{\text{d\u00e9tection}} = CmA\omega \sin(\omega t) \quad (2.2)$$

o\u00f9  $m$  est l'aimantation de l'\u00e9chantillon,  $C$  une constante de couplage connue (par calibration de l'instrument),  $A$  et  $\omega$  sont respectivement l'amplitude et la fr\u00e9quence d'oscillation de l'\u00e9chantillon.

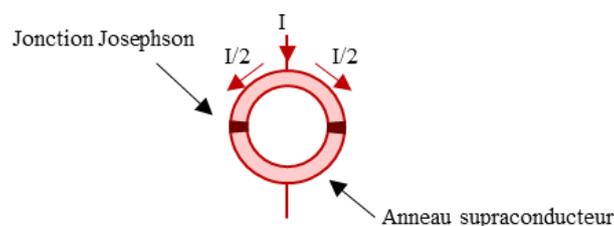


**FIGURE 2.1.** Sch\u00e9ma de principe d'une canne de mesure VSM pour PPMS (adapt\u00e9 d'apr\u00e8s [58]).

### 2.III.1.b. Principe du magn\u00e9tom\u00e8tre \u00e0 SQUID

L'\u00e9l\u00e9ment principal d'un SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) est un anneau supraconducteur comportant 2 jonctions Josephson (fines couches d'isolant). Le principe de fonctionnement du SQUID est bas\u00e9 sur l'effet Josephson (apparition d'un courant par effet tunnel entre deux mat\u00e9riaux supraconducteurs s\u00e9par\u00e9s par un drain isolant) et sur la quantification du flux (le flux dans l'anneau doit \u00eatre un nombre entier de fois le quantum de flux magn\u00e9tique) [59,60].

Lors d'une mesure, un courant de polarisation est appliqu\u00e9 dans l'anneau supraconducteur. Le courant d'entr\u00e9e  $I$  est alors divis\u00e9 en deux, et les deux jonctions Josephson sont travers\u00e9es par un m\u00eame courant  $I/2$  (FIGURE 2.2). En absence d'\u00e9chantillon, et donc de flux magn\u00e9tique externe, la tension aux bornes du SQUID est ainsi nulle.



**FIGURE 2.2.** Sch\u00e9ma d'un SQUID soumis \u00e0 un courant de polarisation  $I$ .

Lorsqu'un échantillon se déplace dans les bobines de détection, il engendre une variation du flux magnétique à travers ces dernières. Les bobines de détection étant couplées au SQUID par l'intermédiaire de la bobine d'entrée (du SQUID), l'intégralité du flux magnétique est transmise au SQUID. Un courant induit apparaît alors s'opposant à l'augmentation du flux magnétique dans l'anneau (loi de Lenz), ce dernier va alors augmenter le courant circulant à travers l'une des jonctions, et diminuer celui à travers la seconde. Il en résulte l'apparition d'une tension aux bornes du SQUID, qui est directement reliée à l'aimantation de l'échantillon. Enfin, l'utilisation d'une boucle de rétroaction permet d'augmenter la sensibilité du dispositif. Le schéma de principe regroupant les principaux éléments d'un magnétomètre à SQUID est donné en FIGURE 2.3.

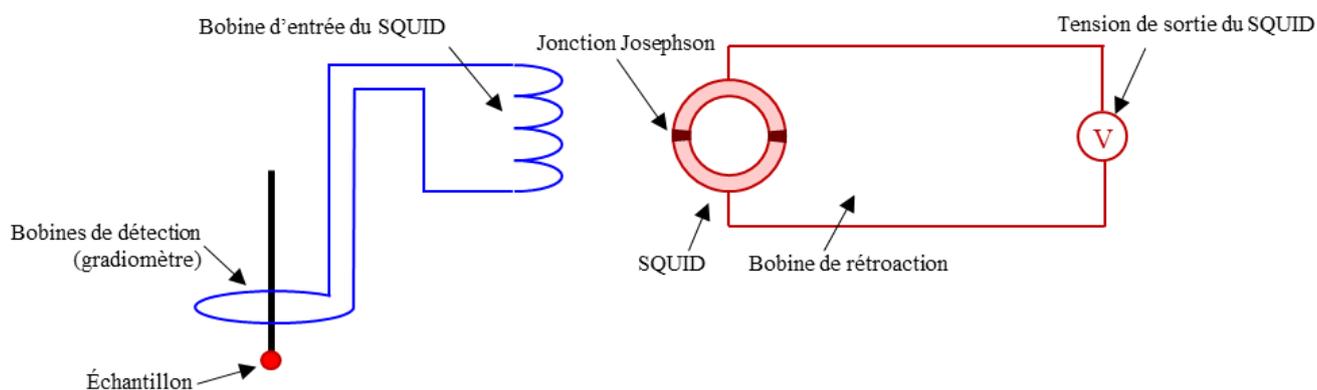


FIGURE 2.3. Schéma simplifié d'un magnétomètre à SQUID (adapté d'après [61]).

### 2.III.2. Grandeurs mesurées

Les deux systèmes présentés précédemment (SQUID et VSM) permettent de déterminer expérimentalement le moment magnétique total de l'échantillon (donné en emu dans le système CGS). Il peut être nécessaire de convertir ce dernier en moment magnétique molaire (noté  $M$  et exprimé en  $\text{emu}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) ou en moment magnétique volumique (noté  $M_{\text{Vol}}$  et exprimé en  $\text{emu}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) :

$$M = \frac{\text{moment magnétique total} \cdot \text{masse molaire}}{\text{masse de l'échantillon}} \quad (2.3)$$

$$M_{\text{Vol}} = \frac{\text{moment magnétique total} \cdot \text{masse volumique}}{\text{masse de l'échantillon}} \quad (2.4)$$

Il peut également être intéressant de travailler avec la susceptibilité DC. Cette dernière est définie dans les matériaux paramagnétiques comme le rapport entre l'aimantation ( $M$ ) et le champ magnétique ( $H$ ) :

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (2.5)$$

En complément de ces mesures DC (i.e. avec un champ magnétique constant au cours du temps), des mesures de susceptibilité AC (i.e. au cours desquelles un champ magnétique alternatif est appliqué) ont été réalisées. La susceptibilité magnétique AC est alors définie par :

$$\chi_{AC} = \frac{dM}{dH_{AC}} \quad (2.6)$$

où  $M$  est l'aimantation de l'échantillon et  $H_{AC}$  le champ magnétique alternatif appliqué. La susceptibilité magnétique AC peut également s'exprimer comme la somme d'une partie réelle (en phase avec le champ magnétique) et une partie imaginaire (en quadrature de phase avec le champ magnétique) traduisant les processus dissipatifs ayant lieu au sein de l'échantillon :

$$\chi_{AC} = \chi' - i\chi'' \quad (2.7)$$

### **2.III.3. Mise en place expérimentale des mesures**

Les mesures réalisées au cours de cette thèse peuvent être séparées en deux parties : d'une part les mesures réalisées à haute température (i.e. au-dessus de 2 K), et d'autre part celles réalisées à très basse température au moyen d'un insert à dilution permettant de diminuer la température jusqu'à environ 70 mK. Dans le premier cas, les mesures ont été réalisées par Dalila Bounoua grâce à l'option VSM du PPMS du Laboratoire Léon Brillouin (LLB, CEA, Saclay), et dans le second cas, les mesures ont été réalisées par Elsa Lhotel sur le magnétomètre à SQUID [62] de l'Institut Néel (CNRS, Grenoble).

Pour les mesures réalisées à l'aide du magnétomètre VSM, les échantillons ont été mesurés sous forme de poudre compactée dans un porte-échantillon commercial en polypropylène (de diamètre 2.5 mm), et la masse d'échantillon utilisée était de l'ordre de 20 mg. Pour les mesures à basse température avec le magnétomètre SQUID, les échantillons ont été mesurés sous la forme de barreaux frittés (de densité de l'ordre de 98% de la densité théorique), de masse de l'ordre de 10 à 15 mg et de dimension de l'ordre de 2.5 x 1.5 x 0.5 mm<sup>3</sup>. Le barreau, ainsi que de la graisse thermique Apiezon N (afin d'améliorer la thermalisation de l'échantillon), sont insérés entre deux tiges de cuivre, et le tout est maintenu par du ruban de Teflon.

Trois types de mesures ont été réalisées sur les échantillons. Tout d'abord, des mesures d'aimantation en fonction de la température à un champ magnétique donné, compris entre de 100 Oe (soit 0.1 T) à 1 T. Deux types de protocoles ont été utilisés pour ces mesures : le premier correspond à des mesures ZFC (zero field cooled), au cours desquelles l'échantillon est refroidi en absence de champ magnétique, ce dernier est appliqué à basse température et l'aimantation est mesurée lors du chauffage. Le second protocole correspond à des mesures FC (field cooled), au cours desquelles l'échantillon est refroidi en présence du champ magnétique.

Des mesures d'aimantation en fonction du champ magnétique ont également été effectuées. Ces dernières ont été réalisées à haute température (avec le magnétomètre VSM), i.e. pour des températures entre 1.8 et 50 K et pour des champs magnétiques jusqu'à 9 T.

Enfin, des mesures de susceptibilité magnétique AC ont été réalisées à basse température (entre 100 mK et 4 K) et pour des fréquences du champ magnétique entre 0.11 et 110 Hz. Pour ces mesures, les données ont été corrigées des courants de Foucault dus à l'utilisation de cuivre dans le porte-échantillon.

### 2.III.4. Correction du champ démagnétisant

Tout matériau possédant une aimantation totale non nulle génère un champ magnétique (appelé champ démagnétisant) qui s'oppose à l'établissement de son aimantation [63,64]. Les effets du champ démagnétisant, directement proportionnel à l'aimantation, sont par exemple très importants pour les matériaux ferromagnétiques dont l'aimantation totale est élevée. Pour les matériaux paramagnétiques, où les valeurs de l'aimantation sont faibles, ces effets sont le plus souvent négligés. Cependant dans le cas des matériaux à base de terre rare, les moments magnétiques mis en jeu sont plus importants (e.g.  $10 \mu_B$  par terre rare pour le dysprosium ou l'holmium), et il peut être alors nécessaire de faire les corrections liées au champ démagnétisant.

Ces corrections consistent à corriger le champ appliqué par l'utilisateur ( $\vec{H}_A$ ) sur l'échantillon en lui soustrayant le champ démagnétisant généré par l'échantillon ( $\vec{H}_D$ ). Le champ magnétique effectivement ressenti par l'échantillon ( $\vec{H}_{\text{corr}}$ ) est alors donné par :

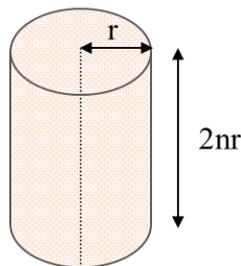
$$\vec{H}_{\text{corr}} = \vec{H}_A + \vec{H}_D \quad (2.8)$$

Le champ démagnétisant, peut être représenté comme un champ moyen proportionnel à l'aimantation, mais de direction opposée, selon l'équation suivante :

$$\vec{H}_D = -[N] \cdot \vec{M} \quad (2.9)$$

où  $\vec{M}$  est l'aimantation du matériau, et  $[N]$  est le facteur de champ démagnétisant s'écrivant dans le cas général sous la forme d'un tenseur. Ce dernier dépend de la forme de l'échantillon, et son expression peut être simplifiée dans les cas simples. Lors de ce travail, nous avons étudié des échantillons sous forme de poudre compactée dans des portes-échantillons cylindriques, ainsi que des barreaux frittés de forme parallélépipédique.

Pour des échantillons de forme cylindrique, une formule approchée, proposée par Sato *et al.* [65], permet d'obtenir une bonne approximation du facteur de champ démagnétisant. Pour ce faire, il est nécessaire de déterminer une valeur  $n$  qui correspond au ratio entre la hauteur et le diamètre du cylindre, comme défini sur la **FIGURE 2.4**.



**FIGURE 2.4.** Calcul du facteur de champ démagnétisant.

À partir de la valeur de  $n$ , il est directement possible de calculer le facteur de champ démagnétisant lorsque le champ magnétique est appliqué le long de la hauteur du cylindre ( $N_z$ ) ou perpendiculairement à cette dernière ( $N_x$ ) [65], et ce en utilisant les équations (2.10) et (2.11).

$$N_z = \frac{n}{2 \left( \frac{2n}{\sqrt{\pi}} + 1 \right)} \quad (2.10)$$

$$N_x = \frac{\frac{2n}{\sqrt{\pi}}}{2 \left( \frac{2n}{\sqrt{\pi}} + 1 \right)} \quad (2.11)$$

De plus, il est nécessaire de prendre en compte que la mesure ait été réalisée sur un échantillon de poudre compactée et non sur un cristal cylindrique. Pour ce faire, nous avons considéré que la poudre est constituée de grains sphériques, géométrie dont le facteur de champ démagnétisant est connu ( $N = \frac{1}{3}$ ). Le facteur total de champ démagnétisant peut alors être calculé selon l'équation suivante [64] :

$$N_p = \frac{1}{3} + f \left( N - \frac{1}{3} \right) \quad (2.12)$$

Avec  $f$  la compacité de l'échantillon, calculée comme le rapport entre le volume de poudre (lui-même calculé à partir de la masse volumique expérimentale de l'échantillon) et le volume du porte échantillon, et  $N$  le facteur de champ démagnétisant correspondant à la forme de l'échantillon.

Les portes-échantillons cylindriques utilisés lors de ce travail sont ceux fournis par QuantumDesign pour l'option VSM du PPMS. Ces derniers ont un diamètre de 2.5 mm, une hauteur de remplissage de l'ordre de 2 mm et un taux de compactage de la poudre d'environ 40 %. Avec ces caractéristiques, le facteur de champ démagnétisant est de  $N_p = 0.31$ .

Lors des mesures à très basse température, réalisées avec le SQUID, nous avons utilisé des échantillons frittés, de densité proche de 100 %, et découpés sous forme de parallélépipèdes. Dans ce cas, le facteur de champ démagnétisant a été calculé à partir de l'expression exacte pour cette géométrie, donné par Aharoni *et al.* dans la référence [66] .

Dans la pratique, la correction du champ démagnétisant s'effectue sur la valeur du champ magnétique appliqué, que l'on retrouve soit directement dans le cas des données d'aimantation ( $M$  vs.  $T$  ou  $M$  vs.  $H$ ), ou à travers la correction dans la susceptibilité magnétique DC ( $\chi = \frac{M}{H_{\text{corr}}}$ ). Pour les données de susceptibilité magnétique en champ alternatif, les données de  $\chi'$  et  $\chi''$  sont directement corrigées selon les équations (2.13) et (2.14).

$$\chi'_{\text{corr}} = \frac{\chi' - N(\chi'^2 + \chi''^2)}{(1 - N\chi')^2 + N\chi''^2} \quad (2.13)$$

$$\chi''_{\text{corr}} = \frac{\chi''}{(1 - N\chi')^2 + N\chi''^2} \quad (2.14)$$

Il est important de noter qu'il est possible de minimiser les effets du champ démagnétisant en choisissant l'orientation de l'échantillon par rapport au champ magnétique. Par exemple dans le cas d'échantillon parallélépipédique ou cylindrique, le champ démagnétisant est minimal lorsque la plus grande dimension (plus grand coté du parallélépipède ou hauteur du cylindre) est orientée selon la direction du champ magnétique.

Dans ce paragraphe, nous avons considéré les données de l'aimantation et du champ démagnétisant dans le système international d'unités. Pour travailler avec le système d'unités CGS, un facteur multiplicatif  $4\pi$  doit être ajouté au facteur de champ démagnétisant :

$$\vec{H}_{\text{corr}} = \vec{H}_a - 4\pi N \vec{M}_{\text{Vol}} \quad (2.15)$$

où le champ magnétique  $\vec{H}_a$  et le moment magnétique volumique  $\vec{M}_{\text{Vol}}$  sont respectivement exprimés en Oe et en  $\text{emu.m}^{-3}$ .

### **2.III.5. Exploitation des données de magnétométrie**

De nombreuses informations peuvent être obtenues à partir des données de magnétométrie, comme le moment effectif des ions magnétiques présents, la nature des interactions magnétiques mises en jeu, l'existence d'une mise en ordre magnétique du système, ainsi que sa température caractéristique, ou encore des informations sur la dynamique du système. Les deux types d'exploitations des données effectuées au cours de ce travail sont le traitement des données de susceptibilité magnétique DC par la loi de Curie-Weiss dans le domaine paramagnétique (quasi-systématique pour toutes les mesures), et la détermination de l'entropie magnétique à partir des données d'aimantation en fonction du champ magnétique (dans le cas des grenats).

#### **2.III.5.a. Loi de Curie-Weiss**

La loi de Curie-Weiss permet à partir des données de  $\chi(T)$  de déterminer le moment magnétique effectif des ions magnétiques, ainsi que la température de Curie-Weiss (et donc d'obtenir des informations sur les interactions mises en jeu). Pour ce faire, les données sont modélisées dans le domaine paramagnétique selon l'équation (2.16).

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_{\text{CW}}} + \chi_0 \quad (2.16)$$

où  $C$  et  $\theta_{\text{CW}}$  sont respectivement la constante de Curie et la température de Curie-Weiss. Le terme en  $\chi_0$  permet de prendre en compte des termes supplémentaires indépendants de la température, tel que le diamagnétisme des électrons de cœur, le paramagnétisme de van Vleck (dû à des niveaux excités), ou encore des erreurs sur la correction du signal lié au porte-échantillon (systématiquement soustrait aux données brutes).

Le moment magnétique effectif peut être alors obtenu via la constante de Curie en utilisant la relation (2.17).

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{3k_B C}{N_A \mu_B^2}} \quad (2.17)$$

Avec  $k_B$  la constante de Boltzmann ( $k_B = 1.38016 \cdot 10^{-16}$  erg.K<sup>-1</sup>),  $N_A$  le nombre d'Avogadro, et  $\mu_B$  le magnéton de Bohr ( $\mu_B = 9.274 \cdot 10^{-21}$  emu).

### 2.III.5.b. Effet magnétocalorique et calcul de l'entropie magnétique

Les mesures de magnétométrie, et plus précisément les courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique, nous ont également permis de calculer la variation de l'entropie magnétique à une température donnée, caractéristique de l'effet magnétocalorique [67]. La détermination de cette dernière s'appuie sur une des relations de Maxwell (équation (2.18)), permettant de relier la variation de l'entropie magnétique en fonction du champ avec la variation de l'aimantation avec la température.

$$\left(\frac{\partial S_{\text{mag}}}{\partial H}\right)_T = \mu_0 \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H \quad (2.18)$$

À l'aide des données des courbes d'aimantation (M vs H) à plusieurs températures, il est alors possible de déterminer la variation d'entropie magnétique pour un champ magnétique et une température donnés (la température correspondant ici à la moyenne des températures de 2 courbes de M vs. H), en utilisant l'équation (2.19).

$$\Delta S_{\text{mag}}(T, H) = \int_0^H \frac{\Delta M}{\Delta T} \mu_0 dH \quad (2.19)$$

Cette relation permet d'obtenir la variation de l'entropie magnétique en J.K<sup>-1</sup>.kg<sup>-1</sup>, l'unité usuelle pour cette dernière. Cependant, pour obtenir  $\Delta S_{\text{mag}}$  dans cette unité, il est préalablement nécessaire de convertir les données d'aimantation et de champ magnétique dans le système international.

$$H(T) = H(\text{Oe}) \times 10^{-4} \quad (2.20)$$

$$M(\text{A.m}^2.\text{mol}^{-1}) = M(\text{emu.mol}^{-1}) \times 10^{-3} \quad (2.21)$$

## 2.IV. Mesures de chaleur spécifique

Les mesures de chaleur spécifique ont été réalisées sur un PPMS du fabricant QuantumDesign (associé à l'option chaleur spécifique) [68]. Les mesures à hautes températures, i.e. au-dessus de 2 K, ont été réalisées au Laboratoire de Physique du Solide (Université Paris-Saclay, Orsay). Celles à plus basse température ont été réalisées par Elsa

Lhotel à l'Institut Néel (CNRS, Grenoble). Dans ce cas, l'utilisation d'un insert utilisant l'hélium-3 a permis de descendre jusqu'à environ 400 mK.

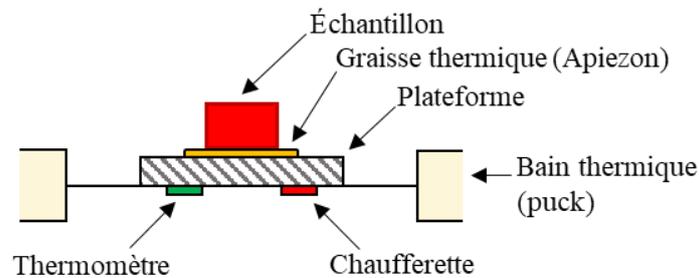
### **2.IV.1. Principe de la mesure**

La chaleur spécifique à pression constante ( $C_p(T)$ ) caractérise la réponse d'un échantillon, plus précisément l'augmentation de température  $dT$ , lorsqu'il est soumis à un flux de chaleur élémentaire  $dQ$ .

$$C_p = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_p \quad (2.22)$$

La mesure de la chaleur spécifique par un PPMS repose sur le principe de relaxation semi-adiabatique, i.e. sur l'étude de la réponse de l'échantillon soumis à un échelon de température avec des fuites thermiques contrôlées.

Dans le dispositif expérimental utilisé, schématisé en FIGURE 2.5, l'échantillon est déposé sur une plateforme de mesure, cette dernière est suspendue et reliée au porte-échantillon par des fils de connexion. Dans ce montage, le porte-échantillon (puck) joue le rôle de bain thermique. Les fils de connexion permettent d'une part l'alimentation électrique du thermomètre et de la chaufferette, mais également le contact thermique entre la plateforme, et donc l'échantillon, et le porte-échantillon. En amont de la mesure, l'échantillon est préparé afin de présenter une face plane, ce qui permet d'assurer un bon contact thermique entre ce dernier et la plateforme. Une graisse thermique de type Apiezon N est utilisée pour assurer ce contact thermique avec la plateforme, elle permet également d'assurer le maintien mécanique de l'échantillon.



**FIGURE 2.5.** Schéma de principe d'une mesure de chaleur spécifique au PPMS.

Lors de la mesure, la température est tout d'abord stabilisée à une valeur donnée (notée  $T_0$ ). L'échantillon est ensuite soumis à un échauffement contrôlé à une température  $T_0 + \delta T$ , correspondant à une élévation de température de 1% de  $T_0$ , puis il est refroidi jusqu'à la température de consigne  $T_0$  via une fuite thermique contrôlée. Lors de cette étape, la chaleur s'évacue de l'échantillon via la graisse thermique (de conductivité thermique  $\kappa_G$ ) et via les fils reliant la plateforme au porte-échantillon (de conductivité thermique  $\kappa_W$ ).

Les bilans thermiques considérant l'échantillon d'une part et l'ensemble {plateforme + graisse thermique}, conduisent aux deux équations suivantes (2.23) et (2.24) [69].

$$C_S \frac{dT_S}{dt} = -\kappa_G(T_S - T_P) \quad (2.23)$$

$$C_{add} \frac{dT_P}{dt} = P - \kappa_W(T_P - T_0) + \kappa_G(T_S - T_P) \quad (2.24)$$

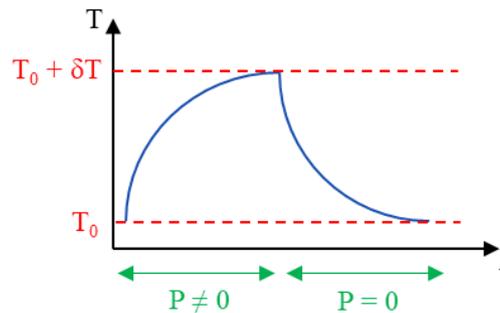
où  $T_S$  et  $T_P$  sont respectivement les températures de l'échantillon et de la plateforme,  $C_S$  et  $C_{add}$  sont les chaleurs spécifiques respectivement de l'échantillon et l'ensemble {plateforme + graisse thermique}, et  $P$  correspond à la puissance du pulse de chaleur auquel est soumis le système.

La résolution de ces équations permet d'accéder aux évolutions de la température de la plateforme lors du chauffage et lors du refroidissement, avec les expressions données par les équations (2.25) et (2.26). Ces dernières mettent en évidence deux temps caractéristiques ( $\tau_1$  et  $\tau_2$ ), en fonction desquels peuvent s'exprimer les chaleurs spécifiques  $C_{add}$  et de  $C_S$ .

$$T_P(T) = T_0 + \frac{P}{K_W} \left( 1 + \frac{1}{2\beta} \left( \frac{e^{-\frac{t}{\tau_1}}}{\tau_2} - \frac{e^{-\frac{t}{\tau_2}}}{\tau_1} \right) \right) \quad (2.25)$$

$$T_P(T) = T_0 + \frac{P}{4\beta K_W} \left( \frac{e^{-\frac{t-t_0}{\tau_1}}}{\tau_2} - \frac{e^{-\frac{t-t_0}{\tau_2}}}{\tau_1} \right) \left( 2 - \frac{1}{\beta} \left( \frac{e^{-\frac{t_0}{\tau_1}}}{\tau_2} - \frac{e^{-\frac{t_0}{\tau_2}}}{\tau_2} \right) \right) \quad (2.26)$$

où  $t_0$  correspond au début de la branche de refroidissement, et  $\beta$  est une constante s'exprimant en fonction de  $\tau_1$  et  $\tau_2$ . La réponse thermique de l'échantillon à l'échelon de température est représentée en FIGURE 2.6 Le traitement de ces données consiste à déterminer les temps caractéristiques  $\tau_1$  et  $\tau_2$ , ces derniers permettant à leur tour de déterminer  $C_{add}$  et de  $C_S$ .



**FIGURE 2.6.** Réponse thermique de l'échantillon lors de la mesure de chaleur spécifique.

D'un point de vue expérimental, la mesure s'effectue alors en 2 parties, la première est la mesure de la chaleur spécifique uniquement du porte-échantillon et de la graisse thermique (donc en absence de l'échantillon), et ce dans les mêmes conditions que la mesure prévue. Cette étape permet de déterminer la chaleur spécifique de l'ensemble {plateforme + graisse thermique} (notée précédemment  $C_{add}$ ). La mesure est ensuite répétée avec l'échantillon. Les données sont directement traitées pas le logiciel du PPMS avec un modèle  $2\tau$  [68].

### 2.IV.2. Détermination de la chaleur spécifique et de l'entropie magnétique

La chaleur spécifique est une grandeur regroupant de nombreuses contributions, telles que les contributions du réseau (phonons), électronique, magnétique, liée au champ cristallin, nucléaire [70]. Elle permet donc d'avoir accès à de nombreuses informations, cependant cela rend parfois délicat le traitement des données pour extraire une seule contribution. Dans le cadre de ce travail, les mesures ont notamment été réalisées afin de calculer l'entropie magnétique libérée lors de la transition magnétique à basse température.

Les transitions étudiées n'apparaissant qu'à basse température (i.e. en dessous de 10K), nous avons considéré, dans un premier temps, que la contribution due au champ cristallin est négligeable. Le terme nucléaire, visible à très basse température, a également été négligé. Nous reviendrons sur ces deux approximations lors de la discussion sur les résultats des mesures de chaleur spécifique. Ainsi, le terme prépondérant, en dehors de la transition magnétique, est le terme dû aux phonons. Ce dernier a été estimé expérimentalement à partir d'une référence isostructurale non magnétique [71,72], c'est-à-dire un composé ayant la même structure cristallographique, et donc avec la même forme de spectre de phonons, mais ne contenant aucun élément magnétique. Ainsi la chaleur spécifique mesurée pour la référence correspond, en première approximation, à la contribution des phonons dans la chaleur spécifique du composé étudié :

$$C_{ph}(T) = C_{tot}(T, Ref) \quad (2.27)$$

Les composés dont la chaleur spécifique a été mesurée lors de ce travail dans le but d'en extraire l'entropie magnétique, sont des pyrochlores à haute entropie de formule chimique  $RE_2(TiZrHfGeSn)_2O_7$  (avec  $RE = Dy$  ou  $Tb$ ). La référence isostructurale utilisée est le composé de la même famille pour lequel de l'yttrium a été introduit sur le site de la terre rare. Cependant, l'yttrium possède une masse beaucoup plus faible que les deux terres rares étudiées ( $Dy$  et  $Tb$ ), ce qui impacte les fréquences de vibrations des phonons. Une correction de la chaleur spécifique de la référence est alors nécessaire. Celle effectuée ici est une correction en  $T/r$ , où  $r$  est le rapport des températures de Debye du composé étudié et du composé de référence ( $r = \frac{\theta_d(Comp)}{\theta_d(Ref)}$ ). La contribution des phonons dans la chaleur spécifique du composé étudié est alors calculée selon l'équation (2.28).

$$C_{ph}(T) = C_{tot}\left(\frac{T}{r}, Ref\right) \quad (2.28)$$

Une des méthodes possibles pour calculer ce rapport est de considérer qu'il peut s'exprimer à partir des masses molaires des deux composés selon :

$$r = \sqrt{\frac{M(ref)}{M(comp)}} \quad (2.29)$$

Ce type de correction est généralement utilisée lorsque la différence de masse molaire est importante. Cependant cette méthode de détermination de la contribution des phonons dans la chaleur spécifique présente plusieurs limitations. La principale est qu'elle est d'autant plus

justifiable que les températures de Debye, et donc les masses, de la référence isostructurale utilisée et du composé étudié sont proches. Ici, le choix de l'yttrium est imposé par la chimie du système, mais il oblige à faire des corrections importantes.

Une fois la contribution des phonons déterminé expérimentalement, cette dernière est soustraite à la chaleur spécifique du composé étudié pour donner la chaleur spécifique magnétique ( $C_{\text{mag}}(T)$ ) :

$$C_{\text{mag}}(T) = C_{\text{tot}}(T) - C_{\text{ph}}(T) \quad (2.30)$$

La variation de l'entropie magnétique, entre la plus basse température mesurée ( $T_{\text{min}}$ ) et  $T$ , peut alors être calculée par intégration de  $C_{\text{mag}}(T)/T$  à l'aide de l'équation (2.31).

$$\Delta S_{\text{mag}}(T) = \int_{T_{\text{min}}}^T \frac{C_{\text{mag}}(T)}{T} dT \quad (2.31)$$

## 2.V. Mesures de diffusion de neutrons

### 2.V.1. Interaction neutron-matière

#### 2.V.1.a. Propriétés du neutron

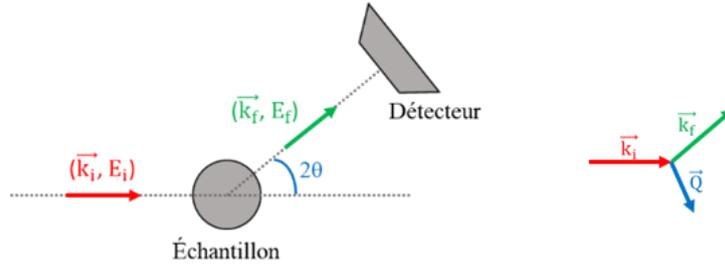
Le neutron est une particule non chargée, massive, et possédant un spin 1/2. Il peut être décrit soit comme une particule massive caractérisée par son énergie  $E = \frac{p^2}{2m}$  (où  $p$  et  $m$  sont respectivement la quantité de mouvement et la masse du neutron), soit comme une onde caractérisée par sa longueur d'onde  $\lambda$ , reliée à la quantité de mouvement par la relation de de Broglie  $p = \frac{h}{\lambda}$  (où  $h$  la constante de Planck  $h = 6.63 \cdot 10^{-34}$  J.s). Les neutrons interagissent avec la matière via l'interaction forte avec les noyaux des atomes de l'échantillon, et dont l'amplitude de diffusion dépend des longueurs de diffusion cohérente (et incohérente). De plus, les neutrons portant un spin, il existe une interaction magnétique entre le spin du neutron et le moment magnétique de l'échantillon. La diffusion neutronique permet ainsi de sonder les corrélations magnétiques (ordre magnétique ou diffusion diffuse) de l'échantillon étudié.

#### 2.V.1.b Section efficace d'interaction

Cette section ainsi que la suivante ont pour objectif de calculer les sections efficaces et les intensités mesurables lors d'une expérience de diffusion de neutrons. Elles s'appuient grandement sur les références [73-75].

Au cours d'une expérience de diffusion neutronique, l'échantillon est soumis à un faisceau monochromatique de neutrons (caractérisé par son vecteur d'onde  $\vec{k}_i$ , et son énergie  $E_i$ ). Après

interaction avec l'échantillon, les neutrons sont caractérisés par  $(\vec{k}_F, E_F)$ . Le schéma en FIGURE 2.7 résume le changement d'état lors de l'interaction.



**FIGURE 2.7.** *Processus de diffusion d'un neutron par un échantillon et définition du vecteur de diffusion  $\vec{Q}$ .*

Ainsi, les grandeurs caractéristiques de l'interaction entre le neutron et l'échantillon sont d'une part le vecteur de diffusion  $\vec{Q}$ , défini selon les équations (2.32) et (2.33).

$$\vec{Q} = \vec{k}_F - \vec{k}_I \quad (2.32)$$

$$Q = \|\vec{Q}\| = 4\pi \frac{\sin\theta}{\lambda} \quad (2.33)$$

où  $\theta$  correspond à l'angle formé entre le vecteur d'onde incident et celui après diffusion. De plus, le neutron échange également de l'énergie avec l'échantillon, et la variation d'énergie  $\hbar\omega$  est définie selon l'équation (2.34).

$$\hbar\omega = E_F - E_I = \frac{\hbar^2}{2m} (k_F^2 - k_I^2) \quad (2.34)$$

où  $\hbar$  est la constante de Planck réduite ( $\hbar = 11.05 \cdot 10^{-34}$  J.s).

Le processus de diffusion d'un neutron est décrit par la section efficace de diffusion, c'est-à-dire par le nombre de neutrons diffusés dans l'angle solide  $d\Omega$  et avec une énergie comprise entre  $\hbar\omega$  et  $\hbar(\omega+d\omega)$ . Cette dernière peut être calculée à l'aide de la règle d'or de Fermi entre un état initial  $\lambda_i$  et un état final  $\lambda_f$ , et pour un potentiel d'interaction  $V$  :

$$\left. \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right|_{\lambda_i \rightarrow \lambda_f} = \frac{k_f}{k_i} \left( \frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^2 |\langle \vec{k}_f, \lambda_f | \vec{V}(\vec{r}) | \vec{k}_i, \lambda_i \rangle|^2 \delta(\hbar\omega - E_f + E_i) \quad (2.35)$$

où  $\delta(\hbar\omega - E_f + E_i)$  est une fonction de Dirac qui traduit la conservation de l'énergie au cours de la transition.

Lorsque plusieurs états initiaux interviennent dans le processus de diffusion, la section efficace de diffusion calculée pour un unique état initial à l'aide de l'équation (2.35) devient :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{k_f}{k_i} \left( \frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \sum_{\lambda_i, \lambda_f} p(\lambda_i) |\langle \vec{k}_f, \lambda_f | \vec{V}(\vec{r}) | \vec{k}_i, \lambda_i \rangle|^2 \delta(\hbar\omega - E_f + E_i) \quad (2.36)$$

où  $p(\lambda_i)$  est le poids statistique de l'état initial  $\lambda_i$ . Enfin, la section efficace de diffusion peut être exprimée en introduisant la fonction de diffusion  $S(\vec{Q}, \omega)$  selon :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega}(\vec{Q}, \omega) = \frac{k_f}{k_i} N S(\vec{Q}, \omega) \quad (2.37)$$

où  $N$  est le nombre de sites diffuseurs. En combinant les expressions (2.36) et (2.37), la fonction de diffusion peut alors être calculée selon l'équation (2.38).

$$S(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{N} \left( \frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \sum_{\lambda_i, \lambda_f} p(\lambda_i) |\langle \vec{k}_f, \lambda_f | \vec{V}(\vec{r}) | \vec{k}_i, \lambda_i \rangle|^2 \delta(\hbar\omega - E_f + E_i) \quad (2.38)$$

### 2.V.1.c Intensités nucléaire et magnétique dans le cas de la diffraction

La suite de cette partie est consacrée au calcul des intensités nucléaire et magnétique dans le cadre de la diffusion cohérente et élastique. Ces dernières seront réutilisées pour la simulation des résultats de diffusion diffuse (cf. CHAPITRE 4).

Pour la suite de cette partie, les expressions sont déterminées dans le cadre de l'approximation de Born au premier ordre, dans laquelle on considère que les neutrons ne subissent qu'une unique diffusion, autrement dit il n'existe pas de processus de diffusion en chaîne. Le potentiel d'interaction total peut alors être séparé en deux contributions (nucléaire, magnétique) indépendantes.

La contribution nucléaire peut être calculée dans le cadre d'un noyau isolé à partir du potentiel d'interaction suivant (pseudo-potentiel de Fermi) :

$$\vec{V}(\vec{r}) = b \left( \frac{2\pi\hbar^2}{m} \right) \delta(\vec{r}) \quad (2.39)$$

où  $r$  la distance entre le neutron et l'atome, et  $b$  la longueur de diffusion de l'atome considéré. Dans le cadre de l'interaction entre un neutron et le réseau cristallin, ce potentiel d'interaction devient :

$$\vec{V}(\vec{r}) = \left( \frac{2\pi\hbar^2}{m} \right) \sum_j b_j \delta(\vec{r} - \vec{R}_j) \quad (2.40)$$

où  $b_j$  et  $R_j$  sont respectivement la longueur de diffusion et la position de l'atome  $j$ . La suite du calcul, non détaillée ici, consiste à réinjecter ce potentiel d'interaction dans la formule générale de la section efficace. L'expression obtenue peut être séparée en deux termes, un terme de diffusion cohérente, que l'on considérera pour la suite, et un terme de diffusion incohérente. Le terme de diffusion cohérente contient deux termes : un terme de diffusion élastique, rendant compte de la structure cristalline du réseau, et un terme de diffusion inélastique, correspondant à l'interaction du neutron avec les modes d'excitation (comme par exemple avec les phonons).

Ainsi l'intensité nucléaire (cohérente et élastique),  $I_n(Q)$ , mesurée lors d'une expérience de diffraction de neutrons peut être calculée selon :

$$I_n(Q) = \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{cohérent élastique}} = N \frac{(2\pi)^3}{V} \sum_{\vec{r}} |F_Q|^2 \delta(\vec{Q} - \vec{r}) \quad (2.41)$$

où  $V$  est le volume de la maille,  $\tau$  un vecteur du réseau réciproque,  $\delta(\vec{Q} - \vec{\tau})$  une fonction de Dirac qui permet de s'assurer le respect de la loi de Bragg, et  $F_Q$  le facteur de structure défini par :

$$F_Q = \sum_j b_j e^{-W_j Q^2} e^{i\vec{Q} \cdot \vec{u}_j} \quad (2.42)$$

où  $u_j$  et  $e^{-W_j Q^2}$  sont respectivement la position et le terme d'agitation thermique de l'atome  $j$ , et où  $W_j$  est relié au facteur de Debye Waller ( $B_j$ ) selon :  $W_j Q^2 = B_j \left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2$ .

En écrivant la somme sur les vecteurs du réseau réciproque dans l'équation (2.41) à l'aide de l'équation (2.43), l'expression de l'intensité nucléaire peut alors être simplifiée en l'équation (2.44).

$$N \frac{(2\pi)^3}{V} \sum_{\vec{\tau}} |F_Q|^2 \delta(\vec{Q} - \vec{\tau}) = \sum_{j,j'} b_j b_{j'} e^{i\vec{Q} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_{j'})} \quad (2.43)$$

$$I_n(Q) = N \frac{(2\pi)^3}{V} \sum_{j,j'} b_j b_{j'} e^{-W_j Q^2} e^{-W_{j'} Q^2} e^{i\vec{Q} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_{j'})} \quad (2.44)$$

La contribution magnétique provient de l'interaction dipolaire entre le spin du neutron et le spin des électrons non appariés. Le potentiel d'interaction correspondant peut ainsi s'exprimer selon l'équation (2.45)

$$\vec{V} = -\vec{\mu}_n \cdot \vec{H} \quad (2.45)$$

où  $\vec{H}$  est le champ magnétique ressenti par le neutron et  $\vec{\mu}_n$  le moment magnétique du neutron. De manière analogue à l'équation (2.44) permettant de calculer l'intensité nucléaire, l'intensité magnétique peut être obtenue selon l'équation (2.46).

$$I_m(Q) = N \frac{(2\pi)^3}{V} \cdot \left(\frac{\gamma r_0}{2}\right)^2 \sum_{j,j'} f_j(\vec{Q}) f_{j'}(\vec{Q}) M_{j,\perp} M_{j',\perp} e^{-W_j Q^2} e^{-W_{j'} Q^2} e^{i\vec{Q} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_{j'})} \quad (2.46)$$

où  $r_0$  le rayon de Bohr,  $\gamma$  le facteur gyromagnétique du neutron ( $\frac{\gamma r_0}{2} = 0.2695 \cdot 10^{-12}$  cm/ $\mu_B$  avec  $\gamma = 1.913$ ),  $f_j(\vec{Q})$  est le facteur de forme magnétique de l'atome  $j$  (correspondant à la transformée de Fourier de la densité des électrons non appariés), et  $M_{j,\perp}$  est la composante du moment magnétique perpendiculaire à  $\vec{Q}$ .

La contribution magnétique peut apparaître de deux façons dans une mesure de diffraction de neutrons : soit par des pics de Bragg magnétiques, lorsque l'échantillon présente un ordre magnétique à longue distance, soit par de la diffusion diffuse, lorsque les corrélations magnétiques s'exercent à courte distance dans l'échantillon.

## 2.V.2. Mesures de diffraction de neutrons

Les mesures de diffraction de neutrons permettent de caractériser les phénomènes de diffusion élastique des neutrons, i.e. ceux pour lesquels il n'y a pas de transfert d'énergie (et donc  $\hbar\omega = 0$ ), et où seule la direction de propagation du neutron est modifiée après interaction. Pour ce faire, l'échantillon est soumis à un faisceau monochromatique, et la dépendance en  $\vec{Q}$  (et donc en  $2\theta$ ) de l'intensité diffractée est mesurée.

La diffraction des neutrons donne accès à des informations complémentaires à la diffraction des rayons X lors d'une étude structurale. En effet, à la différence du facteur de diffusion atomique (des rayons X) qui augmente avec le numéro atomique, la longueur de diffusion des neutrons ne présente pas une variation systématique dans la classification périodique, ce qui permet notamment d'étudier des atomes légers, comme l'oxygène ou le deutérium en présence d'atomes lourds. De plus, le facteur de diffusion atomique (des rayons X) diminue fortement avec l'angle de diffusion  $2\theta$ , ce qui limite les informations structurales accessibles. La longueur de diffusion des neutrons ne présentant pas cette dépendance en fonction de l'angle  $2\theta$ , l'utilisation de la diffraction de neutrons permet une détermination plus précise des positions atomiques et des facteurs d'agitation thermique. Enfin, les neutrons étant sensibles aux propriétés magnétiques de l'échantillon, les mesures de diffraction de neutrons permettent d'accéder à des informations sur la structure et/ou les corrélations magnétiques mises en jeu.

### 2.V.2.a. Description des instruments

Les diffractomètres utilisés au cours de ce travail sont les diffractomètres sur poudre HRPT (SINQ) [76] et D1B (ILL) [77].

Le principe de mesure de ces instruments est le suivant (cf. FIGURE 2.8) : le faisceau de neutrons arrive depuis la source sur un monochromateur, permettant de sélectionner la longueur d'onde utilisée. Deux types de monochromateur sont couramment utilisés : un à base de Ge (sur HRPT et sur D1B pour  $\lambda = 1.28 \text{ \AA}$ ) et l'autre à base de graphite pyrolytique (sur D1B pour  $\lambda = 2.54 \text{ \AA}$ ). Le fonctionnement de ce dernier est basé sur la loi de Bragg, et la longueur d'onde est déterminée par la nature du monochromateur et par l'angle de « take-off » (angle entre le faisceau incident provenant de la source et le faisceau diffracté en direction de l'échantillon). L'utilisation du monochromateur varie entre les deux instruments utilisés : sur D1B, l'angle de « take-off » est fixe, et le monochromateur est changé en fonction de la longueur d'onde souhaitée, alors que sur HRPT, un seul monochromateur est utilisable, mais l'angle de « take-off » peut être modifié.

D'un point de vue pratique, la longueur d'onde est choisie en fonction des phénomènes à étudier : une longueur d'onde courte est préférée pour l'étude structurale (afin de maximiser le nombre de pics observables et donc la quantité d'informations), alors qu'une grande longueur d'onde est préférée pour l'étude du signal magnétique. En effet, le facteur de forme magnétique  $f_j(\vec{Q})$ , et donc l'intensité magnétique diffractée, diminue avec  $\vec{Q}$ , ainsi les informations sur les propriétés magnétiques sont accessibles aux faibles valeurs de  $\vec{Q}$ . Au cours de cette étude, nous

avons utilisé les longueurs d'onde suivantes : 2.54 Å (graphite pyrolytique (002)) ou 1.28 Å (Ge<sub>311</sub>) sur D1B et 1.15 Å (Ge<sub>822</sub>), 1.89 Å (Ge<sub>511</sub>) ou 2.45 Å (Ge<sub>400</sub>) sur HRPT.

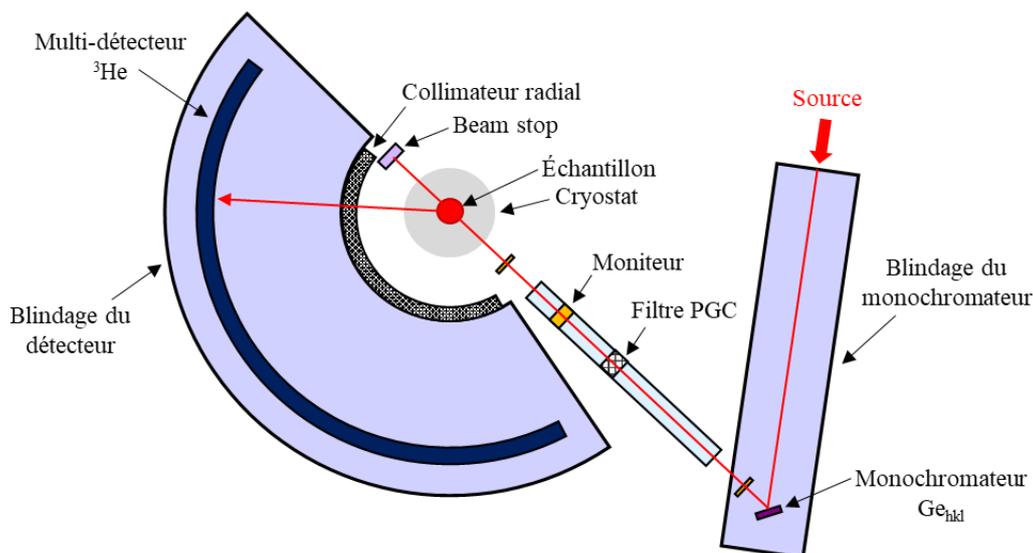


FIGURE 2.8. Schéma du diffractomètre HRPT de SINQ (adapté selon [78]).

Le faisceau monochromatique traverse ensuite un filtre de graphite pyrolytique (permettant de filtrer les contaminations harmoniques  $\lambda/n$ ) ainsi qu'un moniteur (permettant de normaliser les données et de s'affranchir des fluctuations temporelles de la source de neutrons). Un collimateur radial, placé après l'échantillon, permet d'éliminer le signal provenant de l'environnement échantillon. Les deux instruments utilisés possèdent un multi-détecteur (i.e. un ensemble de centaines de détecteurs ponctuels, e.g. 1600 détecteurs dans le cas de HRPT) à base de <sup>3</sup>He gazeux. Lorsqu'un neutron arrive sur un détecteur, une réaction nucléaire a lieu produisant un proton et donc un courant électrique, qui est amplifié puis détecté. Enfin, un « beam stop » placé après l'échantillon permet d'arrêter le faisceau direct.

### 2.V.2.b. Préparation des échantillons

Deux types de porte-échantillons ont été utilisés pour les mesures de diffraction de neutrons : des portes-échantillons en vanadium (la section efficace de diffusion cohérente du vanadium est très faible) pour les mesures au-dessus de 2K, et des porte-échantillons en cuivre (bon conducteur thermique) pour les mesures réalisées avec un insert à dilution.

Un facteur important à considérer lors de la préparation des échantillons a été leur section efficace d'absorption. En effet, certains des échantillons étudiés au cours de ce travail contiennent du dysprosium et/ou de l'hafnium, deux éléments qui absorbent fortement les neutrons ( $\sigma_{\text{Abs}}(\text{Dy}) = 994$  barn et  $\sigma_{\text{Abs}}(\text{Hf}) = 104$  barn [79]). La solution idéale pour résoudre ce problème d'absorption aurait été d'utiliser un isotope particulier de ces éléments (eg. <sup>180</sup>Hf ou <sup>162</sup>Dy). Cependant, l'accès à ces isotopes n'étant pas aisé, nous avons utilisé des portes-échantillon avec un espace annulaire pour limiter l'absorption. Ces derniers permettent de limiter le volume traversé par les neutrons (et donc l'absorption), tout en maximisant la quantité de poudre dans le portes-échantillon (et donc le signal). Des portes-échantillons commerciaux

existent, cependant ils ont l'inconvénient d'introduire une quantité importante de cuivre dans l'environnement échantillon. Nous avons alors préféré adapter les portes-échantillons traditionnels en empapillant l'échantillon dans une feuille de cuivre ou d'aluminium, en la roulant au diamètre du porte-échantillon, puis en la plaçant le long de la paroi de ce dernier, créant ainsi un espace annulaire.

### 2.V.2.c. Traitement des données

Deux types de traitements ont été réalisés à partir des données de diffraction de neutrons : d'une part des affinements structuraux à l'aide du logiciel Fullprof, et d'autre part, le traitement du signal de diffusion diffuse magnétique grâce à un programme adapté développé par Sylvain Petit (LLB, CEA Saclay), dont les détails seront discutés au CHAPITRE 4.

Les affinements structuraux des diffractogrammes de neutrons ont été réalisés avec le logiciel Fullprof, en utilisant une fonction pseudo-Voigt Thomson-Cox-Hastings (profil 7 dans la logiciel Fullprof). Sa définition est proche de celle de la fonction pseudo-Voigt utilisée pour traiter les données de diffraction des rayons X, et la différence entre ces deux profils réside dans la définition des paramètres  $H$  et  $\eta$  intervenant dans la largeur à mi-hauteur des fonctions Gaussienne et Lorentzienne.

En complément des données de diffraction des rayons X, les données de diffraction de neutrons ont permis de déterminer des paramètres structuraux tels que les positions atomiques des oxygènes (seules positions non fixées par la symétrie dans les structures étudiées), ainsi que les facteurs d'agitation thermique. Lors de l'affinement, le principe d'un « atome moyen » a également été utilisé pour décrire le site cristallographique où le désordre a été introduit. À la différence de la définition donnée dans la partie 2.II, la moyenne a été ici effectuée sur les longueurs de diffusion et non sur les numéros atomiques. Enfin, les taux d'occupation et les facteurs d'agitation thermique des différents sites étant corrélés, seuls les facteurs d'agitation thermique ont été affinés, avec les taux d'occupation été fixés à leur valeur théoriques. Dans le cas particulier de l'étude des composés dopés (dans lesquels le mécanisme de compensation de charge met en jeu des lacunes d'oxygène), l'affinement a tout d'abord été réalisé pour le composé non dopé, notamment pour déterminer les valeurs des facteurs d'agitation thermique. Ces dernières ont ensuite été fixées aux valeurs obtenues pour le composé non dopé, puis les taux d'occupation ont été affinés.

### 2.V.3. Diffusion inélastique des neutrons

En complément des mesures de diffraction, des mesures de diffusion inélastique des neutrons ont également été réalisées pour caractériser les excitations du système, c'est-à-dire les phénomènes de transfert d'énergie ( $\hbar\omega \neq 0$ ) entre le faisceau de neutrons et l'échantillon, comme par exemple les phonons, les excitations dues au champ cristallin ou encore les excitations magnétiques. Trois instruments ont été utilisés : un spectromètre 3 axes (EIGER

(SINQ) [80]) et deux spectromètres à temps de vol (PANTHER (ILL) [81] et FOCUS (SINQ) [82]).

### 2.V.3.a. Spectromètre 3-axes

Le principe d'un spectromètre 3-axes, schématisé en FIGURE 2.9, repose sur une cartographie point par point de l'espace  $(Q, \omega)$ , où chaque position du spectromètre est associée à une valeur de  $\vec{k}_i$  et de  $\vec{k}_f$  [83]. Ces mesures ont été réalisées sur le spectromètre EIGER, un spectromètre utilisant des neutrons thermiques et permettant de sonder des transferts d'énergie entre -10 et 45 meV sur une gamme en  $Q$  comprise entre 1 et 5  $\text{\AA}^{-1}$ . Ce dernier fonctionne avec une valeur de  $k_f$  fixée ( $k_f = 2.66 \text{\AA}^{-1}$ ) et une valeur de  $k_i$  variable au cours de la mesure.

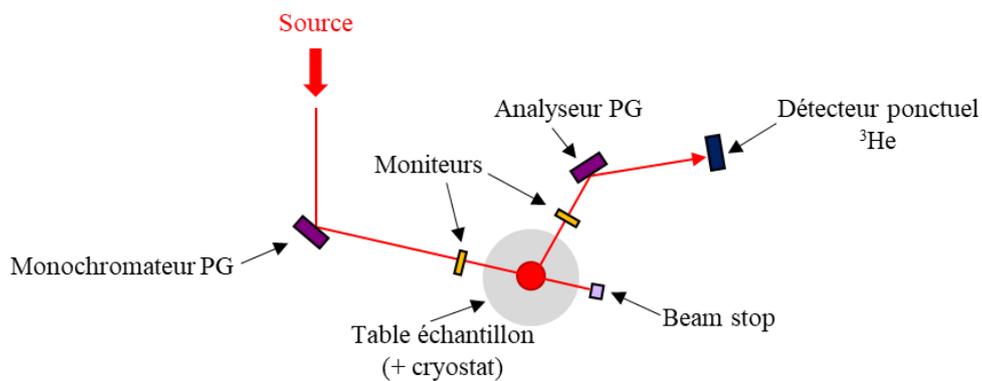


FIGURE 2.9. Schéma du spectromètre 3-axes EIGER de SINQ (adapté selon [80]).

Le premier axe du spectromètre correspond à l'angle de rotation du monochromateur (composé de lames en graphite pyrolytique orienté (002)) par rapport au faisceau incident, et permettant de sélectionner la longueur d'onde (selon la loi de Bragg). Les neutrons incidents arrivant sur l'échantillon sont alors caractérisés par un vecteur d'onde  $\vec{k}_i$ . Le second axe du spectromètre se trouve au niveau de la table échantillon, où les neutrons sont diffusés par l'échantillon dans les directions définies par  $\vec{Q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$ . Le troisième axe du spectromètre correspond à l'angle entre les neutrons diffusés par l'échantillon, caractérisés par un vecteur d'onde  $\vec{k}_f$ , et l'analyseur (composé de lames en graphite pyrolytique orienté (112)).

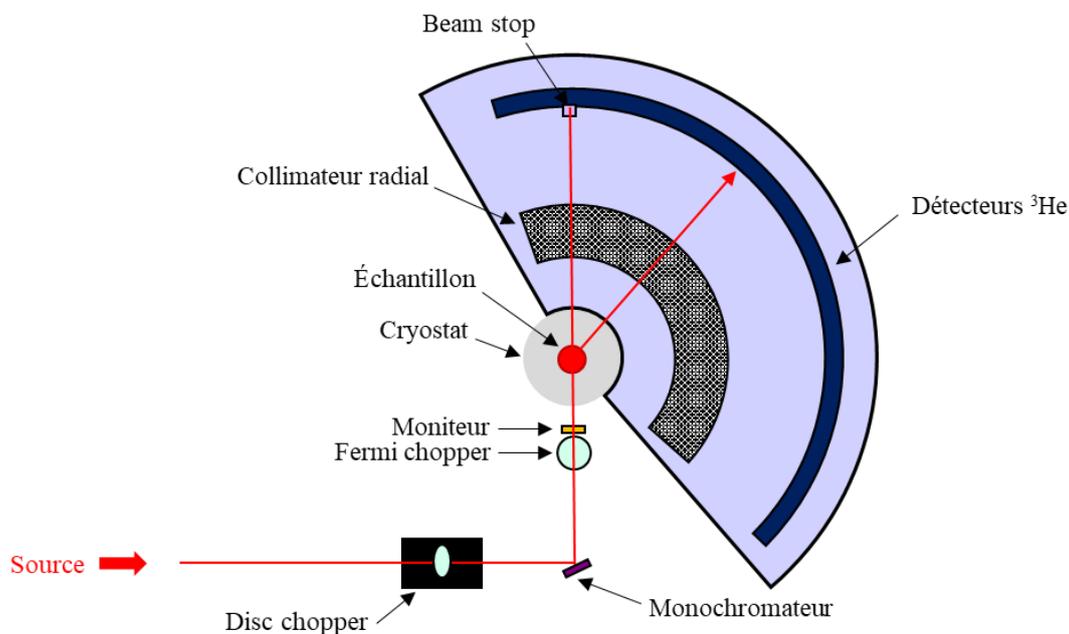
### 2.V.3.b. Spectromètres à temps de vol

Le principe d'un spectromètre à temps de vol, schématisé en FIGURE 2.10, repose sur la mesure du temps de vol d'un faisceau haché de neutrons [84]. Un transfert d'énergie entre les neutrons et l'échantillon, entraîne une modification de leur vitesse, et donc du temps nécessaire pour parcourir la distance entre l'échantillon et le détecteur. La conversion entre le temps de vol (noté  $t$ ) du neutron et son énergie ( $E$ ) peut être calculée selon l'équation (2.47).

$$E = \frac{1}{2} m \left( \frac{L}{t} \right)^2 \quad (2.47)$$

où  $L$  est la distance entre l'échantillon et le détecteur. La valeur du facteur de diffusion est ensuite calculée à partir de l'énergie initiale du neutron  $E_I$ , du transfert d'énergie  $\hbar\omega$  et de l'angle  $2\theta$  (angle entre les vecteurs  $\vec{k}_I$  et  $\vec{k}_F$ ) selon l'équation (2.48) [84].

$$\frac{\hbar^2 Q^2}{2m} = 2E_I - \hbar\omega - 2E_I \sqrt{1 - \frac{\hbar\omega}{E_I}} \cdot \cos(2\theta) \quad (2.48)$$



**FIGURE 2.10.** Schéma du spectromètre à temps de vol FOCUS de SINQ (adapté selon [85]).

Le spectromètre PANTHER est un instrument utilisant des neutrons thermiques, optimisé pour des transferts d'énergie entre 2 et 60 meV. Lors de ce travail, des mesures ont été réalisées sur ce dernier pour déterminer les premiers niveaux de champ cristallin, et ce en utilisant des énergies incidentes de 30 meV ( $\lambda = 1.65$  meV) et 50 meV ( $\lambda = 1.28$  meV). Les mesures et le traitement des données pour obtenir les cartes  $S(Q,\omega)$  ont été réalisés par Françoise Damay (LLB, CEA Saclay).

Le spectromètre FOCUS utilise quant-à-lui des neutrons froids. Il a été utilisé lors de ce travail pour étudier les excitations magnétiques de basses énergies, ainsi que le premier niveau de champ cristallin lorsqu'il n'était pas possible de le résoudre lors des mesures utilisant des neutrons thermiques (sur PANTHER). Pour les mesures de champ cristallin, une énergie incidente de 6.00 meV (soit  $\lambda = 3.7$  Å) a été utilisée. L'étude des excitations de basses énergies a été réalisée avec une énergie incidente de 2.47 meV ( $\lambda = 5.75$  Å) et avec une résolution au niveau de la ligne élastique de 0.06 meV. Les données ont été traitées avec le logiciel DAVE [86].

## 2.VI. Mesures à très basse température

Les phénomènes intéressants dans le cadre des matériaux frustrés s'observent généralement à très basse température (souvent en dessous de 2 K), il est nécessaire d'utiliser des systèmes cryogéniques particuliers afin d'atteindre ces températures. Les deux dispositifs utilisés au cours de cette thèse sont des inserts à  $^3\text{He}$  et des inserts à dilution (avec un mélange  $^3\text{He}/^4\text{He}$ ) [87].

Les cryostats couramment utilisés en laboratoire sont ceux à base de  $^4\text{He}$ , qui permettent des mesures jusqu'à 4 K, température qui peut être abaissée jusqu'à environ 1.8 K grâce à un système de pompage. L'utilisation de  $^3\text{He}$ , qui possède une température d'ébullition plus faible et une tension de vapeur saturante plus élevée que le  $^4\text{He}$ , permet d'atteindre des températures plus faibles, par exemple de l'ordre de 400 mK pour l'insert à  $^3\text{He}$  combiné à un PPMS.

Pour diminuer davantage la température de mesure, un cryostat à dilution utilisant un mélange  $^3\text{He}/^4\text{He}$  peut être utilisé, permettant d'atteindre des températures de base de l'ordre de 50 mK. Son principe, présenté dans la FIGURE 2.11, est le suivant : en dessous de 800 mK, le mélange  $^3\text{He}$  et  $^4\text{He}$  devient hétérogène, et contient une phase diluée (plus dense) qui est majoritairement constituée de  $^4\text{He}$  et une phase concentrée (moins dense) qui est principalement constituée de  $^3\text{He}$ . Une pompe et un condenseur permettent de faire circuler l' $^3\text{He}$  dans la boîte à mélange : il est injecté dans la phase concentrée et extrait de la phase diluée, ce qui force le passage d'atomes d' $^3\text{He}$  de la phase concentrée vers la phase diluée. Ce processus étant endothermique, il permet (via des échangeurs thermiques) de refroidir le système.

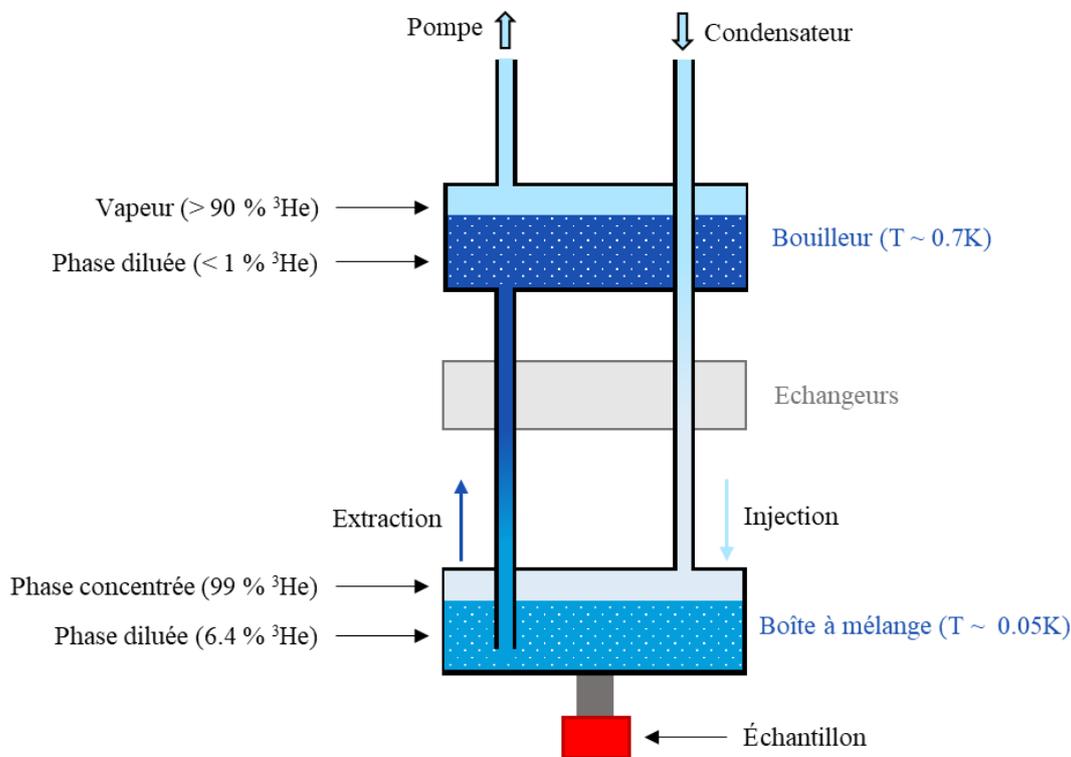


FIGURE 2.11. Schéma de principe d'un cryostat à dilution (adapté d'après [87]).

# CHAPITRE 3

## VERSATILITÉ CHIMIQUE DANS LES PYROCHLORES À HAUTE ENTROPIE

---

3.I. Introduction.....	52
3.I.1. Structure pyrochlore.....	52
3.I.1.a. Description de la structure.....	52
3.I.1.b. Prédiction de la stabilité de la structure .....	54
3.I.1.c. Composés à structure pyrochlore .....	54
3.I.2. Quelques propriétés intéressantes des composés à structure pyrochlore .....	56
3.I.2.a. Conductivité ionique des ions oxygène.....	56
3.I.2.b. Autres propriétés et applications.....	57
3.I.3. État de l’art sur les pyrochlores à haute entropie .....	59
3.II. Design et synthèse de nouveaux pyrochlores à haute entropie.....	60
3.II.1. Choix des compositions.....	60
3.II.2. Conditions de synthèse .....	64
3.III. Étude des composés de la famille $RE_2(TiZrHfGeSn)_2O_7$ .....	65
3.III.1. Cas des composés $RE = Gd - Dy$ .....	65
3.III.2. Cas des composés $RE = Er$ et $Yb$ .....	68
3.III.3. Cas des composés $RE = Ho$ et $Y$ .....	70
3.III.4. Cas des composés $RE = Sm$ et $Eu$ .....	71
3.III.5. Cas des composés $RE = Pr$ et $Nd$ .....	72
3.III.6. Résumé et discussion.....	72
3.IV. Substitutions isovalentes sur le site B dans $RE_2(TiZrHfGeSn)_2O_7$ .....	73
3.IV.1. Composé $RE_2(TiZrHfCeSn)_2O_7$ .....	73
3.IV.2. Composé $RE_2(TiZrHfMnSn)_2O_7$ .....	75
3.IV.3. Composé $RE_2(TiZrHfGeRu)_2O_7$ .....	75
3.V. Substitutions aliovalentes de $Ge^{4+}/Sn^{4+}$ par $Sc^{3+}/Nb^{5+}$ .....	77
3.VI. Substitutions aliovalentes de $Zr^{4+}/Hf^{4+}$ par $Al^{3+}/Nb^{5+}$ .....	80
3.VII. Autres substitutions aliovalentes.....	84
3.VIII. Dopage $Ca^{2+}$ sur le site A : $(Dy_{1-x}Ca_x)_2(TiZrHfGeSn)_2O_{7-\delta}$ .....	90
3.IX. Conclusion partielle du chapitre.....	92

### 3.I. Introduction

#### 3.I.1. Structure pyrochlore

##### 3.I.1.a. Description de la structure

Les pyrochlores sont des oxydes de formule chimique  $A_2B_2O_7$  ou  $A_2B_2O_6O'$  (notation qui permet de différencier deux types d'atomes d'oxygène non équivalents cristallographiquement). Deux sous-familles de pyrochlores peuvent être distinguées : celle consistant en l'association d'un cation trivalent ( $A^{3+}$ ) et d'un cation B tétravalent ( $B^{4+}$ ), et celle associant un cation divalent A ( $A^{2+}$ ) avec un cation pentavalent ( $B^{5+}$ ). Par la suite, nous nous focaliserons sur l'étude des composés présentant les valences  $A^{3+}/B^{4+}$ .

La plupart des pyrochlores cristallisent dans une structure cubique appartenant au groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$  (n°227), représentée en FIGURE 3.1, et appelée ci-après « structure pyrochlore ». Les coordonnées des atomes dans cette structure sont regroupées dans la TABLE 3.1, elles sont données avec le choix d'origine 2 du groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$ , l'origine étant placée au niveau de l'ion  $B^{3+}$ .

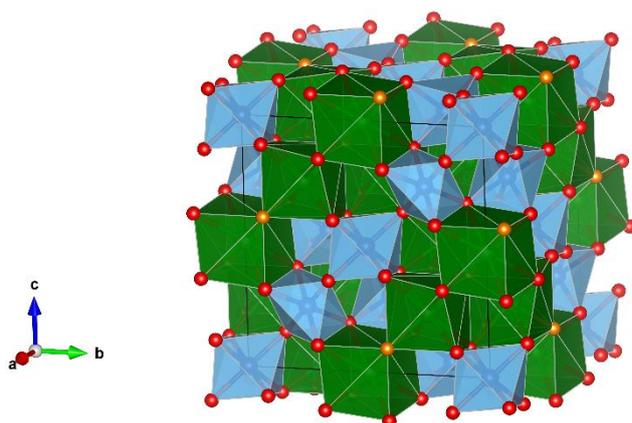


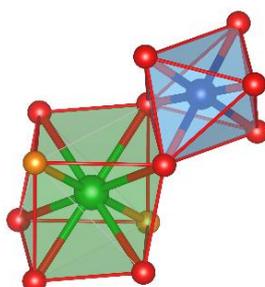
FIGURE 3.1. Structure pyrochlore  $A_2B_2O_6O'$  (ou  $A_2B_2O_7$ ) dans laquelle les ions  $A^{3+}$ ,  $B^{4+}$ ,  $O^{2-}$  ( $O$  et  $O'$ ) sont respectivement représentés en vert, bleu, rouge et orange.

Atome	Position de Wyckoff	Symétrie du site	Coordonnées
A	16d	$\bar{3}m$ ( $D_{3d}$ )	$\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$
B	16c	$\bar{3}m$ ( $D_{3d}$ )	(0, 0, 0)
O	48f	mm ( $C_{2v}$ )	$\left(x, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}\right)$
O'	8b	$\bar{4}3m$ ( $T_d$ )	$\left(\frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8}\right)$

TABLE 3.1. Coordonnées des atomes dans la structure pyrochlore, ainsi que les positions de Wyckoff et les symétries ponctuelles associées.

Cette structure peut être décrite à partir de la structure fluorine  $BO_2$  dans laquelle la moitié des cations  $B^{4+}$  a été substituée par des cations  $A^{3+}$  avec une mise en ordre des cations : ils s'ordonnent dans les plans [001] sous forme de chaînes selon les directions  $\langle 110 \rangle$  et  $\langle \bar{1}10 \rangle$ ,

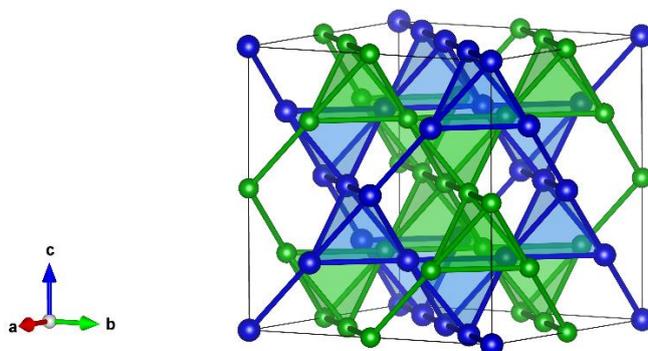
avec une alternance de ces deux directions entre deux plans successifs. De plus, l'électroneutralité impose alors  $1/8^{\text{ème}}$  de lacunes d'oxygène par rapport à la structure fluorine, une mise en ordre des atomes d'oxygène et des lacunes est également observée dans la structure pyrochlore. Il en résulte alors une modification des polyèdres de coordination par rapport à la structure fluorine : autour de l'ion  $A^{3+}$ , l'environnement est un scalénoèdre (i.e. cubique distordu), et autour du cation  $B^{4+}$ , l'environnement est un antiprisme trigonal (i.e. octaédrique distordu). L'environnement local autour des cations  $A^{3+}$  et  $B^{4+}$  est représenté sur la FIGURE 3.2.



**FIGURE 3.2.** Représentation des polyèdres autour des cations  $A^{3+}$  (en vert) et  $B^{4+}$  (en bleu) dans la structure pyrochlore.

La valeur du paramètre  $x$  dans les coordonnées de l'atome d'oxygène 48f joue sur la distorsion du polyèdre de coordination autour des deux cations. Cette distorsion a, à son tour, un impact significatif sur les propriétés des cations, par exemple sur leurs propriétés magnétiques (via. le champ cristallin et donc l'anisotropie magnétique). La valeur de  $x$  est théoriquement comprise entre 0.3125 (i.e.  $5/16$ ) dans le cas d'un environnement octaédrique parfait autour du cation  $B^{4+}$  et 0.3750 (i.e.  $3/8$ ) dans le cas d'un environnement cubique parfait autour du cation  $A^{3+}$ . Cependant, expérimentalement elle est généralement comprise entre 0.320 et 0.345 pour les pyrochlores  $A^{3+}/B^{4+}$  [88]. On peut également noter que les environnements autour des 2 cations ne peuvent pas être simultanément parfaitement octaédrique et cubique.

Enfin, une autre description de la structure pyrochlore consiste à la décrire comme deux réseaux de tétraèdres reliés par les sommets (un pour le cation  $A^{3+}$  et l'autre pour le cation  $B^{4+}$ ), imbriqués l'un dans l'autre, comme représentée sur la FIGURE 3.3. Cette description permet de mettre en évidence les deux réseaux cationiques pyrochlores (réseaux géométriquement frustrés, qui ont été présentés au CHAPITRE 1), et montre l'intérêt que présente l'étude des propriétés magnétiques de ces composés.

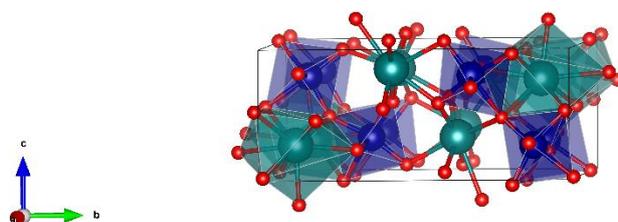


**FIGURE 3.3.** Représentation des deux réseaux de tétraèdres imbriqués contenus dans la structure pyrochlore.

### 3.I.1.b. Prédiction de la stabilité de la structure

Un critère empirique (proposé par Subramanian [88]), basé sur le rapport des rayons ioniques entre le cations  $A^{3+}$  et le cation  $B^{4+}$  ( $r_A/r_B$ ), est habituellement utilisé pour comprendre et prédire la stabilité de la structure pyrochlore en fonction des rayons ioniques des cations introduits sur les deux sous-réseaux cationiques<sup>2</sup>.

Ainsi, il a été expérimentalement observé que la structure pyrochlore est stable (à pression atmosphérique) si le rapport  $r_A/r_B$  est compris entre 1.46 (correspondant au composé  $Gd_2Zr_2O_7$ ) et 1.78 ( $Sm_2Ti_2O_7$ ). Si ce rapport est inférieur à 1.46, le cation  $B^{3+}$  est trop gros pour occuper les sites octaédriques, la structure observée est alors de type fluorine déficitaire (i.e. une structure fluorine avec un arrangement aléatoire des cations A et B sur le site cationique, et un taux d'occupation de 7/8 des atomes d'oxygène avec une répartition aléatoire entre ces derniers et les lacunes). Au contraire, si le rapport  $r_A/r_B$  est supérieur à 1.78, le cation  $B^{3+}$  est trop petit pour rigidifier le réseau de tétraèdres (présenté à la FIGURE 3.3), et dans ce cas, la structure n'est plus cubique. Différentes structures peuvent être alors rencontrées en fonction de la taille et de la nature des 2 cations, comme par exemple les  $Ln_2Ti_2O_7$  avec  $Ln = La - Nd$  ( $r_A/r_B = 1.92$  pour  $La_2Ti_2O_7$ ) qui cristallisent dans une structure de type pérovskite en feuillet [90] : structure monoclinique (groupe d'espace  $P12_11$ ) pouvant être décrite comme l'empilement de motifs pérovskites séparés par un plan d'ions  $La^{3+}$  (cf. FIGURE 3.4).



**FIGURE 3.4.** Structure de pérovskite en feuillet rencontrée pour  $La_2Ti_2O_7$  (groupe d'espace  $P12_11$ ), dans laquelle les ions  $A^{3+}$  et  $B^{4+}$  sont respectivement représentés en vert et en bleu.

### 3.I.1.c. Composés à structure pyrochlore

Dans les pyrochlores de type  $A^{3+}/B^{4+}$ , les éléments pouvant être introduits sur le site A sont les terres rares (Sc, Y et les lanthanides), ainsi que quelques éléments du bloc p (In, Tl et Bi). Sur le site B, les éléments rencontrés sont des métaux de transition 3d (Ti, V ou Mn), 4d (Zr, Mo, Nb, Tc, Ru, Rh ou Pd) ou 5d (Hf, Os, Ir ou Pt), ainsi que des cristallogènes (Si, Ge, Sn ou Pb) [88,91,92].

Parmi les éléments énoncés ci-dessus, certains nécessitent une voie de synthèse sous haute pression afin d'obtenir un composé de structure pyrochlore. Cette nécessité peut s'expliquer en partie par la différence de rayons entre les cations A et B, comme par exemple dans le cas du Si pour lequel il n'est possible d'obtenir un composé à structure pyrochlore qu'en l'associant avec Sc ou In sur le site A, et en appliquant une pression de l'ordre de 100 kbar lors de la

<sup>2</sup> Le rayon ionique tel que calculé par Shannon est généralement utilisé pour étudier la stabilité des pyrochlores [89].

synthèse [93]. L'utilisation d'une voie de synthèse à haute pression peut également être liée à la volatilité de l'un des éléments (comme par exemple dans le cas du plomb) ou encore à la stabilisation d'un élément dans la structure pyrochlore avec une géométrie de coordinance plus élevée que celle habituellement préférée (comme par exemple les pyrochlores à base de Pt [94], [95] ou à base de Pd [96]).

La FIGURE 3.5 résume les éléments ayant déjà été utilisés pour obtenir des composés à structure pyrochlore (de type  $A^{3+}B^{4+}$ ). Les éléments dont la case est hachurée sont ceux pour lesquels la synthèse est réalisée sous pression (à noter le cas particulier du V pour lequel la synthèse à pression atmosphérique est possible pour les dernières terres rares de la série des lanthanides : Lu, Tm et Yb).

H																			He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne		
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
Cs	Ba	La/Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

**FIGURE 3.5.** Éléments pouvant former une structure pyrochlore de type  $A^{3+}B^{4+}_2O_7$  (en vert : élément sur le site A, en bleu : éléments sur le site B (hachuré : synthèse sous pression pour former un pyrochlore).

En plus des compositions précédemment présentées, il est également possible de préparer des pyrochlores dans lesquels le cation  $B^{4+}$  a été substitué par un mélange de deux cations aliovalents, tels que  $RE_2(Cr^{3+}_{1/2}Sb^{5+}_{1/2})_2O_7$  et  $RE_2(Fe^{3+}_{1/2}Sb^{5+}_{1/2})_2O_7$  (avec RE une terre rare [97]) ou encore  $RE_2(Sc^{3+}_{1/2}Nb^{5+}_{1/2})_2O_7$  (avec RE = La – Dy [98]). L'ensemble de ces compositions est regroupé dans la TABLE 3.2 ci-dessous.

Composés	Références
$RE_2(Cr^{3+}_{1/2}Sb^{5+}_{1/2})_2O_7$ (RE = Pr – Yb et Y)	[97,99]
$RE_2(Fe^{3+}_{1/2}Sb^{5+}_{1/2})_2O_7$ (RE = Pr – Yb et Y)	
$RE_2(Ga^{3+}_{1/2}Sb^{5+}_{1/2})_2O_7$ (RE = Nd, Gd et Y)	[99]
$RE_2(Sc^{3+}_{1/2}Nb^{5+}_{1/2})_2O_7$ (RE = La – Dy)	[98,100,101]
$RE_2(Sc^{3+}_{1/2}Ta^{5+}_{1/2})_2O_7$ (RE = Sm)	
$RE_2(V^{3+}_{2/3}W^{6+}_{1/3})_2O_7$ (RE = Gd – Lu et Y)	[102]
$RE_2(Mn^{3+}_{2/3}W^{6+}_{1/3})_2O_7$ (RE = Gd, Dy – Yb)	[88]
$RE_2(Fe^{3+}_{2/3}W^{6+}_{1/3})_2O_7$ (RE = Gd, Dy – Yb et Y)	[103]

**TABLE 3.2.** Liste des compositions de pyrochlore avec des co-substitutions aliovalentes sur le site B.

### 3.I.2. Quelques propriétés intéressantes des composés à structure pyrochlore

Les oxydes à structure pyrochlore présentent de nombreuses propriétés physiques intéressantes. La structure pyrochlore étant une structure frustrée géométriquement (cf. CHAPITRE 1), certains composés peuvent présenter un comportement magnétique exotique. Des exemples seront détaillés dans le CHAPITRE 4. Ce paragraphe est dédié à la présentation d'autres propriétés rencontrées dans les composés à structure pyrochlore. La première partie sera consacrée à la conductivité ionique des ions oxygène dans les pyrochlores, et la seconde permettra de présenter d'autres applications pour lesquelles les pyrochlores sont utilisés (en tant que matrice pour l'immobilisation des déchets radioactifs, de photocatalyseur ou encore comme barrière thermique).

#### 3.I.2.a. Conductivité ionique des ions oxygène

Certains oxydes à structure pyrochlore présentent à haute température une conductivité ionique intrinsèque de l'ordre de  $10^{-3}$  S.cm<sup>-1</sup> (eg. respectivement 5 et  $8.5 \cdot 10^{-3}$  S.cm<sup>-1</sup> pour Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> et Eu<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> à 800 °C [104]), ce qui fait de ces matériaux des candidats intéressants pour des applications par exemple comme électrolyte solide dans des piles à combustible de type SOFC (Solid Oxide Fuel Cell). L'optimisation de deux propriétés est nécessaire pour atteindre une conductivité ionique élevée : une concentration importante de porteurs de charge (ici, les lacunes d'oxygène) et une mobilité importante de ces porteurs de charge.

Tout d'abord, la structure pyrochlore contient intrinsèquement 1/8<sup>ème</sup> de lacunes d'oxygène (en comparaison avec la structure fluorine). La présence de ces sites vacants facilite la formation de défauts de Frenkel permettant ainsi de générer des lacunes d'oxygène sur d'autres sites cristallographiques, qui vont alors pouvoir participer au mécanisme global de migration. Dans cette structure, les défauts les plus favorables énergétiquement correspondent au départ d'un oxygène en position 48f vers la position interstitielle 8a, selon :  $O_{O(48f)}^{\times} \rightarrow V_{O(48f)}^{\bullet} + O_{i(8a)}^{\prime\prime}$  [105,106]. Il est également possible d'introduire des lacunes d'oxygène supplémentaires extrinsèquement par dopage. Le plus courant consiste à substituer la terre rare par des ions Ca<sup>2+</sup> [107,108], et ce avec une limite de solubilité de l'ordre de 10 %. Par exemple, dans le système (Gd<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, la conductivité ionique du composé dopé à 10 % ((Gd<sub>0.9</sub>Ca<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) est de  $5 \cdot 10^{-2}$  S.cm<sup>-1</sup> à 1000 °C, alors qu'elle est de  $1 \cdot 10^{-4}$  S.cm<sup>-1</sup> à la même température dans le composé Gd<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [108]. De plus, la conductivité ionique peut être maximisée en choisissant une composition se situant à la limite entre les structures pyrochlore et fluorine. En effet, le désordre existant au niveau de cette limite se traduit par la formation de défauts d'anti-site entre les cations A et B, entraînant alors une diminution de l'énergie de formation des lacunes d'oxygène [106]. Cet effet peut se comprendre de la façon suivante : les défauts d'anti-site tendent à rendre semblable les environnements des sites 48f et 8a, diminuant alors l'énergie nécessaire à la formation d'un défaut de Frenkel entre ces deux sites [106].

Deux mécanismes ont été proposés pour expliquer la migration des lacunes d'oxygène, dont l'un (plus efficace) est principalement observé au niveau de la limite de stabilité entre les structures pyrochlore et fluorine. Pour comprendre ces mécanismes de migration, il faut commencer par étudier le mécanisme de relaxation de la structure après avoir généré une lacune

d'oxygène. Deux mécanismes sont rencontrés ici : le premier est le mécanisme classiquement observé dans lequel les ions se déplacent légèrement par rapport à leur position initiale pour accommoder la lacune (les anions se rapprochent de la lacune alors que les cations s'en éloignent). Le second mécanisme (nommé « split vacancy » [109]), rencontré proche de la limite pyrochlore/fluorine, est un mécanisme concerté dans lequel une deuxième lacune est générée par le déplacement d'un ion oxygène (initialement en position 48f) vers un site interstitiel (1<sup>ère</sup> étape de la FIGURE 3.6).

Ainsi dans le premier cas, la migration a lieu par saut d'un site 48f vers un autre site 48f [106, 110], et les ions oxygène se déplacent de proche en proche. Dans le second cas [109], la première étape correspond également au saut concerté d'un ion oxygène situé sur un site 48f voisin de l'une des deux lacunes de la « split vacancy » vers cette dernière et de celui de l'atome d'oxygène en position interstitiel vers l'autre site vacant de la « split vacancy » (2<sup>ème</sup> étape de la FIGURE 3.6). Lors de cette étape, une nouvelle lacune en position 48f a été créée et le mécanisme de relaxation de cette dernière va à nouveau générer une « split vacancy » (le site 8a mis en jeu est alors dans le plan au-dessus ou en dessous). Il a ainsi été montré que l'énergie d'activation de ce mécanisme est plus faible, expliquant ainsi la meilleure conductivité ionique observée pour des compositions proches de la limite pyrochlore/fluorine [109].

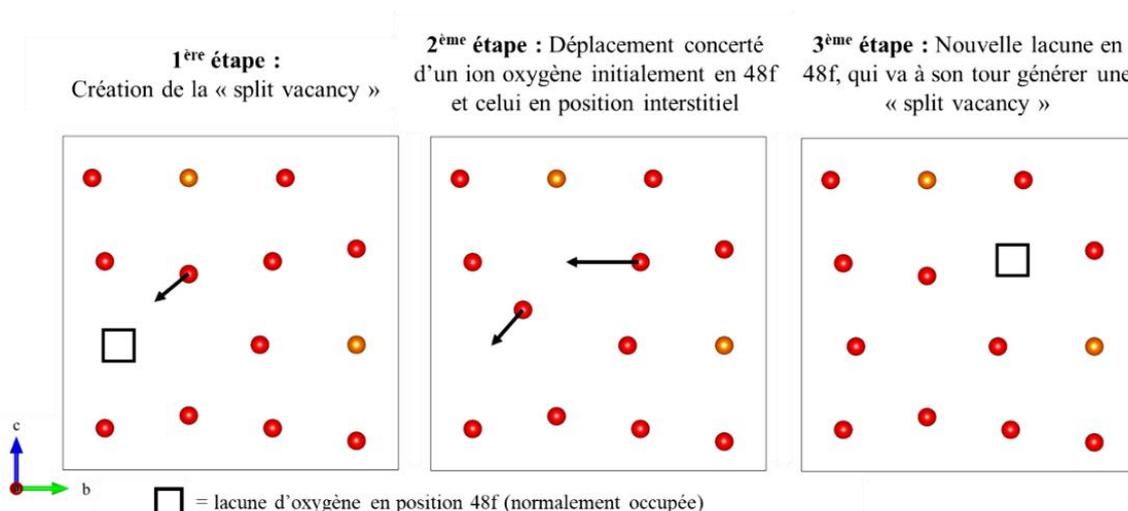


FIGURE 3.6. Mécanisme de migration des lacunes d'oxygènes de type « split vacancy » observé dans le plan (100).

### 3.I.2.b. Autres propriétés et applications

#### IMMOBILISATION DES DÉCHETS RADIOACTIFS

Les composés à structure pyrochlore (notamment ceux à base de Gd ou de Sm) ont également beaucoup été étudiés pour l'immobilisation de déchets radioactifs. En effet, ces composés présentent plusieurs propriétés les rendant intéressants pour cette application. D'une part, il est possible d'introduire plusieurs pourcents de radionucléides tels que Pu, U ou Th à l'intérieur de la structure pyrochlore [111] par incorporation chimique (ie. ces derniers viennent se substituer à la terre rare dans la structure). D'autre part, les pyrochlores présentent une inertie chimique et notamment une bonne résistance à la corrosion (critère important pour éviter la

dispersion des radionucléides en cas de contact avec l'eau), ainsi qu'à l'irradiation par les particules  $\alpha$  générées par la désintégration radioactive des radionucléides. Dans le cas contraire, les irradiations par les particules  $\alpha$  causent généralement une amorphisation, un gonflement macroscopique et/ou une augmentation de la vitesse de dissolution de l'échantillon dans l'eau. Les deux composés essentiellement étudiés pour cette application sont  $Gd_2Ti_2O_7$  (bien qu'il devienne amorphe sous irradiation [112,113]) et  $Gd_2Zr_2O_7$  (qui est plus résistant sous irradiation que  $Gd_2Ti_2O_7$  [114,115]).

#### BARRIÈRE THERMIQUE :

Le matériau le plus couramment utilisé en tant que barrière thermique est la zircone stabilisée par l'yttrium (solution solide avec 7 à 8 % en masse de  $Y_2O_3$  dans  $ZrO_2$ ). Cette dernière est caractérisée par une faible conductivité thermique (de l'ordre de  $2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  à  $1000^\circ\text{C}$  [33]) et un coefficient d'expansion thermique proche de ceux des superalliages à base de nickel (permettant d'assurer une bonne tenue mécanique de la couche protectrice [116]). Cependant, l'oxyde de zirconium présente une transition structurale (d'une structure cubique vers une structure quadratique) autour de  $1100^\circ\text{C}$  [117], causant au-dessus de cette température des craquelures dans la couche protectrice, et limitant ainsi la gamme de températures d'utilisation. Les pyrochlores, en particulier les zirconates de terres rares ( $RE_2Zr_2O_7$  [118,119]), font partie des familles de composés prometteuses pour le remplacer, et notamment le composé  $La_2Zr_2O_7$ . En effet, ce dernier est stable jusqu'à sa température de fusion ( $2300^\circ\text{C}$ ) et présente une conductivité thermique plus faible que la zircone stabilisée à l'yttrium ( $1.56 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  à  $1000^\circ\text{C}$  [33,120]). Cependant, l'utilisation de ce matériau est limitée par son coefficient de dilatation thermique, qui est plus faible que celui des superalliages.

#### PHOTOCATALYSE :

La photocatalyse est un type particulier de catalyse pour laquelle une activation lumineuse (UV, visible ou IR) du catalyseur est nécessaire. L'interaction avec les réactifs ou intermédiaires réactionnels a alors lieu via un état excité du catalyseur. Le photocatalyseur le plus courant est le  $TiO_2$ , il est notamment utilisé dans la dégradation des molécules organiques, la production de  $H_2$  ou encore la réduction du  $CO_2$  [121]. Dans les oxydes à structure pyrochlore, le composé  $Bi_2Ti_2O_7$  est le plus prometteur. En effet, en plus d'une activité catalytique intéressante pour certaines réactions comme la dégradation des polluants organiques, il présente l'avantage d'avoir un gap plus faible que  $TiO_2$  (3.0 eV pour  $TiO_2$ (rutile) et 2.8 eV pour  $Bi_2Ti_2O_7$ ) et une meilleure absorption dans le visible [122,123]. Les propriétés photocatalytiques des pyrochlores ont été également explorées pour d'autres réactions, on peut notamment citer la réaction d'hydrolyse de l'eau en  $O_2$  et  $H_2$  (« water splitting »), pour laquelle les composés  $Y_2Ti_2O_7$  (combiné avec un co-catalyseur à base de nickel [124]) et  $Bi_2Ti_2O_7$  [125] présentent des propriétés photocatalytiques intéressantes.

### 3.I.3. État de l'art sur les pyrochlores à haute entropie

L'étude de pyrochlores à haute entropie a commencé en 2019 avec un premier composé,  $(\text{LaCeNdSmEu})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , rapporté par Zhao *et al.* [30]. Un grand nombre de nouvelles compositions s'en est alors suivi. Dans un premier temps, l'étude de ce système s'est principalement concentrée sur des composés dans lesquels le désordre est introduit sur le site A, et essentiellement des zirconates [30,126-128] et des titanates [128-130] de terre rare. L'ensemble de ces compositions est donné dans l'ANNEXE 2. En complément, quelques composés avec le désordre introduit sur le site B ont par la suite été rapportés. Dans ces derniers, on retrouve essentiellement les 4 cations suivants sur le site B :  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Hf}^{4+}$  et  $\text{Sn}^{4+}$ . La TABLE 3.3 rassemble l'intégralité de ces compositions. Un point important à noter est que, bien qu'un nombre important de compositions ait été étudié, aucun pyrochlore stabilisé par l'entropie n'avait été rapporté avant ce travail.

Composés	Références
$\text{Y}_2(\text{TiZrHfV})_2\text{O}_7$	
$\text{Y}_2(\text{TiZrHfMo})_2\text{O}_7$	[131,132]
$\text{Y}_2(\text{TiZrHfMoV})_2\text{O}_7$	
$\text{Y}_2(\text{TiZrHfGeSn})_2\text{O}_7$	
$\text{RE}_2(\text{TiZrHfSn})_2\text{O}_7$ (RE = Sm ou Gd)	[128,133,134]
$\text{RE}_2(\text{ZrHfSnScX})_2\text{O}_7$ (RE = La or Nd et X = Ta ou Nb)	[128,135]
$\text{Nd}_2(\text{ZrHfSnTiX})_2\text{O}_7$ (X = Ta ou Nb)	[136]
$\text{La}_2(\text{ZrYYbNbTa})_2\text{O}_7$	
$\text{La}_2(\text{ZrHfSnYbNb})_2\text{O}_7$	
$\text{La}_2(\text{Ti}_{0.1}\text{Zr}_{0.3}\text{Sn}_{0.3}\text{Yb}_{0.15}\text{Nb}_{0.15})_2\text{O}_7$	[132]
$\text{La}_2(\text{Ti}_{0.1}\text{Zr}_{0.3}\text{Hf}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{Sn}_{0.3})_2\text{O}_7$	
$\text{Sm}_2(\text{TiZrHfSnNb})_2\text{O}_{7-8}$	[134]
$\text{Sm}_2(\text{TiZrSnYNb})_2\text{O}_7$	

**TABLE 3.3.** Liste des compositions des pyrochlores à haute entropie avec le désordre introduit sur le site B, rapportées entre 2019 et 2023.

Les pyrochlores à haute entropie ont particulièrement été étudiés pour leurs propriétés thermiques, et ce en vue de potentielles applications en tant que barrières thermiques. En effet, l'intérêt de ces composés réside dans une diminution de leur conductivité thermique par rapport aux pyrochlores « classiques ». En effet, la distribution des masses et des volumes des atomes d'un même site cristallographique (à cause du désordre chimique) dans les composés à haute entropie tend à diffuser les phonons et ainsi à diminuer la conductivité thermique. Ainsi, ces composés présentent une conductivité thermique généralement inférieure à  $1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}$  et ce sur une large gamme de température (la gamme de température étudiée se situe souvent entre 300 et 1200 °C [30,126,137]).

Assez peu d'études rapportent d'autres propriétés. D'un point de vue des propriétés magnétiques, seul le composé  $(\text{GdTbDyTbYb})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  a été étudié [130], montrant que ce

dernier présente un comportement de verre de spin à basse température (0.8 K), dû à la répartition aléatoire des ions magnétiques sur le site A. On peut également trouver quelques études sur l'utilisation de pyrochlores à haute entropie pour le stockage de déchets radioactifs. Ainsi, deux composés ont été étudiés avec cet objectif : le  $((\text{SmGdErYbDy})_{0.95}\text{U}_{0.05})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , dans lequel il a été possible d'introduire 5 % d'uranium [138], et le  $(\text{YbTmLuHoEr})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , qui semble résistant à l'amorphisation [139].

## 3.II. Design et synthèse de nouveaux pyrochlores à haute entropie

### 3.II.1. Choix des compositions

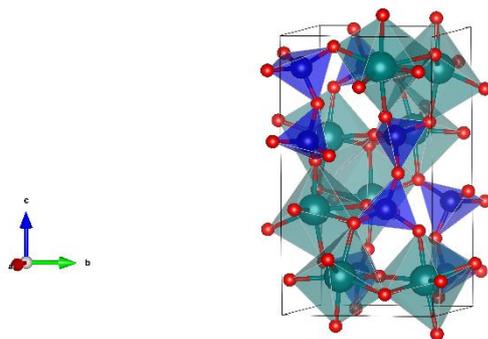
Les trois objectifs majeurs de ce travail sur la versatilité chimique dans les pyrochlores à haute entropie étaient d'étudier la possibilité d'obtenir des pyrochlores stabilisés par l'entropie, de préparer de nouveaux composés en vue d'étudier l'impact du désordre sur les propriétés magnétiques, et enfin d'étudier les possibilités de substitution et de dopage dans les systèmes précédemment identifiés. Pour répondre à ces objectifs, nous avons décidé de nous focaliser sur des composés avec le désordre uniquement introduit sur le site B (ie. en conservant le réseau de la terre rare intact). En effet, les terres rares présentant généralement une bonne miscibilité les unes avec les autres, il est peu probable qu'introduire cinq terres rares sur le site A apporte la pénalité enthalpique nécessaire à l'obtention d'un composé stabilisé par l'entropie.

Afin de ne pas complexifier l'étude de l'impact du désordre sur les propriétés magnétiques, nous nous sommes dans un premier temps limités dans le choix des cinq cations de la volatilité et de la toxicité du Pb, notre choix s'est porté sur le mélange de cations  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$  et  $\text{Hf}^{4+}$ . De plus ce mélange de cations est a priori particulièrement intéressant pour deux raisons :

- les composés parents ne présentent pas tous la structure pyrochlore, il existe donc une pénalité enthalpique correspondant au coût énergétique nécessaire pour introduire certains cations dans la structure pyrochlore.
- en se basant sur le critère  $r_A/r_B$  ( $r_B$  étant le rayon moyen en considérant ces cinq cations), il semble possible d'obtenir un composé à structure pyrochlore pour l'ensemble des terres rares.

La FIGURE 3.7 regroupe les structures observées pour l'ensemble des composés parents formés par l'association des cinq cations choisis avec l'ensemble des terres rares. Cette figure permet de mettre en évidence le comportement structural différent des composés  $\text{RE}_2\text{B}_2\text{O}_7$  en fonction du cation B et la terre rare (RE). Ainsi, pour les stannates, la structure est pyrochlore quelle que soit la terre rare introduite sur le site A. Pour les titanates, la structure est également pyrochlore mais uniquement pour les terres rares entre Sm et Yb. Pour les premières terres rares de la série des lanthanides (RE = La – Nd), les composés  $\text{RE}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  adoptent une structure de pérovskite en feuillet (cf. FIGURE 3.4), dans ce cas, l'introduction de Ti sur le site B apporte une pénalité





**FIGURE 3.8.** Structure rencontrée pour les composés  $RE_2Ge_2O_7$  avec  $RE = Tb - Yb$  (groupe d'espace  $P4_12_12$ ), dans laquelle les ions  $A^{3+}$  et  $Ge^{4+}$  sont respectivement représentés en vert et en bleu.

La présence du Ge dans ce mélange de cations est donc un point clef dans le choix des compositions. En effet, ce dernier devrait permettre d'apporter une pénalité enthalpique correspondant à la stabilisation du Ge dans la structure pyrochlore (i.e. à augmenter sa coordinence de 4 à 6 et à adopter une géométrie octaédrique), ce qui est classiquement obtenu grâce à une voie de synthèse sous haute pression [144]. Ainsi, la première partie de ce travail a été consacrée à la synthèse des composés  $RE_2(TiZrHfGeSn)_2O_7$ , puis à la mise en évidence d'une possible stabilisation entropique.

À partir de ce premier choix de composition, la seconde partie de ce travail a eu pour objectif d'étudier trois possibilités de substitution isovalente. La première correspond à la substitution de  $Ge^{4+}$  par  $Ce^{4+}$ , elle devrait permettre d'augmenter le rayon moyen sur le site B, et ainsi de se rapprocher de la limite entre les structures pyrochlore et fluorine (zone de composition particulièrement intéressante pour certaines propriétés telles que la conductivité ionique des oxygène). Les deux autres correspondent à la substitution de  $Sn^{4+}$  par  $Ru^{4+}$  et de  $Ge^{4+}$  par  $Mn^{4+}$ , elles devraient permettre d'introduire des éléments avec des électrons d, puis d'étudier l'impact de ces derniers sur les propriétés physiques (électroniques, magnétiques, catalytiques). Par exemple, les composés  $RE_2Ru_2O_7$  présentent des propriétés catalytiques prometteuses pour l'oxydation du méthane [145]. Des pyrochlores à haute entropie dans lesquels du ruthénium serait introduit sur le site B pourraient alors être particulièrement intéressants pour leurs propriétés de photocatalyse : l'ajout du ruthénium permettrait d'améliorer l'activité catalytique, tout en permettant l'optimisation du gap optique par le choix de la terre rare et des 4 autres cations introduits sur le site B. Si nous regardons les structures adoptées par les composés parents, les composés  $RE_2Ce_2O_7$  ont une structure fluorine déficitaire [146], il existe donc une pénalité enthalpique correspondant à la mise en ordre des ions  $Ce^{4+}$  sur le site B de la structure pyrochlore. Les composés  $RE_2Ru_2O_7$  présentent la structure pyrochlore quelle que soit la terre rare [147]. Les composés  $RE_2Mn_2O_7$  n'ont été obtenus avec la structure pyrochlore que pour les dernières terres rares ( $RE = Dy - Lu$ ) ainsi que pour Y et Sc [148-150], et ce à l'aide d'une voie de synthèse sous pression (eg. à 1000 °C sous 6 GPa et en présence d'un oxydant tel que  $KClO_4$  [148]). De telles conditions sont nécessaires pour éviter la réduction des ions  $Mn^{4+}$  généralement associée à la formation d'une

phase secondaire de structure pérovskite ( $\text{REMnO}_3$ ). La stabilisation par l'entropie pourrait ainsi permettre de stabiliser les ions  $\text{Ce}^{4+}$  et  $\text{Mn}^{4+}$  sur le site B d'une structure pyrochlore.

Pour étendre les compositions possibles, et étudier la versatilité chimique de ce système, une dernière partie de ce travail a été consacrée aux possibilités de co-substitutions aliovalentes, c'est-à-dire à la substitution de deux cations tétravalents par un cation trivalent et un cation pentavalent. Cette étude a été divisée en deux parties.

Dans un premier temps, nous nous sommes restreints à des cations non magnétiques, toujours avec l'objectif d'étudier l'impact du désordre sur les propriétés magnétiques du réseau de la terre rare. En effet, le nombre de cations tétravalents non magnétiques étant limité dans la classification périodique, autoriser de telles substitutions permet d'élargir les possibilités de compositions, de jouer sur les paramètres de maille (donc sur les distances et les constantes de couplage magnétique entre terres rares), ainsi que sur le désordre (par la distribution des tailles des cations). Pour ce faire, nous avons sélectionné deux substitutions à partir de la composition initiale  $\text{RE}_2(\text{TiZrHfGeSn})_2\text{O}_7$  : celle de  $\text{Sn}^{4+}/\text{Ge}^{4+}$  par  $\text{Sc}^{3+}/\text{Nb}^{5+}$  et celle de  $\text{Zr}^{4+}/\text{Hf}^{4+}$  par  $\text{Al}^{3+}/\text{Nb}^{5+}$ . Les composés  $\text{RE}_2\text{ScNbO}_7$ , existants pour toutes les terres rares, aucune pénalité enthalpique correspondant à l'introduction de ces deux ions dans la structure pyrochlore n'est attendue. De plus, aucune mention de composés  $\text{RE}_2\text{AlNbO}_7$  n'a été trouvée dans la littérature, et l'on peut noter que la formation de la phase pyrochlore souhaitée est en compétition avec celle d'une phase grenat ( $\text{RE}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) et d'une phase pérovskite ( $\text{REAlO}_3$ ). Il existe alors un coût enthalpique correspondant à l'introduction des ions  $\text{Al}^{3+}$  dans la structure pyrochlore.

Enfin, dans un deuxième temps, d'autres essais de substitutions aliovalentes ont été réalisés en autorisant les cations magnétiques. Pour ce faire, nous avons utilisé comme point de départ le composé  $\text{Gd}_2(\text{ZrHfSnXZ})_2\text{O}_7$ , dans lequel les cations X et Z sont choisis de sorte à conserver l'électronneutralité, et à placer ces nouveaux composés au plus proche de la limite entre les structures pyrochlore et fluorine. La TABLE 3.4 présente les différentes combinaisons retenues, ainsi que les rapport  $r_A/r_B$  correspondants (pour rappel à la limite pyrochlore/fluorine,  $r_A/r_B = 1.46$ ).

	$\text{Sc}^{3+}\text{Nb}^{5+}$	$\text{Sc}^{3+}\text{Ta}^{5+}$	$\text{Ti}^{3+}\text{Nb}^{5+}$	$\text{Ti}^{3+}\text{Ta}^{5+}$	$\text{Y}^{3+}\text{V}^{5+}$	$\text{Ni}^{2+}\text{W}^{6+}$	$\text{Ni}_{1/3}^{2+}\text{Nb}_{2/3}^{5+}$	$\text{Co}_{1/3}^{2+}\text{Nb}_{2/3}^{5+}$
$r_A/r_B$	1.50	1.50	1.53*	1.53*	1.47	1.54	1.53	1.52

**TABLE 3.4.** Choix de compositions pour l'étude des composés  $\text{Gd}_2(\text{ZrHfSnXZ})_2\text{O}_7$ .

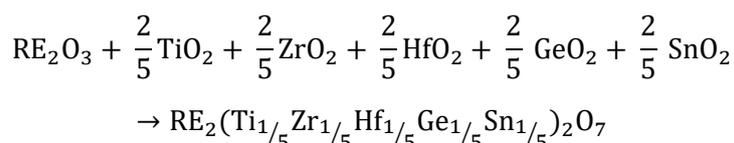
\* : Les calculs des rapports  $r_A/r_B$  ont été réalisés en considérant la présence d'ion  $\text{Ti}^{3+}$ .

En complément, deux essais de compositions supplémentaires ont été réalisés avec les composés  $\text{Gd}_2(\text{ZrHfSnSc}_{0.21}\text{Nb}_{0.19})_2\text{O}_7$  et  $\text{Gd}_2(\text{ZrHfSnScTi})_2\text{O}_7$ , dans lesquels respectivement le non-respect de la stœchiométrie entre cation trivalent et pentavalent et la substitution aliovalente devrait permettre de générer des lacunes d'oxygène (et donc des porteurs de charge), ce qui serait ici encore intéressant pour les propriétés de conduction ionique.

### 3.II.2. Conditions de synthèse

La synthèse des différents composés présentés dans la partie précédente a été réalisée par voie solide selon le protocole général présenté au CHAPITRE 2 (Partie 2.I). Les synthèses ont été réalisées en 2 étapes : un premier recuit a été effectué à 1200 °C pendant une durée de 12 h. Ce premier traitement permet de fixer l'étain dans une structure intermédiaire, et ce pour éviter sa volatilisation lors du recuit à haute température. Ces conditions de synthèse correspondent à celles utilisées pour les composés RE<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [151,152]. Après un broyage intermédiaire, un second recuit est réalisé à 1600 °C<sup>3</sup> pendant une durée de 15 h, suivi d'une trempe à l'air. Lors de cette étape et pour éviter toute réaction entre l'échantillon et le creuset (en alumine), les pastilles sont placées sur une feuille de platine. Ce deuxième frittage est réalisé pour former la phase pyrochlore, et dans le cas des compositions stabilisées par l'entropie, pour atteindre une température suffisamment élevée (ie. au-dessus de la température critique) à laquelle la phase stabilisée par l'entropie est la phase thermodynamiquement stable. La trempe permet ensuite de figer cette phase.

À titre d'exemple, l'équation chimique de formation d'un composé RE<sub>2</sub>(TiZrHfGeSn)<sub>2</sub>O<sub>7</sub> est donnée ci-dessous (dans le cas général où le précurseur utilisé pour la terre rare est RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) :



À la suite de la synthèse, des mesures de diffraction des rayons X (DRX) ont été réalisées pour étudier le caractère mono- ou polyphasé des échantillons, et caractériser la structure cristallographique de la (ou des) phase(s) en présence. En complément, des études de microscopie électronique à balayage (MEB) ont également été réalisées pour s'assurer de l'homogénéité chimique (dans le cas d'un échantillon monophasé) ainsi que pour déterminer la composition chimique des phases en présence (échantillon polyphasé).

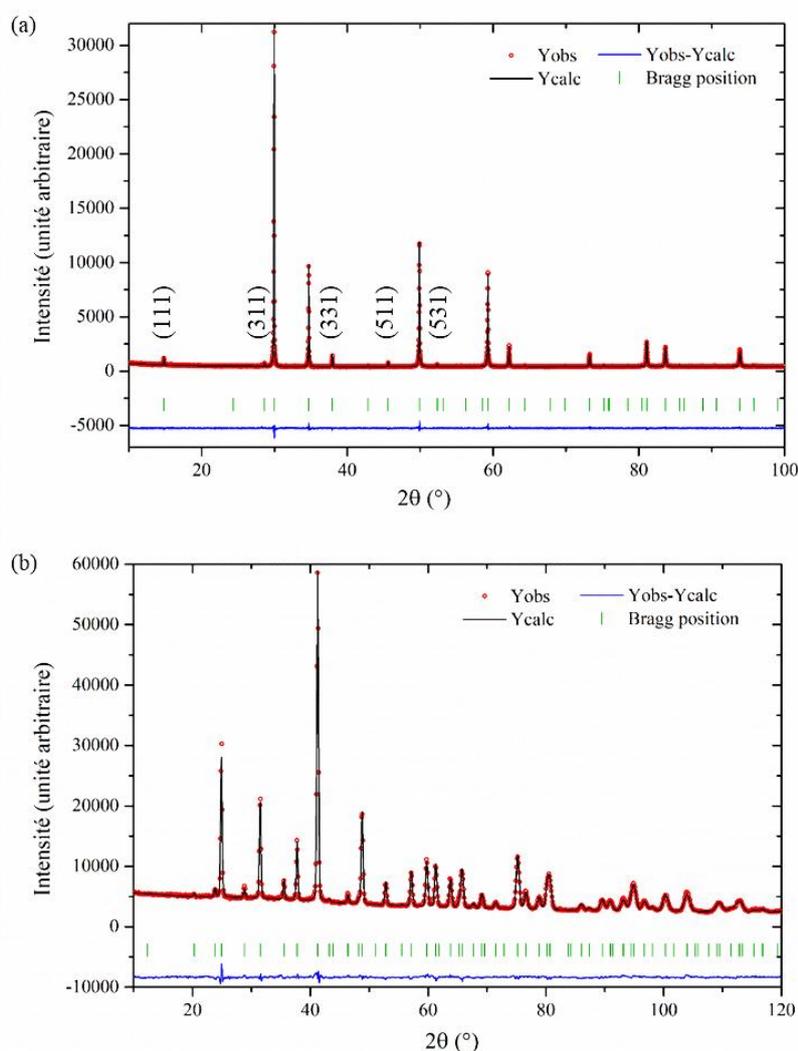
Quelques détails dans le protocole de synthèse ont été adaptés en fonction de la composition chimique de l'échantillon préparé : pour la synthèse du composé Dy<sub>2</sub>(TiZrHfRuGe)<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (substitution du Sn<sup>4+</sup> par Ru<sup>4+</sup>), le ruthénium étant volatil et ayant tendance à se réduire lors des traitements thermiques [153], le composé Dy<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub> est d'abord préparé puis utilisé comme précurseur lors de la synthèse du composé à haute entropie. Pour ce faire, un mélange de Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et RuO<sub>2</sub> (préalablement séché une nuit à 700 °C, en excès de 2% de RuO<sub>2</sub> par rapport à Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) est préparé, puis recuit une première fois à 850 °C pendant 12 h puis une seconde fois à 1125 °C pendant 48 h [154]. Pour la synthèse du composé Gd<sub>2</sub>(ZrHfSnYV)<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, la température de fusion de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> étant de 680 °C, un recuit supplémentaire, à 600 °C pendant une durée de 12 h, est réalisé en amont du protocole décrit au début de ce paragraphe, et ce afin de stabiliser le vanadium dans une structure intermédiaire (avant le traitement à 1200°C).

<sup>3</sup> À noter que la température de 1600 °C était la température maximale accessible au laboratoire au cours de cette étude.

### 3.III. Étude des composés de la famille $\text{RE}_2(\text{TiZrHfGeSn})_2\text{O}_7$

#### 3.III.1. Cas des composés $\text{RE} = \text{Gd} - \text{Dy}$

La voie de synthèse présentée au paragraphe précédent nous a permis d'obtenir les trois composés  $\text{RE}_2(\text{TiZrHfGeSn})_2\text{O}_7$ , avec  $\text{RE} = \text{Gd}$ ,  $\text{Tb}$  ou  $\text{Dy}$ , sous forme monophasée et avec une structure pyrochlore. La FIGURE 3.9 présente un exemple de diffractogrammes de rayons X et neutrons mesurés dans le cas de  $\text{Tb}_2(\text{TiZrHfGeSn})_2\text{O}_7$ . Les principaux pics de sur-structure caractéristiques de la structure pyrochlore ordonnée  $\gamma$  sont mis en évidence. Les résultats concernant  $\text{Dy}_2(\text{TiZrHfGeSn})_2\text{O}_7$  et  $\text{Gd}_2(\text{TiZrHfGeSn})_2\text{O}_7$  sont donnés dans l'ANNEXE 3. Pour le composé à base de Gd, seule la mesure de DRX a été réalisée, la section efficace d'absorption des neutrons pour le Gd ne permettant pas de réaliser une mesure de diffraction de neutrons (en utilisant le mélange isotopique naturel).



**FIGURE 3.9.** Affinement structural des diffractogrammes (a) de rayons X et (b) de neutrons (acquisition sur DIB avec  $\lambda = 1.28 \text{ \AA}$ ) sur poudre pour le composé  $\text{Tb}_2(\text{TiZrHfGeSn})_2\text{O}_7$ . Les facteurs de confiance correspondants sont respectivement  $R_P = 17.0$ ,  $R_{WP} = 11.8$  et  $\chi^2 = 1.40$ ;  $R_P = 9.30$ ,  $R_{WP} = 7.87$  et  $\chi^2 = 74.6$ .

Les informations obtenues grâce aux affinements structuraux (paramètres de maille, positions  $x$  de l'atome d'oxygène sur site 48f, facteurs d'agitation thermique isotropes  $B_{iso}$ ) ainsi que les facteurs de confiance sont regroupés dans la TABLE 3.5. Dans le cas du composé à base de Gd, la valeur du paramètre  $x(O_{48f})$  a été fixée à 0.33, et ce à partir des valeurs des composés  $Gd_2B_2O_7$  [88] ainsi que de celles observées pour les deux autres  $RE_2(TiZrHfGeSn)_2O_7$ .

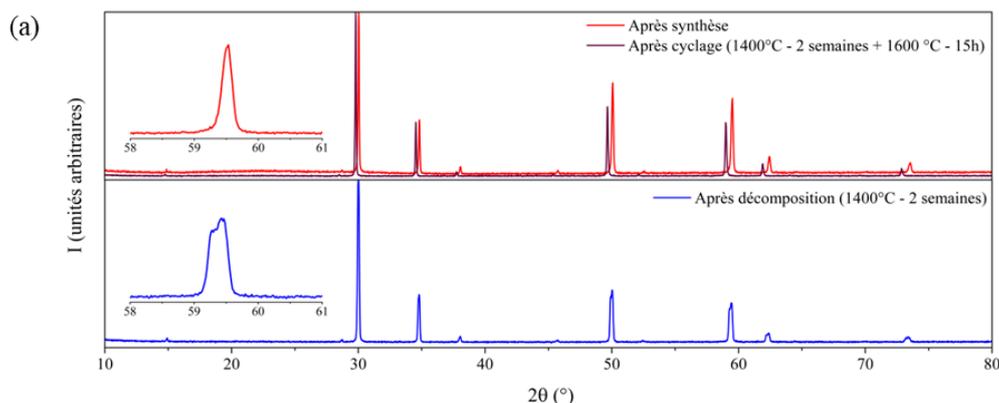
Terre rare	a (Å)	x(O <sub>48f</sub> )	B <sub>iso</sub>				Facteurs de confiance (DRX / Neutrons)		
			RE <sub>16d</sub>	M <sub>16c</sub>	O <sub>8b</sub>	O <sub>48f</sub>	R <sub>P</sub>	R <sub>WP</sub>	χ <sup>2</sup>
Gd	10.389	0.33	/	/	/	/	19.0 /	11.1 /	2.14 /
Tb	10.335	0.334	0.946	0.668	0.468	1.47	17.0 9.30	11.8 7.87	1.40 74.6*
Dy	10.301	0.335	0.996	0.647	0.532	1.44	21.3 19.0	13.3 14.5	1.81 1.42

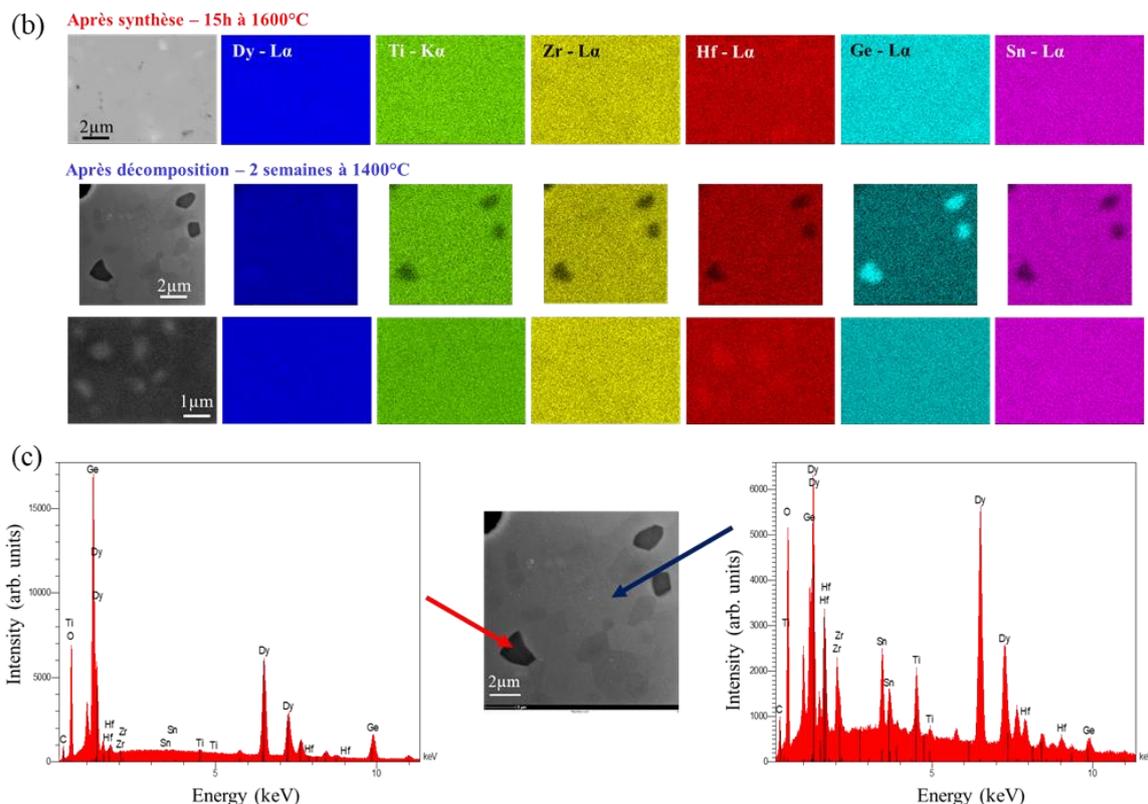
**TABLE 3.5.** Résultats des affinements structuraux des composés  $RE_2(TiZrHfGeSn)_2O_7$ .

\* La valeur très élevée du facteur  $\chi^2$  peut être expliquée comme étant un artefact lié à une statistique très importante des données expérimentales.

Pour déterminer si la stabilisation de ces trois composés est d'origine entropique, nous avons cherché à mettre en évidence l'existence d'une transition réversible entre un état « haute température » monophasé et un état « basse température » polyphasé, et ce à l'aide de caractérisations par DRX et par microscopie MEB. Pour ce faire, un traitement thermique de deux semaines à 1400 °C a été réalisé. La durée de ce dernier s'explique par les cinétiques de diffusion très lentes observées dans ces composés. À la suite de ce recuit, les échantillons sont alors caractérisés puis à nouveau soumis aux conditions de synthèse (ie. recuit à 1600 °C pendant une durée de 15 h suivi d'une trempe). Les résultats des caractérisations obtenues à chaque étape sont montrés en FIGURE 3.10 pour le composé  $Dy_2(TiZrHfGeSn)_2O_7$ , ceux pour les deux autres terres rares sont en ANNEXE 3.

Après synthèse, les échantillons présentent une bonne homogénéité chimique à l'échelle du micromètre, mise en évidence par un faible contraste et une répartition homogène des cations dans les images de microscopie (image BSE et cartographie chimique). Ceci vient ainsi conforter l'analyse des diffractogrammes RX pour prouver qu'après recuit à 1600°C, ces composés sont monophasés.





**FIGURE 3.10.** (a) Diffractogrammes de rayons X obtenus pour le composé  $Dy_2(TiZrHfGeSn)_2O_7$  au-dessus (en rouge – après synthèse et en bordeaux – après décomposition puis réobtention de la phase pyrochlore) et en dessous (en bleu) de la température de transition (b) Images de microscopie MEB (en mode BSE et cartographie chimique) au-dessus et en dessous de la température de transition et (c) spectres EDS en dessous de la température de transition.

Après un traitement thermique de 2 semaines à une température de 1400 °C, un dédoublement de tous les pics est observé dans le diffractogramme de rayons X, montrant qu'une séparation de phase a eu lieu lors de ce recuit. Les paramètres de maille de ces 2 phases sont donnés dans la TABLE 3.6. Cette décomposition est confirmée par l'étude des images de microscopie MEB, dans lesquelles trois phases peuvent être observées : la première, visible sur les deux jeux d'images MEB, correspond à la phase pyrochlore originelle qui contient les cinq cations initialement présents sur le site B et qui, pour des raisons cinétiques, ne s'est pas « encore » totalement décomposée. Cette phase est la « Phase 1 » observée en DRX (celle avec le plus petit paramètre de maille). La deuxième phase, visible sur le second jeu d'images MEB, contient également les cinq cations initialement présents sur le site B, mais est plus riche en Hf. Cette phase correspond à la « Phase 2 » observée en DRX. En effet, étant enrichie en un élément avec un rayon ionique plus élevée ( $r(Hf^{4+}, VI) = 0.71 \text{ \AA}$  alors que le rayon moyen est de  $0.65 \text{ \AA}$ ) présente un paramètre de maille plus grand que la phase initiale. La troisième phase contient essentiellement la terre rare et du germanium, et correspond au composé  $RE_2Ge_2O_7$ . Cette phase n'a pas été observée sur le diffractogramme de rayons X. Deux explications sont possibles : elle peut être présente en trop faible quantité, ou être faiblement cristallisée. L'existence d'une phase amorphe (ou faiblement cristallisée) à base de Ge semble également être une hypothèse envisageable, car ce dernier est l'un des principaux éléments formateurs de réseaux vitreux.

Après avoir réappliqué les conditions de synthèse à l'échantillon précédemment décomposé, la réobtention d'un composé monophasé et de structure pyrochlore est observée. Cependant, ce dernier présente un décalage des raies de diffraction vers les petits angles (ie. vers les plus grands paramètres de maille), que nous avons expliqué par une volatilisation partielle du germanium lors de ce frittage. Cette hypothèse est confirmée par la diminution de la quantité de Ge observée dans l'analyse des spectres EDS.

Terre rare	a (Å) – après synthèse	a (Å) – après décomposition	
		Phase 1	Phase 2
Gd	10.389	10.39	10.41
Tb	10.335	10.33	10.39
Dy	10.301	10.31	10.34

**TABLE 3.6.** Paramètres de maille des phases observées en DRX après synthèse et après décomposition pour les composés  $RE_2(TiZrHfGeSn)_2O_7$  ( $RE = Gd, Tb$  et  $Dy$ ).

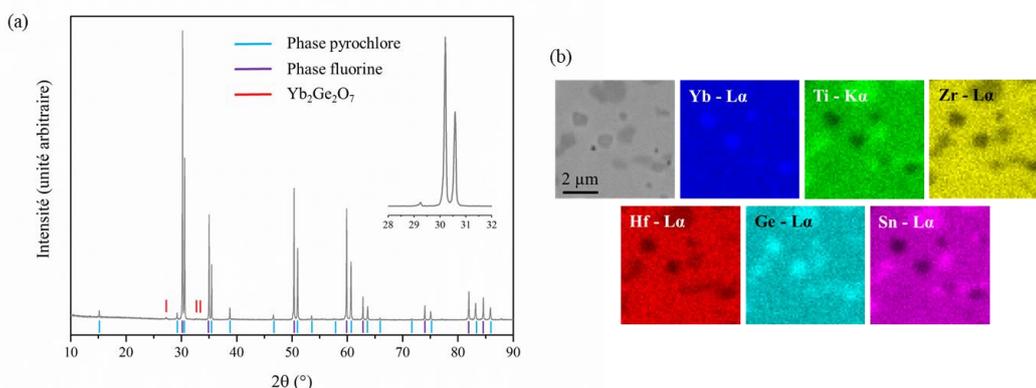
L'existence d'une transition réversible mise en évidence ci-dessus, permet de prouver que ces trois composés sont stabilisés par l'entropie. De plus, la présence d'une phase  $RE_2Ge_2O_7$  dans l'état polyphasé (à 1400 °C) met en exergue le rôle majeur du germanium dans l'obtention d'un composé stabilisé par l'entropie. En effet, comme expliqué au paragraphe 3.II.1, les composés  $RE_2Ge_2O_7$  présentent une structure orthorhombique complètement différente de la structure pyrochlore, dans laquelle les ions  $Ge^{4+}$  sont en environnement tétraédrique. La stabilisation de ces ions à l'intérieur de la structure pyrochlore, dans laquelle ils sont en géométrie octaédrique (structure observée pour le composé parent uniquement lors de synthèse à haute pression), demande un coût énergétique, qui semble suffisant pour obtenir une enthalpie de formation  $\Delta H$  positive.

### **3.III.2. Cas des composés RE = Er et Yb**

Dans le cas des deux composés  $Er_2(TiZrHfGeSn)_2O_7$  et  $Yb_2(TiZrHfGeSn)_2O_7$ , trois phases ont été observées après synthèse à 1600 °C (FIGURE 3.11) : une phase pyrochlore, une phase fluorine, ainsi qu'une phase  $RE_2Ge_2O_7$  (groupe d'espace  $P4_12_12$  présentée dans le paragraphe 3.II.1). Tout d'abord, la distribution homogène de la terre rare sur la cartographie chimique correspondante montre que la ségrégation de phase se produit uniquement entre les cations du site B. La première phase (en gris clair dans l'image BSE) contient les cinq cations du site B, mais avec une proportion plus importante des éléments les plus lourds (ie. Zr, Hf et Sn), et correspond à la phase fluorine observée en DRX. La deuxième phase (en gris plus foncé) contient également les 5 cations du site B, mais avec une proportion plus importante des éléments plus légers (ie. Ti et Ge) et de Sn. Cette dernière correspond à la phase pyrochlore observée en DRX. La dernière phase (également en gris foncé) contient uniquement la terre rare et du germanium, et correspond à la phase  $RE_2Ge_2O_7$ .

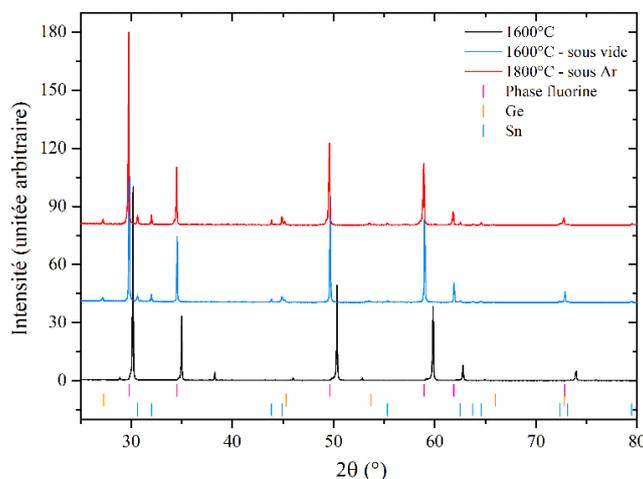
Ces observations sont très similaires à celles effectuées dans le paragraphe précédent pour l'état « basse température » (polyphasé) des composés  $RE_2(TiZrHfGeSn)_2O_7$  ( $RE = Gd, Tb$  et  $Dy$ ),

ce qui suggère que la température de synthèse (ie. 1600 °C) n'est pas suffisante pour atteindre l'état « haute température » monophasé, et que la pénalité enthalpique est plus élevée pour ces deux terres rares que dans le cas précédent.



**FIGURE 3.11.** (a) *Diffractogramme et (b) images BSE et cartographie chimique du composé  $\text{Yb}_2(\text{TiZrHfGeSn})_2\text{O}_7$ .*

La température maximale accessible dans les fours « classiques » (fours à moufle ou tubulaire) au laboratoire étant de 1600 °C, deux autres voies de synthèse différentes ont été testées : l'une au four à image (permettant d'atteindre une température de l'ordre de 2000 °C) et l'autre par SPS (spark plasma sintering). Les essais au four à image se sont révélés infructueux, à cause de la volatilisation importante du germanium et de l'étain rapidement observée lorsque la puissance du four est augmentée (et ce par le dépôt blanc qu'ils forment sur le tube de protection). En parallèle, des essais de synthèse par SPS ont été également réalisés à l'Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est (Thiais). Les conditions de synthèse utilisées sont les suivantes : synthèse sous vide à des températures de 1600, 1700 et 1800 °C, et sous argon à 1800 et 1900 °C. La suppression d'argon a été utilisée pour les plus hautes températures afin de limiter les phénomènes de volatilisation. Les résultats des mesures de DRX réalisées à l'issue de ces essais, sont donnés en FIGURE 3.12.

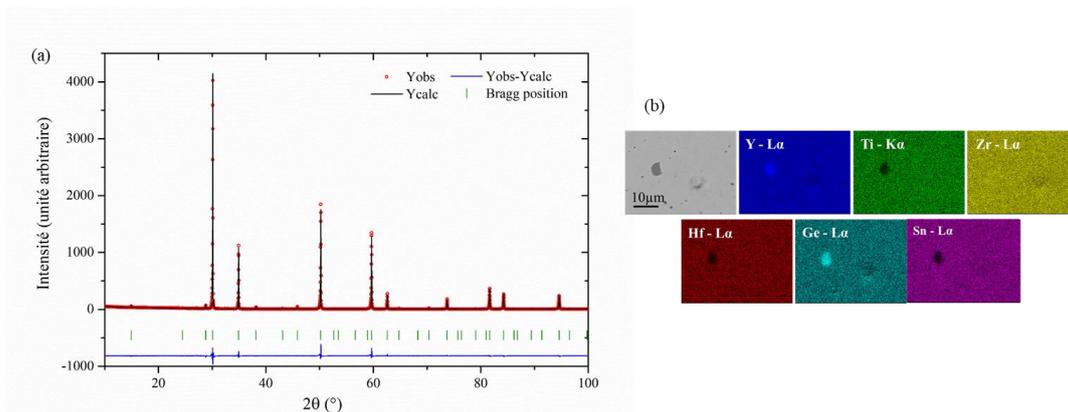


**FIGURE 3.12.** *Résultats de la synthèse du composé  $\text{Er}_2(\text{TiZrHfGeSn})_2\text{O}_7$  par SPS à 1600°C sous vide et à 1800°C sous argon, et en comparaison le résultat de la synthèse par frittage « traditionnel » à 1600°C.*

Ces derniers mettent en évidence la présence d'une phase fluorine, ainsi que du germanium et de l'étain (métal). La formation de ces derniers peut s'expliquer par l'atmosphère réductrice utilisée lors de la synthèse (moule en carbone et synthèse sous vide ou sous argon). En conclusion, les deux composés  $\text{Er}_2(\text{TiZrHfGeSn})_2\text{O}_7$  et  $\text{Yb}_2(\text{TiZrHfGeSn})_2\text{O}_7$  devraient pouvoir être obtenus sous forme monophasée en utilisant des températures de synthèse supérieures à  $1600^\circ\text{C}$ , cependant la volatilisation du germanium (et de l'étain) reste alors un problème majeur, qui nous a empêché d'obtenir ces deux composés.

### 3.III.3. Cas des composés RE = Ho et Y

Le cas des composés  $\text{Ho}_2(\text{TiZrHfGeSn})_2\text{O}_7$  et  $\text{Y}_2(\text{TiZrHfGeSn})_2\text{O}_7$  est intermédiaire aux deux cas présentés précédemment : les diffractogrammes de rayons X semblent montrer qu'ils sont monophasés après synthèse, cependant une faible quantité de la phase secondaire  $\text{RE}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  est visible dans les images de microscopie MEB (FIGURE 3.13). Une quantification basée sur un comptage du nombre de pixel dans les images de microscopie a permis d'estimer à environ 1 % la quantité de phase secondaire. Ces observations suggèrent que la température de transition vers la phase haute température est très proche de la température de synthèse.

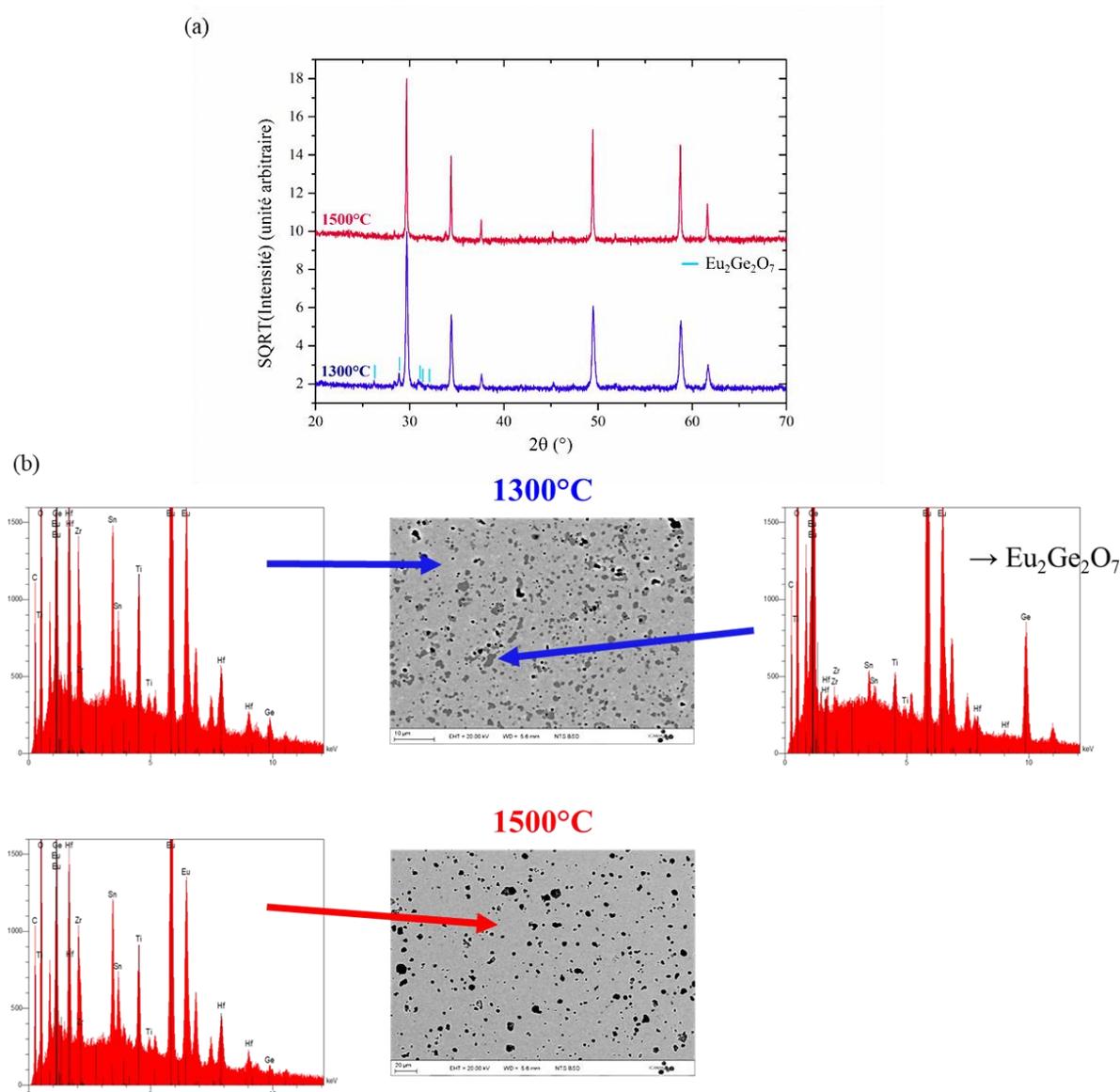


**FIGURE 3.13.** (a) Affinement structural et (b) images BSE et cartographie chimique du composé  $\text{Y}_2(\text{TiZrHfGeSn})_2\text{O}_7$ . Les facteurs de confiance correspondant à l'affinement sont :  $R_p = 21.2$ ,  $R_{WP} = 13.5$  et  $\chi^2 = 2.3$ .

Pour étudier une possible stabilisation par l'entropie de la phase  $\text{RE}_2(\text{TiZrHfGeSn})_2\text{O}_7$  (majoritaire dans ces échantillons) des essais de décomposition ont été réalisés. De façon similaire aux composés à base de Gd, Tb et Dy, un traitement thermique de deux semaines à  $1400^\circ\text{C}$  a été effectué. À la suite de ce dernier, un dédoublement de toutes les raies de diffraction est observé en DRX (les diffractogrammes sont donnés dans l'ANNEXE 3), mais aucun changement majeur n'a été observé dans les images de microscopie électronique qui présentaient déjà deux phases après la synthèse. En réappliquant les conditions de synthèse, il a également été possible d'obtenir à nouveau un composé quasi-monophasé. La présence de cette transition réversible, montre que la phase principale est stabilisée par l'entropie.

### 3.III.4. Cas des composés RE = Sm et Eu

Lors de la synthèse des deux composés  $\text{Sm}_2(\text{TiZrHfGeSn})_2\text{O}_7$  et  $\text{Eu}_2(\text{TiZrHfGeSn})_2\text{O}_7$ , une importante perte de masse a été observée lors du traitement à  $1600^\circ\text{C}$ , représentant environ 80% de la quantité initiale de  $\text{GeO}_2$ . Pour comprendre les causes de cette perte de masse, une analyse des échantillons par DRX et par MEB/EDS a été réalisée pour différentes températures de recuit comprises entre  $1300$  et  $1600^\circ\text{C}$ . Ces caractérisations sont montrées à la FIGURE 3.14 pour des températures de frittage de  $1300$  et  $1500^\circ\text{C}$ .



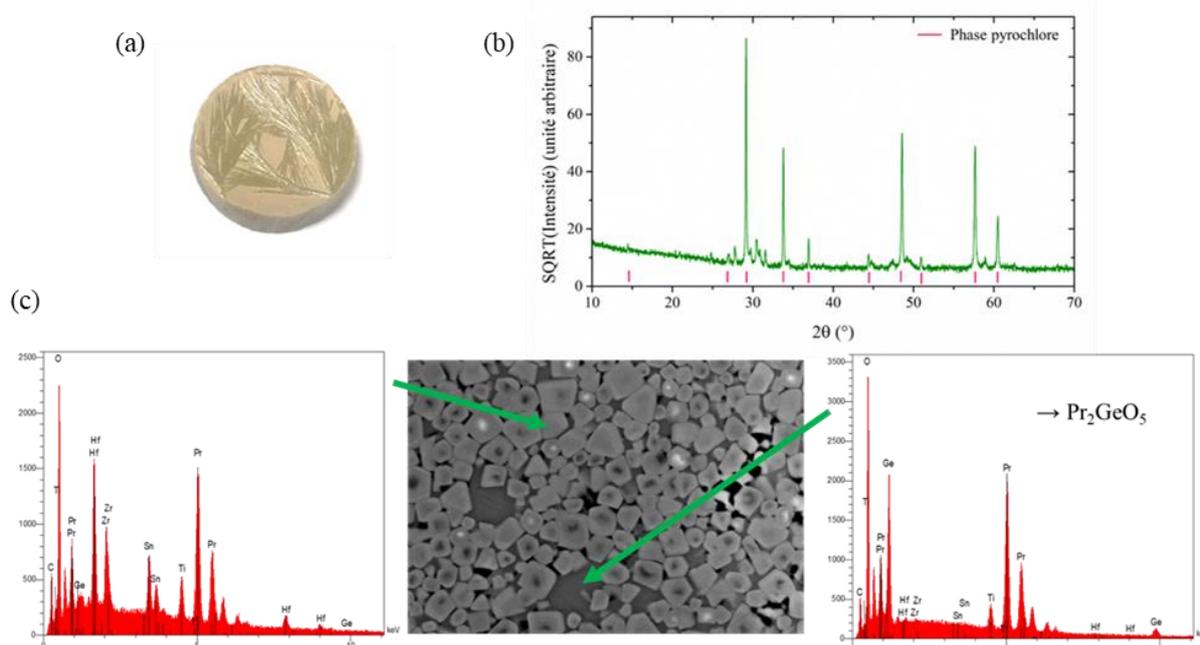
**FIGURE 3.14.** (a) Diffractogrammes de rayons X et (b) images MEB/BSE et spectres EDS mesurés après recuit à  $1300$  (en bleu) et  $1500^\circ\text{C}$  (en rouge) pour le composé  $\text{Eu}_2(\text{TiZrHfGeSn})_2\text{O}_7$ .

Elles mettent en évidence qu'en dessous de  $1400^\circ\text{C}$  (ie. à  $1300$  et  $1400^\circ\text{C}$ ), les échantillons contiennent deux phases : la première (en plus foncé sur l'image MEB/BSE) contient principalement les quatre éléments du site B autres que le germanium (ie. Ti, Zr, Hf et Sn), et correspond à la phase pyrochlore observée en DRX. Le spectre EDS montre également la présence d'une petite quantité de germanium, qui donc a pu être introduit dans la structure. La seconde ne contient que la terre rare et du Ge, en accord avec la phase  $\text{RE}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  observée en

DRX. Au-dessus de 1500 °C, les échantillons présentent une seule phase pyrochlore, avec le même paramètre de maille qu'observé à 1300 et 1400 °C, suggérant que ces phases ont également la même composition chimique, ce qui est confirmé par l'analyse du spectre EDS. De plus, la présence de seulement une très faible quantité de germanium dans le spectre EDS, associée à celle de nombreuses porosités sur les images BSE, confirme que la quasi-totalité du germanium s'est volatilisé.

### 3.III.5. Cas des composés RE = Pr et Nd

Pour les deux compositions  $\text{Pr}_2(\text{TiZrHfGeSn})_2\text{O}_7$  et  $\text{Nd}_2(\text{TiZrHfGeSn})_2\text{O}_7$ , les échantillons présentent des cristaux en forme d'aiguille à leur surface après synthèse (cf. FIGURE 3.15). Pour déterminer la composition chimique de ces derniers, une analyse par microscopie électronique a été réalisée. Sur les images ainsi obtenues, deux phases peuvent être observées : la première (plus clair sur l'image) contient les quatre éléments du site B à l'exception du Ge (ie. Ti, Zr, Hf et Sn), et elle correspond à la phase pyrochlore observée dans le diffractogramme de rayons X. La deuxième phase (en plus foncé sur les images), contient uniquement du Pr et du Ge, et par la quantification du spectre EDS, elle a été attribuée à  $\text{Pr}_2\text{GeO}_5$ . Cette phase cristallise dans une structure monoclinique (groupe d'espace  $\text{P2}_1/\text{c}$  [155]), qui permet d'indexer la phase secondaire observée en DRX.



**FIGURE 3.15.** (a) Photographie d'un échantillon de composition  $\text{Pr}_2(\text{TiZrHfGeSn})_2\text{O}_7$  (b) diffractogramme de rayons X et (c) image MEB/BSE et spectres EDS du même échantillon.

### 3.III.6. Résumé et discussion sur les composés $\text{RE}_2(\text{TiZrHfGeSn})_2\text{O}_7$

L'étude réalisée lors de ce travail sur les composés  $\text{RE}_2(\text{TiZrHfGeSn})_2\text{O}_7$  montre qu'il n'est pas possible d'expliquer l'obtention de composés monophasés en considérant uniquement

les cinq cations introduits sur le site B comme un cation moyen, mais qu'il est nécessaire de considérer leur comportement individuel en fonction de la terre rare.

En se reportant à la FIGURE 3.7, il apparaît deux évolutions antagonistes : le coût énergétique pour stabiliser le germanium en environnement octaédrique dans la structure pyrochlore diminue (avec le rapport  $r_A/r_B$ ) du lanthane vers l'ytterbium, alors que celui correspondant à l'obtention d'une structure pyrochlore ordonnée contenant le zirconium et l'hafnium augmente du lanthane vers l'ytterbium. Ainsi, l'obtention d'un pyrochlore stabilisé par l'entropie semble résulter d'un compromis entre ces deux contributions, et il apparaît qu'à 1600 °C, les pyrochlores stabilisés par l'entropie peuvent être obtenus (dans le cadre du mélange de cations  $Ti^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Hf^{4+}$ ,  $Ge^{4+}$  et  $Sn^{4+}$  sur le site B) uniquement pour les terres rares « intermédiaires » dans la série des lanthanides, à savoir Gd, Tb et Dy.

Enfin, l'utilisation d'une température de synthèse plus élevée pourrait permettre d'obtenir les composés pour les terres rares de la fin de la série des lanthanides (RE = Ho - Er), ainsi que pour l'yttrium, cependant cette utilisation est empêchée à pression ambiante par la volatilisation du germanium. Un résumé des résultats de cette partie est présenté dans la TABLE 3.7.

Terre rare	$r_{RE}/r_A$	Observations Phases secondaires ?	a (Å)
Pr	1.73	Phase pyrochlore $RE_2(TiZrHfSn)_2O_7$ et $RE_2GeO_5$ (~ 20 %)	/
Nd	1.70		
Sm	1.66	Perte de la totalité du Ge	/
Eu	1.64		
Gd	1.62	Pyrochlore monophasé et stabilisé par l'entropie	10.389
Tb	1.60		10.335
Dy	1.58		10.301
Ho	1.56	Pyrochlore monophasé et stabilisé par l'entropie (DRX), mais présence d'une faible quantité de $RE_2Ge_2O_7$ (< 1 %)	10.267
Y	1.57		10.270
Er	1.54	1 phase pyrochlore (contenant principalement Ti, Ge et Sn, ~ 70 %), 1 phase fluorine (contenant principalement Zr, Hf et Sn, : ~ 20 %) et $RE_2Ge_2O_7$ (~ 10 %)	/
Yb	1.51		

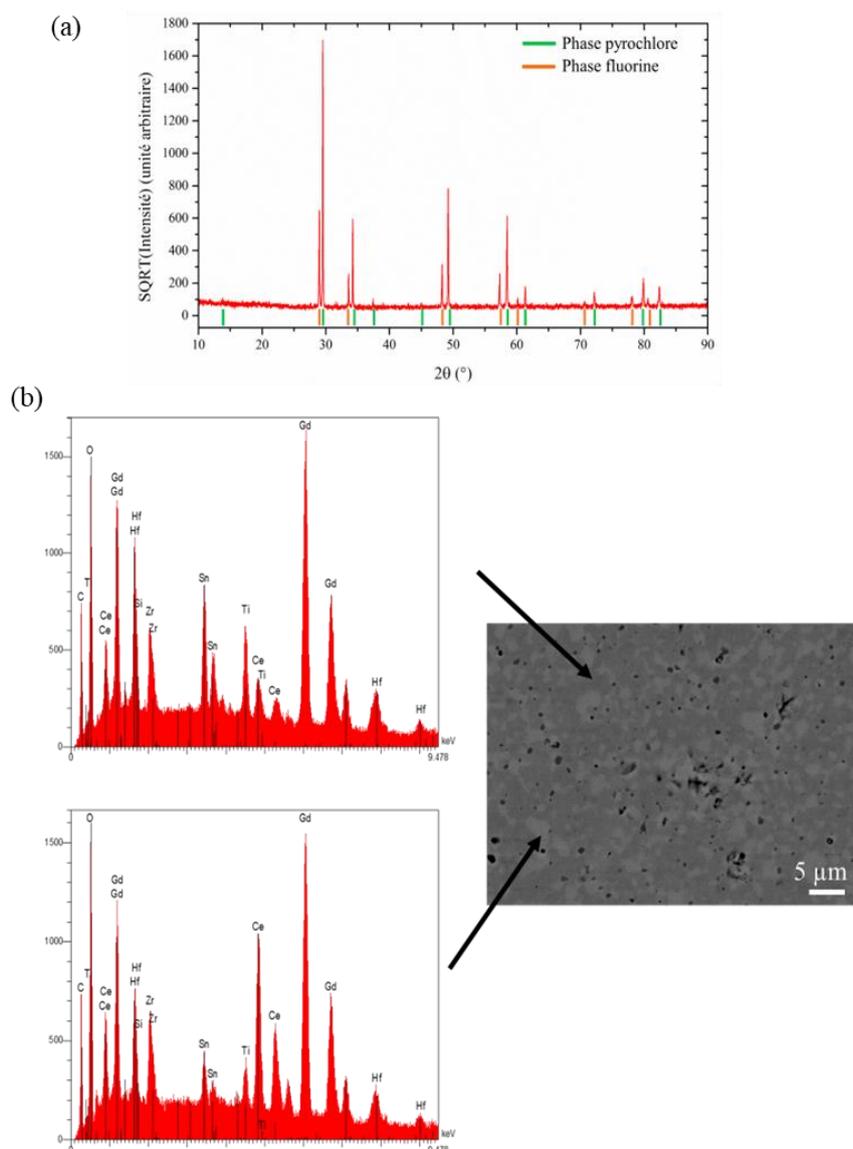
TABLE 3.7. Résultats des synthèses des composés de la famille  $RE_2(TiZrHfGeSn)_2O_7$ .

### 3.IV. Substitutions isovalentes sur le site B dans $RE_2(TiZrHfGeSn)_2O_7$

#### 3.IV.1. Composé $RE_2(TiZrHfCeSn)_2O_7$

Lors de l'essai de substitution des ions  $Ge^{4+}$  par des ions  $Ce^{4+}$  dans le composé  $RE_2(TiZrHfGeSn)_2O_7$ , deux phases ont été observées après synthèse à 1600 °C (FIGURE 3.16.a). L'affinement (par la méthode Rietveld) de ce diffractogramme étant possible en considérant soit deux phases pyrochlores soit une phase pyrochlore et une phase fluorine, il n'a pas été

possible de discriminer entre ces deux possibilités. De plus, l'analyse des images de microscopie MEB (combinées aux spectres EDS correspondants) ont permis de déterminer la composition chimique de ces deux phases : elles contiennent toutes les deux les cinq cations introduits sur le site B, mais avec des quantités relatives différentes : la première phase (plus sombre sur les images de microscopie) est plus pauvre en cérium, tandis que la deuxième (plus claire sur les images) est plus riche en cérium, mais plus pauvre en titane. Des essais de synthèse d'un composé similaire,  $(\text{Eu}_{1-x}\text{Gd}_x)_2(\text{TiZrHfCeSn})_2\text{O}_7$ , ont été rapportés par Zhou *et al.* [156], et ont donné lieu à des conclusions similaires. Les échantillons présentent également 2 phases : une phase pyrochlore (plus riche en Ti) et une phase fluorine (plus riche en Ce). Pour ces compositions, il semble que la pénalité enthalpique nécessaire pour introduire du cérium dans une structure pyrochlore ordonnée (par opposition à une structure fluorine déficiente) soit trop élevée pour obtenir un composé monophasé à 1600 °C.



**FIGURE 3.16.** (a) Diffractogramme de rayons X et (b) Images de microscopie électronique à balayage (en mode BSE) associées aux spectres EDS correspondant mesurés pour le composé  $\text{Gd}_2(\text{TiZrHfGeSn})_2\text{O}_7$ .

### 3.IV.2. Composé $RE_2(TiZrHfMnSn)_2O_7$

Le deuxième exemple de substitution isovalente étudiée est celui de la substitution de  $Ge^{4+}$  par  $Mn^{4+}$  dans le composé  $RE_2(TiZrHfGeSn)_2O_7$ . Dans cet échantillon, deux phases ont également été identifiées par DRX après synthèse à 1600 °C (FIGURE 3.17) : une phase pyrochlore de paramètre de maille  $a = 10.340 \text{ \AA}$ , ainsi que de l'oxyde de manganèse ( $Mn_2O_3$  ou  $Mn_3O_4$  dans le cas où plusieurs recuits à 1600 °C ont été réalisés), dont la quantité a été estimée (par affinement selon la méthode de Rietveld) à environ 1 %.

Il semble que dans ce cas, l'obtention d'un composé pyrochlore soit possible du point de vue de la taille des ions (les ions  $Mn^{4+}$  et  $Ge^{4+}$  ayant exactement le même rayon ionique), mais elle est en compétition avec la réduction partielle des ions  $Mn^{4+}$  lors du traitement thermique à haute température. En effet, à moins d'être stabilisé dans une structure cristalline, le manganèse tend à se réduire à haute température, la réduction de  $MnO_2$  en  $Mn_2O_3$  est notamment observée vers 560 °C puis celle de  $Mn_2O_3$  en  $Mn_3O_4$  vers 950°C sous air [157].

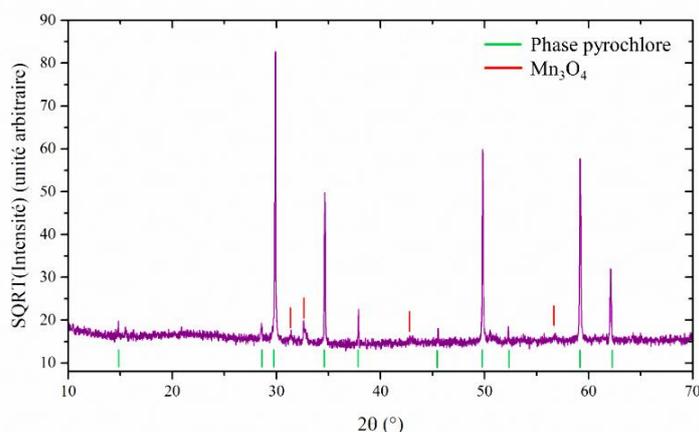


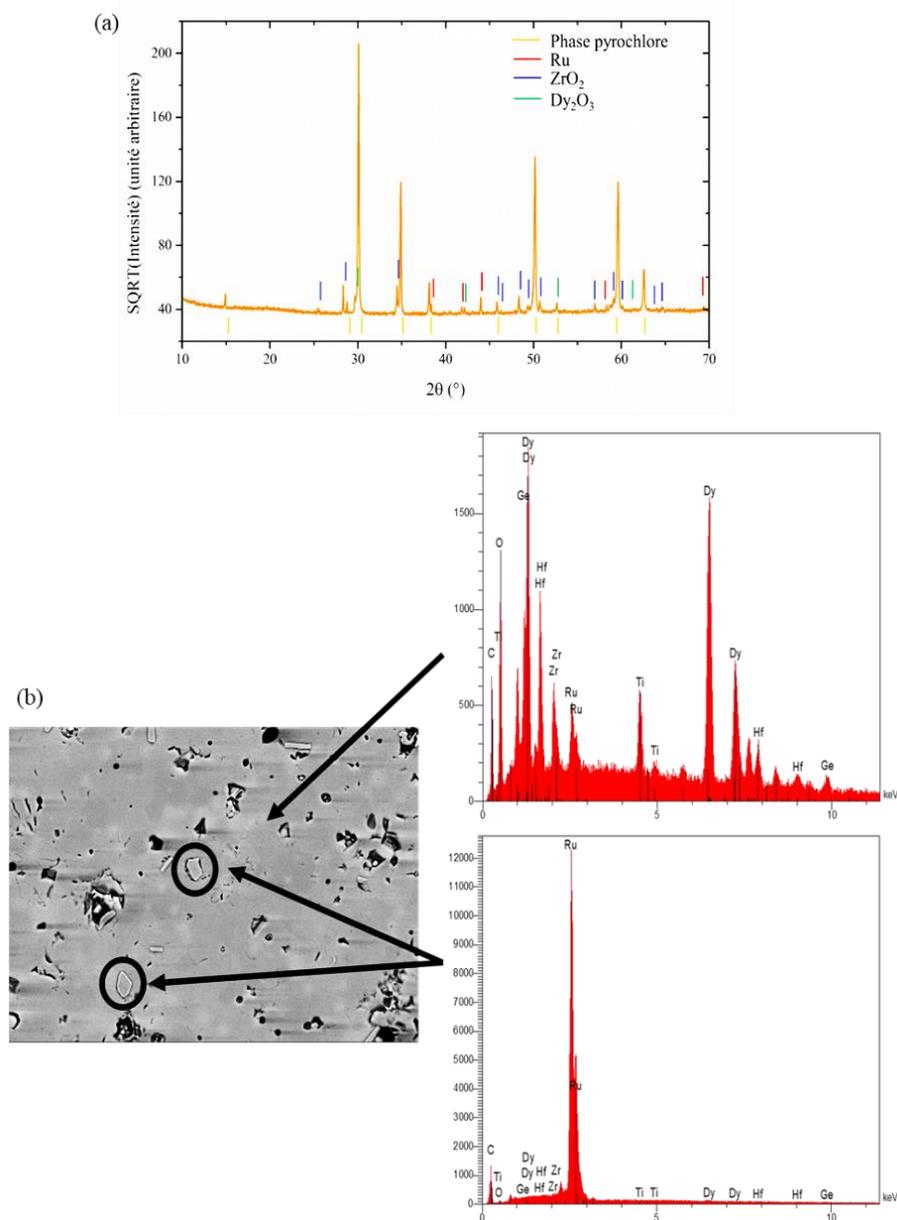
FIGURE 3.17. Diffractogramme de rayons X du composé  $RE_2(TiZrHfMnSn)_2O_7$ .

Afin d'étudier si la phase principale de cet échantillon est stabilisée par l'entropie, des recuits d'une semaine à 1200 et 1400 °C ont été réalisés. Aucune évolution n'a été observée en DRX à la suite de ceux-ci. Cette absence de séparation de phase peut être interprétée comme le signe d'une enthalpie de formation négative, et donc que le système est une solution solide (par opposition à un composé stabilisé par l'entropie). Cependant, ce comportement peut également être expliqué par une température de transition inférieure à 1200 °C avec une cinétique de la réaction de séparation de phase trop lente pour être visible après un traitement thermique d'une semaine.

### 3.IV.3. Composé $RE_2(TiZrHfGeRu)_2O_7$

Le dernier essai de substitution aliovalente dans  $RE_2(TiZrHfGeSn)_2O_7$  a été celui des ions  $Sn^{4+}$  par les ions  $Ru^{4+}$ . Dans ce cas, plusieurs phases sont observées après la synthèse (FIGURE 3.18.a) : une phase pyrochlore, du ruthénium métallique (structure hexagonale  $P6_3/mmc$ ), une phase isostructurale de  $ZrO_2$  monoclinique (dans laquelle les ions

$Zr^{4+}$  peuvent être substitués par d'autres cations  $4+$ ), ainsi que de l'oxyde de dysprosium ( $Dy_2O_3$ ). La présence des deux dernières phases peut être expliquée par une durée de synthèse insuffisante, qui est cependant limitée par la volatilisation du germanium et du ruthénium. Les images de microscopie MEB, ainsi que l'analyse des spectres EDS associés (FIGURE 3.18.b) montrent que la phase pyrochlore, prépondérante dans l'échantillon, contient les cinq cations du site B. La présence de ruthénium sous forme métallique est également visible sur l'image BSE.



**FIGURE 3.18.** (a) Diffractogramme de rayons X et (b) image de microscopie électronique à balayage (en mode BSE) associée aux spectres EDS correspondants mesurés pour le composé  $Gd_2(TiZrHfGeSn)_2O_7$ .

Dans le cas étudié ici, les composés  $RE_2Ru_2O_7$  présentent une structure pyrochlore pour toutes les terres rares [147]. Ainsi, la substitution de  $Sn^{4+}$  par  $Ru^{4+}$  ne devrait pas avoir d'impact majeur sur la pénalité enthalpique de formation de  $RE_2(TiZrHfGeRu)_2O_7$  en comparaison avec

$\text{RE}_2(\text{TiZrHfGeSn})_2\text{O}_7$  (les  $\text{RE}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  présentent également tous la structure pyrochlore). Pour ce composé, il semble que ce soit la réduction des ions  $\text{Ru}^{4+}$  lors de la synthèse qui empêche l'obtention d'un composé monophasé.

L'ensemble des résultats obtenus dans la partie 3.IV sur les substitutions isovalentes dans les composés  $\text{RE}_2(\text{TiZrHfGeSn})_2\text{O}_7$  sont rassemblés dans la TABLE 3.8.

Composition	$r_{\text{RE}}/r_{\text{A}}$	Observations	a (Å)
		Phases secondaires ?	
$\text{Dy}_2(\text{TiZrHfRuGe})_2\text{O}_7$	1.54	Phase principale pyrochlore Phases secondaires : Ru (~ 1%), $\text{Dy}_2\text{O}_3$ (~ 3%) et $\text{ZrO}_2$ (substitué par d'autres cations 4+, ~ 3%)	/
$\text{Dy}_2(\text{TiZrHfMnSn})_2\text{O}_7$	1.58	Phase principale pyrochlore Phases secondaires : $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ou $\text{Mn}_3\text{O}_4$ (~ 1%)	10.340
$\text{Gd}_2(\text{TiZrHfCeSn})_2\text{O}_7$	1.52	2 phases pyrochlore / fluorine	/

**TABLE 3.8.** Résultats des synthèses des composés de la famille issue des substitutions isovalentes à partir de  $\text{RE}_2(\text{TiZrHfGeSn})_2\text{O}_7$ .

### 3.V. Substitutions aliovalentes de $\text{Ge}^{4+}/\text{Sn}^{4+}$ par $\text{Sc}^{3+}/\text{Nb}^{5+}$ : Composés de la famille $\text{RE}_2(\text{TiZrHfScNb})_2\text{O}_7$

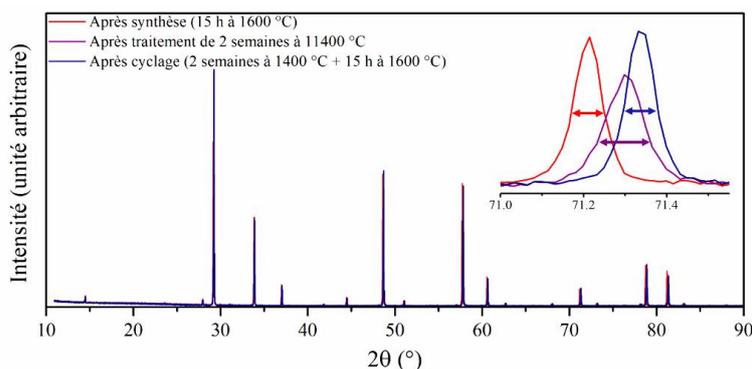
Les observations réalisées dans le paragraphe 3.III montrent qu'il n'est pas possible d'obtenir de composés pyrochlores monophasés (et à plus forte raison de pyrochlores stabilisés par l'entropie) pour l'ensemble des terres rares avec le mélange de cations (TiZrHfGeSn) sur le site B. Pour pouvoir obtenir des pyrochlores à haute entropie pour ces terres rares, nous avons alors envisagé de nouvelles compositions à l'aide de co-substitutions aliovalentes (substitution de deux cations 4+ par un cation 3+ et un cation 5+). Cette étude a été séparée en deux parties : le cas des premières terres rares de la série des lanthanides (RE = La – Eu) traité dans ce paragraphe, et le cas des dernières terres rares de la série des lanthanides (RE = Er et Yb) traité dans le paragraphe suivant.

Dans le cas des premières terres rares de la série des lanthanides, nous avons décidé de substituer le germanium et l'étain par un mélange scandium/niobium. Pour ces nouveaux composés, la présence de titane pourrait permettre d'avoir  $\Delta H > 0$  (pour RE = La – Nd). En effet, pour ces terres rares, les composés  $\text{RE}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ne présentent plus la structure pyrochlore mais une structure de pérovskite en feuillet (présentée à la FIGURE 3.4).

Pour les composés  $\text{RE}_2(\text{TiZrHfScNb})_2\text{O}_7$  avec RE = Pr, Nd, Sm et Eu, les échantillons ont été obtenus sous forme monophasée après synthèse à 1600 °C. L'affinement par la méthode de Rietveld des données de DRX (fourni en ANNEXE 3) permet de confirmer ce résultat. Pour ces affinements, la valeur du paramètre  $x_{\text{O}48f}$  utilisée est celle des composés  $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  [88]. Des

traitements thermiques d'une durée de deux semaines à des température 1200 et 1400 °C ont été effectués sur ces échantillons pour étudier une possible stabilisation par l'entropie. Aucune évolution visible n'a été observée dans le diffractogramme de rayons X pour les composés  $\text{Nd}_2(\text{TiZrHfScNb})_2\text{O}_7$ ,  $\text{Sm}_2(\text{TiZrHfScNb})_2\text{O}_7$  et  $\text{Eu}_2(\text{TiZrHfScNb})_2\text{O}_7$ , ce qui peut signifier que ces composés sont des solutions solides complexes (i.e.  $\Delta H < 0$ ), que la température de transition vers la phase « haute température » peut être inférieure à 1200 °C, ou que la cinétique de séparation de phase est trop lente, ce qui rend l'observation de la séparation de phase difficile.

Dans le cas de  $\text{Pr}_2(\text{TiZrHfScNb})_2\text{O}_7$ , une évolution réversible de la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction en DRX (FIGURE 3.19) a été observée lors du cyclage (i.e. les deux étapes : deux semaines de recuit à 1400 °C puis un recuit de 15 h à 1600 °C). En considérant par exemple le pic à  $2\theta = 71^\circ$ , ce dernier a une largeur à mi-hauteur de  $0.08^\circ$  après synthèse, de  $0.11^\circ$  après le recuit à 1400 °C, puis de nouveau de  $0.08^\circ$  après un nouveau recuit de 15 h à 1600 °C. Cet élargissement réversible des raies de diffraction peut être interprété comme le début d'une séparation de phase, dont la cinétique serait trop lente pour donner lieu à l'observation de deux phases en DRX. Il est alors le signe de l'existence d'une transition réversible et permet de conclure que cet échantillon est stabilisé par l'entropie.

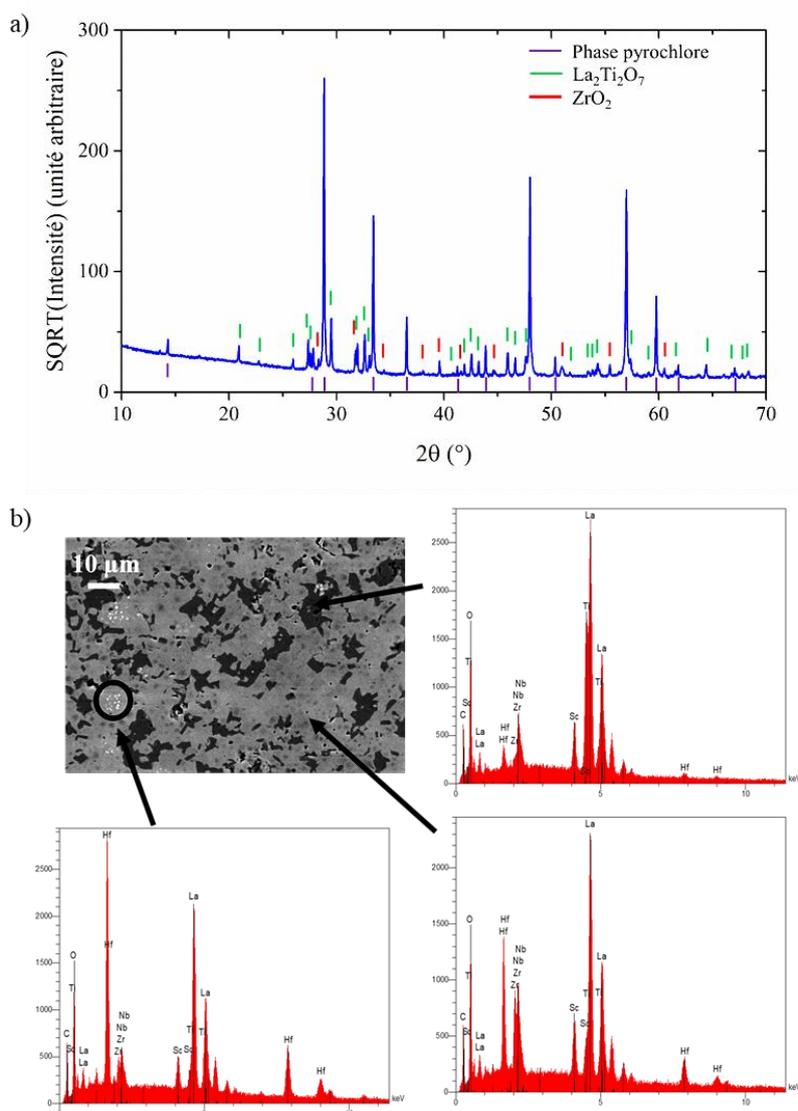


**FIGURE 3.19.** Évolution du diffractogramme de rayons X pour le composé  $\text{Pr}_2(\text{TiZrHfScNb})_2\text{O}_7$  lors des différentes étapes du cyclage.

Il faut noter qu'un décalage des raies de diffraction est observé entre le composé synthétisé initialement et celui obtenu après le cyclage (FIGURE 3.19), et que ce comportement reste pour l'instant inexpliqué. Néanmoins plusieurs hypothèses ont été formulées : tout d'abord, l'absence d'éléments volatils dans la composition permet d'écarter la possibilité d'un changement de composition chimique. Une autre hypothèse est alors basée sur le changement de valence d'un (ou plusieurs) élément(s). Sur le site B, deux cations peuvent présenter différentes valences : le Nb ( $\text{Nb}^{5+} \rightarrow \text{Nb}^{4+}$ ) et le Ti ( $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$ ). Cependant dans les deux cas, un tel changement de valence devrait conduire à l'augmentation du volume de la maille, ce qui est contraire à l'observation faite sur le diffractogramme. Une autre possibilité est que des ions  $\text{Pr}^{3+}$  initialement sur le site A migrent sur le site B, le changement de coordinence (de VIII à VI) entraîne alors une diminution du rayons des ions  $\text{Pr}^{3+}$  ( $r(\text{Pr}^{3+}, \text{VIII}) = 1.126 \text{ \AA}$  alors que  $r(\text{Pr}^{3+}, \text{VI}) = 0.99 \text{ \AA}$ ). Cependant, ce type de défaut d'inversion, souvent rencontré dans le composé parent  $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , s'accompagne d'un changement du degré d'oxydation ( $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Pr}^{4+}$ ), qui renforcerait la diminution du paramètre de maille ( $r(\text{Pr}^{4+}, \text{VI}) = 0.85 \text{ \AA}$ ), mais qui

entraînerait également un changement drastique de la couleur des échantillons. En effet, une très faible quantité d'ions  $\text{Pr}^{4+}$  suffit à changer la couleur du composé  $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  de vert à brun. Dans le cas, de  $\text{Pr}_2(\text{TiZrHfScNb})_2\text{O}_7$ , aucun changement de couleur n'a été observé, indiquant au plus la présence d'une quantité minimale d'ions  $\text{Pr}^{4+}$  dans l'échantillon, et qui ne permettrait donc pas d'expliquer le changement de paramètre de maille observé.

Enfin, dans le cas du composé  $\text{La}_2(\text{TiZrHfScNb})_2\text{O}_7$ , l'analyse des données de DRX et de microscopie a montré l'existence de trois phases dans l'échantillon (FIGURE 3.20) : une phase principale pyrochlore (en gris clair sur l'image MEB) contenant les 5 cations introduits sur le site B, une phase  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (visible en gris foncé sur l'image MEB) et dont l'analyse du spectre EDS montre qu'elle contient également du Sc et du Nb, ainsi qu'une phase isostructurale à  $\text{ZrO}_2$  monoclinique (en blanc sur l'image MEB) essentiellement composée de Hf et de La. Une estimation (à partir de l'affinement Rietveld des données) de la quantité de chacune des phases secondaires est donnée dans la TABLE 3.9.



**FIGURE 3.20.** (a) Diffractogramme de rayons X et (b) analyse par microscopie MEB (avec images BSE et spectres EDS) pour le composé  $\text{La}_2(\text{TiZrHfScNb})_2\text{O}_7$ .

La présence de  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  dans cet échantillon après synthèse à  $1600^\circ\text{C}$  peut signifier que la température de synthèse est insuffisante pour atteindre l'état « haute température » stabilisé par l'entropie, elle ne permet alors pas au terme entropique ( $T\Delta S$ ) de surpasser la pénalité enthalpique principalement due à l'introduction de  $\text{Ti}^{4+}$  dans la structure pyrochlore. Il devrait donc être possible avec une température de synthèse plus élevée, qui n'était pas accessible au cours de cette étude, d'obtenir le composé  $\text{La}_2(\text{TiZrHfScNb})_2\text{O}_7$  sous forme monophasée.

L'ensemble des résultats (observations lors de la synthèse, phases secondaires, paramètres de maille) obtenus dans la partie 3.V sur les composés  $\text{RE}_2(\text{TiZrHfScNb})_2\text{O}_7$  est rassemblé dans la TABLE 3.9.

Terre rare	$r_{\text{RE}}/r_{\text{A}}$	Observations Phases secondaires ?	a (Å)
La	1.70	Phase principale pyrochlore Phases secondaires : $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (~ 5%) + 1 phase fluorine (proche de $\text{ZrO}_2 \sim 3\%$ )	/
Pr	1.65	Pyrochlore monophasé et stabilisé par l'entropie	10.575
Nd	1.62		10.548
Sm	1.58	Composé pyrochlore monophasé, mais non stabilisé par l'entropie	10.466
Eu	1.56		10.437

TABLE 3.9. Résultats des synthèses des composés de la famille  $\text{RE}_2(\text{TiZrHfScNb})_2\text{O}_7$ .

### 3.VI. Substitutions aliovalentes de $\text{Zr}^{4+}/\text{Hf}^{4+}$ par $\text{Al}^{3+}/\text{Nb}^{5+}$ : Composés de la famille $\text{RE}_2(\text{TiGeSnAlNb})_2\text{O}_7$

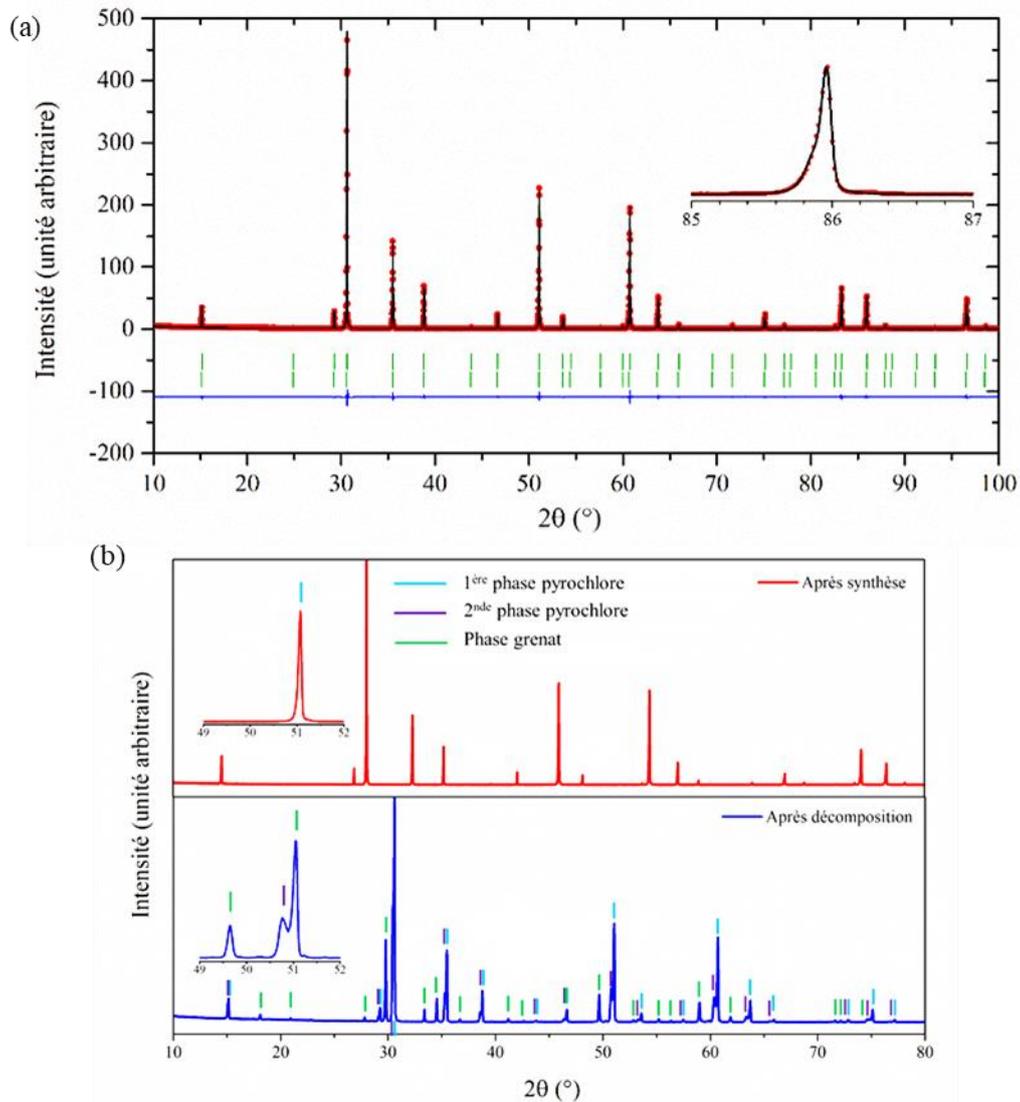
De la même façon que pour les premières terres rares de la série des lanthanides, il n'est pas possible (dans les conditions accessibles au laboratoire) d'obtenir de composés monophasés de la famille  $\text{RE}_2(\text{TiZrHfGeSn})_2\text{O}_7$  pour  $\text{RE} = \text{Er}$  et  $\text{Yb}$ . Nous avons alors également envisagé la possibilité de co-substitution aliovalente pour obtenir des pyrochlores à haute entropie avec ces terres rares. Pour ce faire, nous avons considéré la substitution de  $\text{Zr}^{4+}$  et  $\text{Hf}^{4+}$  par le mélange  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Nb}^{5+}$ . Le mélange de cations alors introduit sur le site B présente le même rayon moyen que le titane, et le critère de stabilité de la structure pyrochlore basée sur le rapport  $r_{\text{A}}/r_{\text{B}}$  y est respecté. Aucune mention de pyrochlores dans lesquels des ions  $\text{Al}^{3+}$  auraient été introduits sur le site B (ni a fortiori de mention de composé de formule générale  $\text{RE}_2\text{AlNbO}_7$ ) n'a été trouvée dans la littérature. De plus, la formation d'un tel composé serait en compétition avec la formation d'une phase grenat  $\text{RE}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  ou une phase pérovskite  $\text{REAlO}_3$ , qui sont deux structures extrêmement stables rencontrées dans le diagramme binaire  $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ , ce qui signifie que l'introduction d'ions  $\text{Al}^{3+}$  dans une structure pyrochlore amène une pénalité enthalpique supplémentaire, à considérer en plus de celle liée au germanium.

Après synthèse à 1600 °C, les deux composés  $\text{Er}_2(\text{TiGeSnAlNb})_2\text{O}_7$  et  $\text{Y}_2(\text{TiGeSnAlNb})_2\text{O}_7$  ont été obtenus sous forme monophasée, cependant une asymétrie importante des pics de diffraction a été observée dans le diffractogramme de rayons X (notamment à grand angle, cf. FIGURE 3.21.a), et il a été nécessaire d'introduire 2 phases pyrochlores dans l'affinement afin de reproduire correctement les données expérimentales. Plusieurs hypothèses ont été formulées pour expliquer cette asymétrie : elle pourrait d'une part être expliquée par la présence de contraintes importantes dans l'échantillon, hypothèse d'autant plus plausible qu'une trempe est réalisée lors de la synthèse. Pour relâcher ces possibles contraintes, un long recuit (50 h à 1000 °C) avec une vitesse de refroidissement faible (50 °C/h) a été réalisé. L'absence de modification en DRX montre que cette hypothèse ne permet pas d'expliquer l'origine de l'asymétrie des raies de diffraction. D'autre part, l'existence d'une variation de la composition (et donc du paramètre de maille) entre le centre et la surface des grains et/ou de l'échantillon pourrait également expliquer cette asymétrie. La comparaison des spectres EDS réalisés à la surface (sur le dessus et le dessous de la pastille) et au centre de l'échantillon n'a mis en évidence aucune variation apparente de la composition.

Pour étudier si ces échantillons sont stabilisés par l'entropie, un recuit d'une semaine à 1400 °C a été réalisé, à la suite duquel une séparation de phase a été mise en évidence. Trois phases peuvent alors être identifiées dans le diffractogramme (FIGURE 3.21.b) : deux phases de structure pyrochlore et une phase de structure grenat. La FIGURE 3.21.c présente la comparaison des images de microscopie électronique (image en mode BSE et cartographie chimique) pour un échantillon après synthèse et après le recuit à 1200 °C. L'absence de contraste sur la cartographie chimique de la terre rare confirme que la séparation de phase se produit uniquement sur le site B. Deux phases peuvent être identifiées à partir des images BSE et des cartographies chimiques : la première (en gris clair sur l'image BSE) contient les cinq cations du site B et correspond à la phase pyrochlore observée en DRX. La seconde contient la terre rare et de l'aluminium, et correspond à la phase grenat observée en DRX. La seconde phase pyrochlore présente dans le diffractogramme n'a pas été clairement retrouvée dans les images BSE. En accord avec son paramètre de maille plus élevé (que la première phase pyrochlore mentionnée juste avant), elle doit être plus riche en cations les plus lourds, et peut correspondre aux petites zones blanches observées dans les images BSE, bien qu'aucune différence n'ait été observée dans les cartographies chimiques.

Pour s'assurer de la réversibilité de la transition, les échantillons ont été à nouveau soumis aux conditions de synthèse. Deux phases sont alors observées dans le diffractogramme de rayons X (FIGURE 3.21.d) : une phase grenat  $\text{RE}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  et une phase pyrochlore avec un paramètre de maille plus élevée que la phase pyrochlore initiale (de 10.11 à 10.20 Å pour RE = Er). Cette augmentation du paramètre de maille peut s'expliquer par le départ des ions  $\text{Al}^{3+}$ , dont le rayon est plus petit que le rayon moyen sur le site B ( $r(\text{Al}^{3+}, \text{VI}) = 0.535 \text{ \AA}$  alors que  $r_{\text{B}} = 0.60 \text{ \AA}$ ). Cet effet peut également être renforcé par une volatilisation partielle de germanium lors du deuxième recuit à 1600 °C, les ions  $\text{Ge}^{4+}$  ayant également un rayon inférieur au rayon moyen du site B ( $r(\text{Ge}^{4+}, \text{VI}) = 0.54 \text{ \AA}$ ). La présence de la phase grenat à la fin du cyclage peut être expliquée par des raisons cinétiques, notamment par une cinétique de formation de la phase pyrochlore à partir de la phase grenat plus lente qu'à partir des oxydes binaires. La phase grenat

peut ainsi demeurer présente dans l'échantillon après traitement à 1600 °C, et ce même si elle n'est pas la phase thermodynamiquement stable.

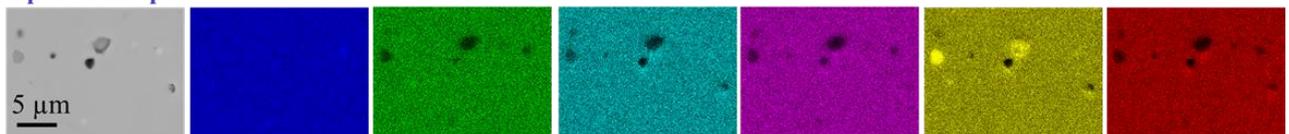


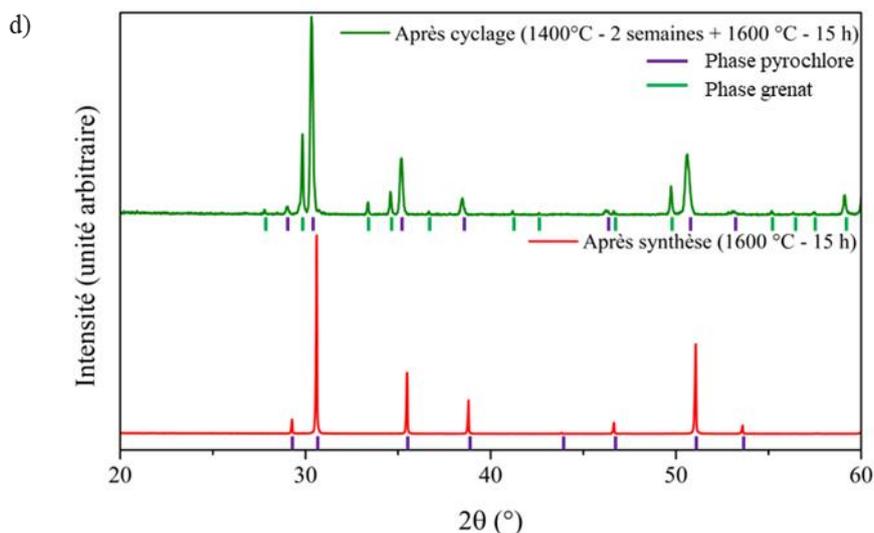
c)

Après synthèse – 15h à 1600°C



Après décomposition – 2 semaines à 1400°C





**FIGURE 3.21.** (a) Affinement (par la méthode LeBail) du diffractogramme de rayons X du composé  $Er_2(TiGeSnAlNb)_2O_7$  ; (b) Diffractogramme et (c) analyse MEB (image BSE et cartographie chimique) au-dessus (en rouge) et en dessous (en bleu) de la température de transition ; (d) diffractogrammes après la séparation de phase et après le cyclage complet.

En complément des deux compositions présentées ci-dessus, un essai a également été réalisé pour préparer le composé  $Yb_2(TiAlNbGeSn)_2O_7$ . Cependant dans ce cas, une phase grenat ( $Yb_3Al_5O_{12}$ ) est observée après la synthèse, et comme observée pour le composé à base d'Er, la formation de cette phase semble être en compétition à basse température avec la phase pyrochlore. La présence de cette phase grenat dans le cas du composé à base d'Yb peut s'expliquer de la façon suivante. La phase grenat peut s'être formée durant la montée en température, puis demeurer lors du palier de température à 1600 °C à cause d'une cinétique lent. Une autre hypothèse serait également que la température de transition vers l'état stabilisé par l'entropie peut être plus élevée dans le cas du composé à l'Yb, et ainsi la température de synthèse n'est pas suffisante pour atteindre la phase stabilisée par l'entropie.

Comme pour les familles précédentes, les résultats principaux (observations, phases secondaires, paramètres de maille) obtenus pour les composés de la famille  $RE_2(TiGeSnAlNb)_2O_7$  sont rassemblés dans la TABLE 3.10 ci-dessous.

Terre rare	$r_{RE}/r_A$	Observations		a (Å)
			Phases secondaires ?	
Y	1.65	Pyrochlore monophasé et stabilisé par l'entropie, mais forte		10.130 -10.138*
Er	1.58	asymétrie observée en DRX		10.107 – 10.120*
Yb	1.56	1 phase pyrochlore + $Yb_3Al_5O_{12}$ (~ 10 %)		/

**TABLE 3.10.** Résultats des synthèses des composés de la famille  $RE_2(TiGeSnAlNb)_2O_7$ .

### 3.VII. Autres substitutions aliovalentes

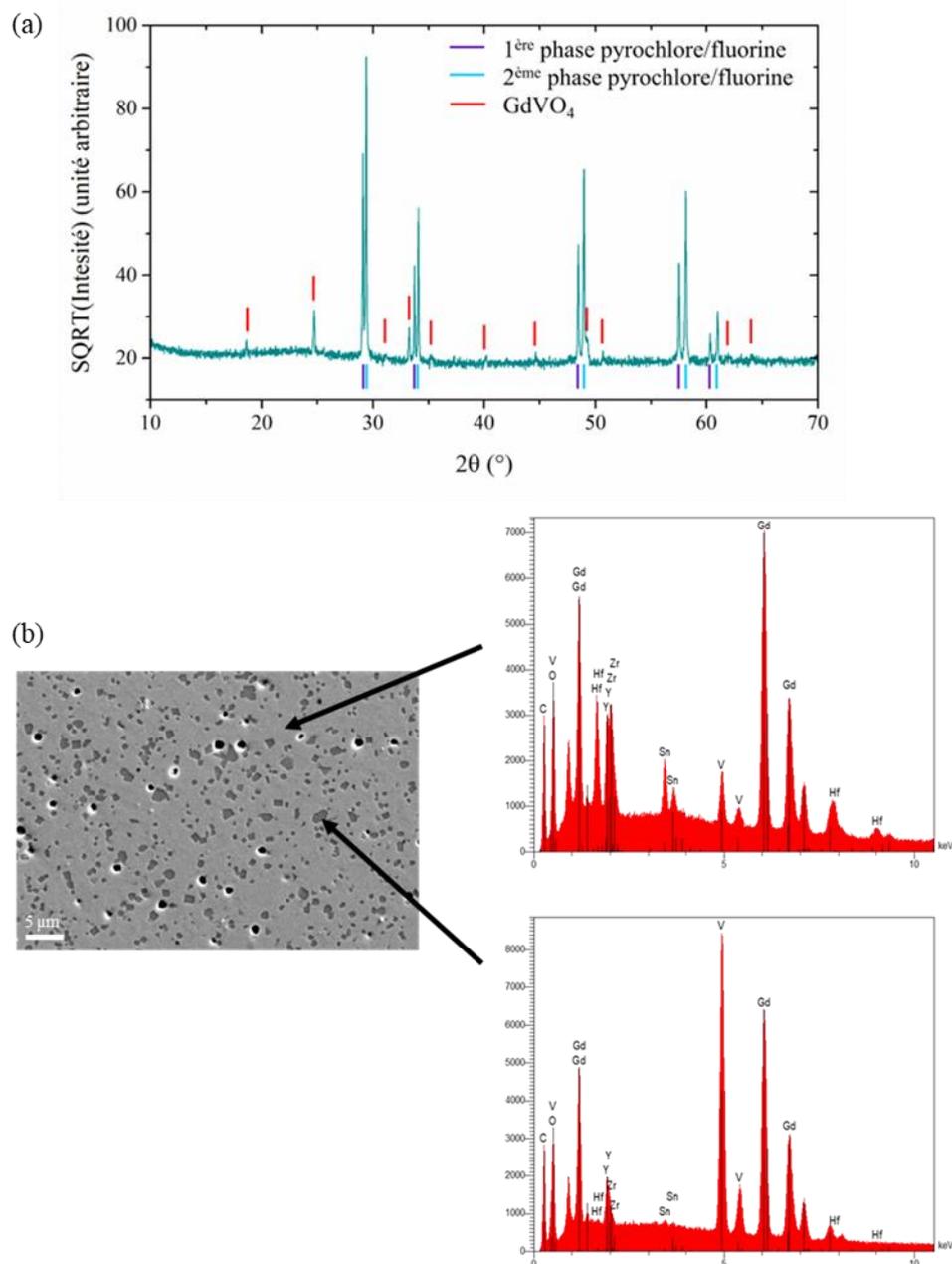
Au cours de ce travail, nous avons également exploré la possibilité de réaliser plusieurs substitutions aliovalentes, en autorisant les cations magnétiques, et en choisissant de se placer au niveau de la limite pyrochlore/fluorine. Davantage de détails sur les compositions étudiées ont été donnés dans le paragraphe 3.II.

Sur le total des 10 compositions, 7 d'entre elles ont été obtenues sous forme monphasée après un recuit de 15 h à 1600 °C :  $\text{Gd}_2(\text{SnHfZrScNb})_2\text{O}_7$ ,  $\text{Gd}_2(\text{SnHfZrSc}_{0.21}\text{Nb}_{0.19})_2\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{Gd}_2(\text{SnHfZrScTa})_2\text{O}_7$ ,  $\text{Gd}_2(\text{SnHfZrTiNb})_2\text{O}_7$ ,  $\text{Gd}_2(\text{SnHfZrTiTa})_2\text{O}_7$ ,  $\text{Gd}_2(\text{SnHfZrNi}_{2/15}\text{Nb}_{4/15})_2\text{O}_7$  et  $\text{Gd}_2(\text{SnHfZrCo}_{2/15}\text{Nb}_{4/15})_2\text{O}_7$ . Les paramètres de maille correspondants sont regroupés dans la TABLE 3.11. Enfin, pour déterminer si ces composés sont stabilisés par l'entropie, des recuits d'une semaine à 1200 et 1400 °C ont été réalisés. Aucune évolution n'a été observée dans les diffractogrammes de rayons X, signifiant que ces composés ne sont pas stabilisés par l'entropie, ou alors que leur température de transition est inférieure à 1200 °C. Cette conclusion est en accord avec le rôle majeur joué par le germanium dans l'obtention du composé stabilisé par l'entropie  $\text{Gd}_2(\text{TiZrHfGeSn})_2\text{O}_7$ . L'absence de germanium dans ces nouvelles compositions peut expliquer une enthalpie de formation négative et l'obtention de solutions solides (par opposition aux composés stabilisés par l'entropie).

#### $\text{Gd}_2(\text{SnHfZrYV})_2\text{O}_7$

Le composé  $\text{Gd}_2(\text{SnHfZrYV})_2\text{O}_7$  présente 3 phases après synthèse (FIGURE 3.22.a) : deux phases de type pyrochlore et/ou fluorine, et une phase  $\text{GdVO}_4$ . Les pics de sur-structure de la structure pyrochlore étant peu visibles dans le diffractogramme de rayons X, il est difficile d'évaluer correctement le degré d'ordre dans ces deux phases. Les images de microscopie MEB ne mettent en évidence que deux phases (FIGURE 3.22), et ne nous ont ainsi pas permis de comprendre pourquoi deux phases pyrochlore/fluorine sont présentes dans l'échantillon. La première phase observée (en gris clair) contient les cinq cations souhaités sur le site B ainsi que le gadolinium, et correspond aux deux phases pyrochlore/fluorine observées en DRX. La deuxième phase (en gris plus foncé) correspond à la phase  $\text{GdVO}_4$ , dont la composition est confirmée par l'analyse du spectre EDS.

Dans ce composé, la formation de la phase pyrochlore  $\text{Gd}_2(\text{SnHfZrYV})_2\text{O}_7$  est donc en compétition avec celle de la phase  $\text{GdVO}_4$ . Un autre problème à l'obtention de ce composé pourrait résider dans le choix initial d'introduire de l'yttrium sur le site B. En effet, le rayon de ce dernier (en coordinence VIII, ie. sur le site A) est proche de celui du gadolinium ( $r(\text{Y}^{3+}, \text{VIII}) = 1.019 \text{ \AA}$  et  $r(\text{Gd}^{3+}, \text{VIII}) = 1.053 \text{ \AA}$ ), il est alors possible que l'yttrium aille préférentiellement sur le site A et substitue en partie le gadolinium. Cette inversion entraîne un excès de charges +5 non compensées sur le site B, qui pourrait alors expliquer l'observation de la phase  $\text{GdVO}_4$ .

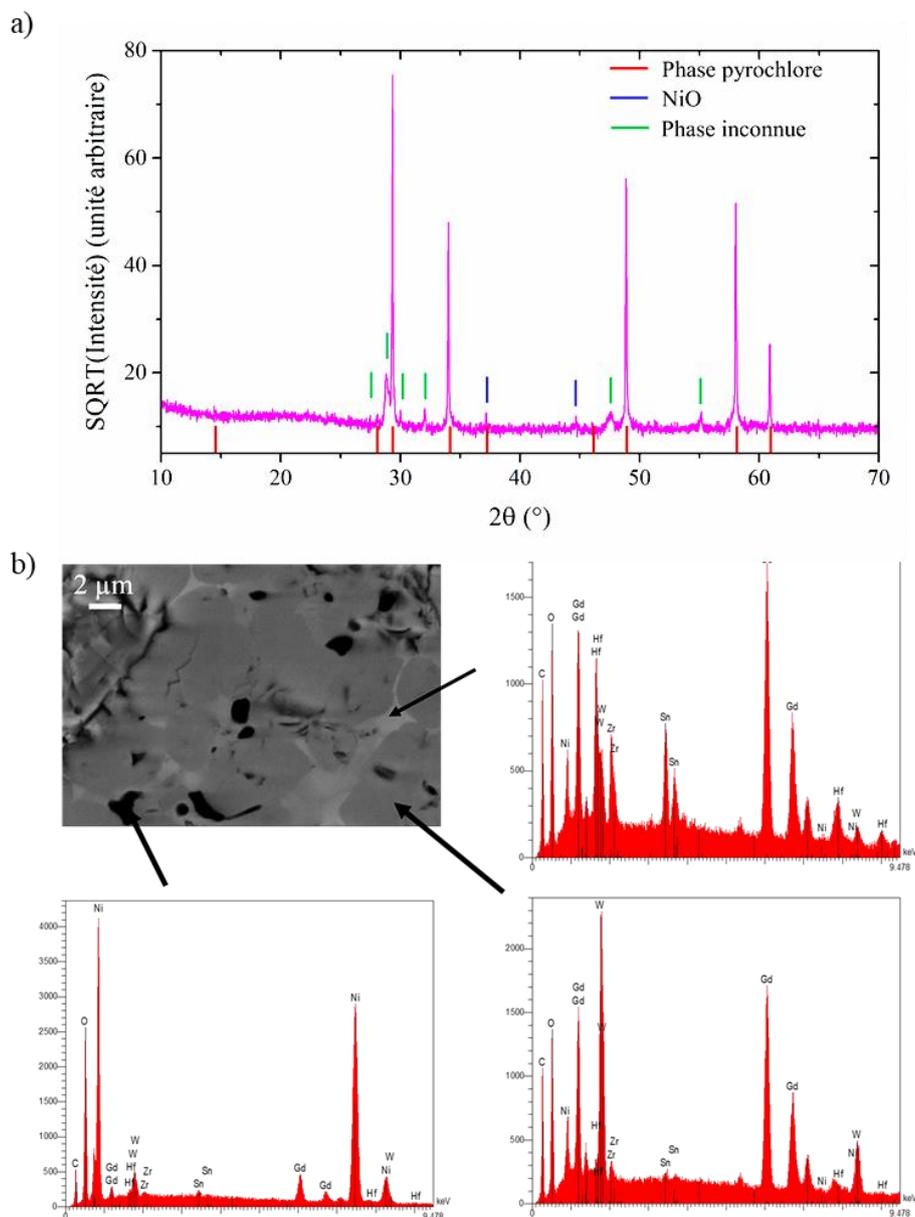


**FIGURE 3.22.** (a) Diffractogramme de rayons X et (b) images (BSE) de microscopie MEB ainsi que les spectres EDS correspondant pour le composé  $Gd_2(SnHfZrYV)_2O_7$ .

### $Gd_2(SnHfZrNiW)_2O_7$

Les analyses par DRX et par microscopie MEB ont montrées l'existence de 3 phases dans le composé  $Gd_2(SnHfZrNiW)_2O_7$  après synthèse à 1600 °C (FIGURE 3.23). D'une part une phase principale pyrochlore (visible en gris moyen sur l'image BSE) contenant du gadolinium et les cations du site B autres que le nickel (ie. Sn, Zr, Hf et W). Les deux autres phases sont NiO (en gris foncé) et une phase contenant uniquement Gd et W (en gris clair), mais dont la nature (stœchiométrie et structure cristallographique) exacte n'a pas pu être déterminée. Aucune information n'ayant été trouvée dans la littérature sur le digramme binaire  $Gd_2O_3-WO_3$ , nous sommes alors appuyés sur celui du système  $La_2O_3-WO_3$  [158,159] pour obtenir une liste

des phases possibles, et étudier leur comptabilité avec la phase secondaire observée en DRX. Cependant aucune de ces phases potentielles n'a permis d'identifier la phase secondaire observée.

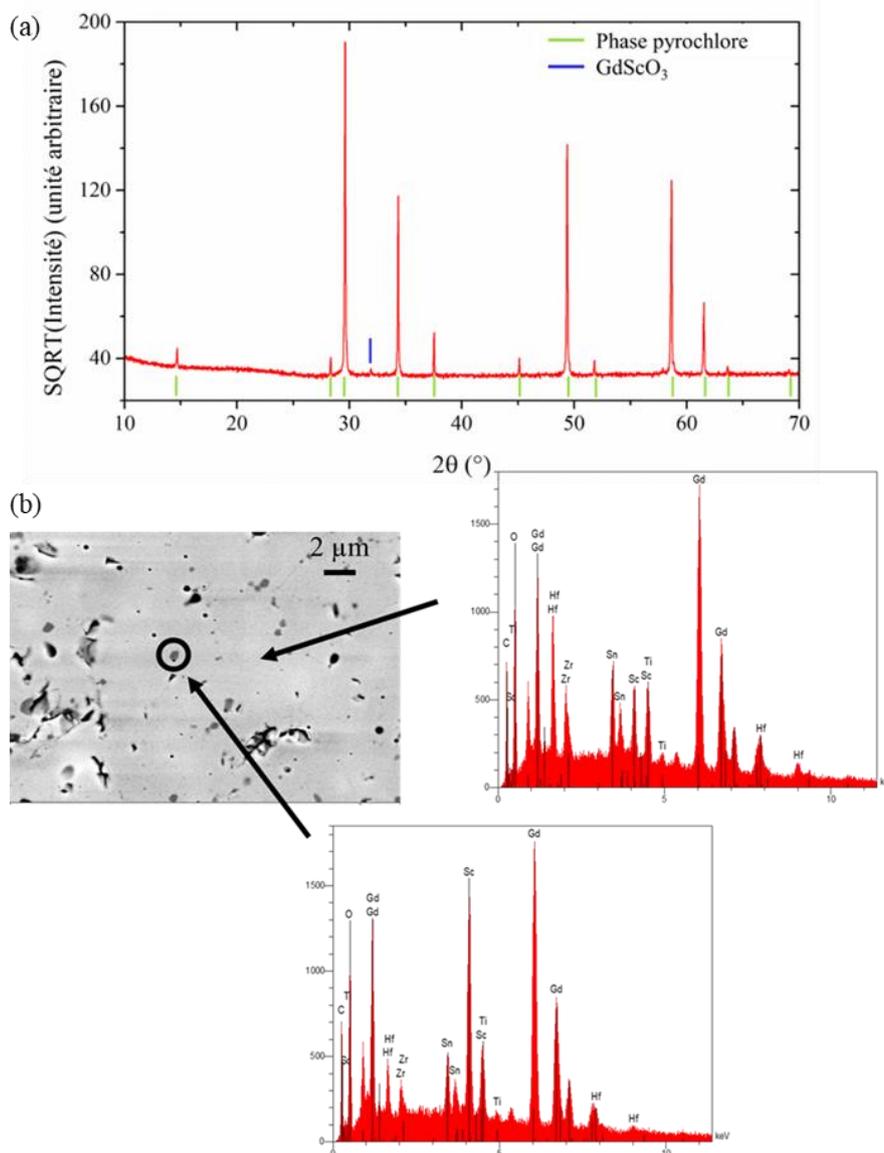


**FIGURE 3.23.** (a) *Diffractogramme de rayons X* et (b) *images (BSE) de microscopie MEB* ainsi que les *spectres EDS* correspondant pour le composé  $\text{Gd}_2(\text{SnHfZrNiW})_2\text{O}_7$ .



La mesure de DRX réalisée sur un échantillon de composition  $\text{Gd}_2(\text{SnHfZrTiSc})_2\text{O}_{7-\delta}$  (synthétisé à 1600 °C) montre qu'il est quasiment monophasé et de structure pyrochlore (FIGURE 3.24.a). Cependant l'observation d'un pic dans le diffractogramme vers  $2\theta = 32^\circ$  indique la présence d'une phase secondaire, et peut être attribué au pic principal de la pérovskite  $\text{GdScO}_3$ . La composition chimique de cette phase secondaire a également été confirmée par

microscopie électronique (FIGURE 3.24.b). Des résultats similaires ont été rapportés dans le composé  $\text{Nd}_2(\text{SnHfZrTiSc})_2\text{O}_{7-\delta}$  [135]. Cependant, la quantité de phase secondaire semble plus faible dans le cas de  $\text{Gd}_2(\text{SnHfZrTiSc})_2\text{O}_{7-\delta}$ , où elle a été estimée (par affinement de Rietveld) autour de 1 %. Ces résultats mettent en évidence la possibilité d'introduire des ions  $\text{Sc}^{3+}$  dans le design de nouvelles compositions de pyrochlore à haute entropie (sans nécessité d'introduire un cation 5+ pour assurer la compensation de charge), et ce avec une limite de solubilité de l'ordre de 20%. Cette stratégie peut alors être intéressante pour l'élaboration de bons conducteurs ioniques, car elle permet d'introduire une quantité importante de lacunes d'oxygène.



**FIGURE 3.24.** (a) Diffractogramme de rayons X et (b) images (BSE) de microscopie MEB ainsi que les spectres EDS correspondant pour le composé  $\text{Gd}_2(\text{SnHfZrTiSc})_2\text{O}_{7-\delta}$ .

Dans certaines compositions obtenues sous forme monophasée et mentionnées au début de cette partie, les degrés d'oxydation ont été choisis a priori pour respecter l'électronéutralité. Cependant, certains éléments présents peuvent présenter différentes valences, comme par

exemple le cobalt ( $\text{Co}^{2+}$  ou  $\text{Co}^{3+}$ ) ou le titane ( $\text{Ti}^{3+}$  ou  $\text{Ti}^{4+}$ ). Une étude a alors été réalisée par spectroscopie de photoélectrons X pour étudier la valence de ces éléments.



Dans le composé  $\text{Gd}_2(\text{SnHfZrCo}_{2/15}\text{Nb}_{4/15})_2\text{O}_7$ , la stœchiométrie entre les ions  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Nb}^{5+}$  a été choisie de sorte à assurer l'électronneutralité du composé, en supposant que ces deux éléments sont présents respectivement aux degrés d'oxydation +2 et +5.

Le spectre XPS du niveau 2p du cobalt (FIGURE 3.25.a) met en évidence quatre pics : le niveau  $2p_{3/2}$  (à une énergie de liaison de 781.4 eV) et son satellite (786.8 eV), ainsi que le niveau  $2p_{1/2}$  (à une énergie de 797.2 eV) et son satellite (803.1 eV). Dans le cas du cobalt, la position du pic principal (ie.  $2p_{3/2}$ ) ne permet pas directement de discriminer entre les degrés d'oxydation +2 et +3. Cependant cette différenciation peut être faite en utilisant soit la séparation entre le pic principal et son satellite, soit la séparation entre les pics  $2p_{3/2}$  et  $2p_{1/2}$ . La séparation entre le pic  $2p_{3/2}$  et son satellite est tabulée à  $\sim 6$  eV pour  $\text{Co}^{2+}$  et à  $\sim 9$  eV pour  $\text{Co}^{3+}$ , celle entre les pics  $2p_{3/2}$  et  $2p_{1/2}$  est tabulée à 15.8 eV pour  $\text{Co}^{2+}$  et à 15.0 eV pour  $\text{Co}^{3+}$  [160]. Dans le composé  $\text{Gd}_2(\text{SnHfZrCo}_{2/15}\text{Nb}_{4/15})_2\text{O}_7$ , les différences entre l'énergie de liaison du pic  $2p_{3/2}$  et de son satellite d'une part, et entre les pics  $2p_{3/2}$  et  $2p_{1/2}$  sont respectivement de 5.4 et de 15.7 eV, permettant de conclure que le degré d'oxydation du Co dans ce composé est +2.

En complément, le degré d'oxydation du niobium a également été vérifié (FIGURE 3.25.b). En effet, ce dernier peut être +5 comme attendu ou bien +4 si les ions  $\text{Nb}^{5+}$  initialement introduits ont été réduits lors du traitement à haute température en  $\text{Nb}^{4+}$ . Le spectre XPS au seuil du niveau 3d du niobium présente 2 pics pouvant être attribués aux niveaux  $3d_{5/2}$  (à 207.3eV) et  $3d_{3/2}$  (à 210.1 eV). Les deux autres pics observés dans cette gamme d'énergie de liaison correspondent au niveau 4d de l'hafnium ( $4d_{3/2}$  et  $4d_{5/2}$ ). Pour déterminer le degré d'oxydation du niobium, la position du pic principal (ie.  $3d_{5/2}$ ) peut directement être utilisée. Ce dernier est attendu à une énergie de liaison de 207.4 eV dans le cas de  $\text{Nb}^{5+}$  et de 206.2 eV dans celui de  $\text{Nb}^{4+}$  [161]. Dans le composé  $\text{Gd}_2(\text{SnHfZrCo}_{2/15}\text{Nb}_{4/15})_2\text{O}_7$ , le pic du niveau  $3d_{5/2}$  du Nb est observé à une énergie de liaison de 207.3 eV, confirmant la présence de Nb au degré d'oxydation +5 dans ce composé.

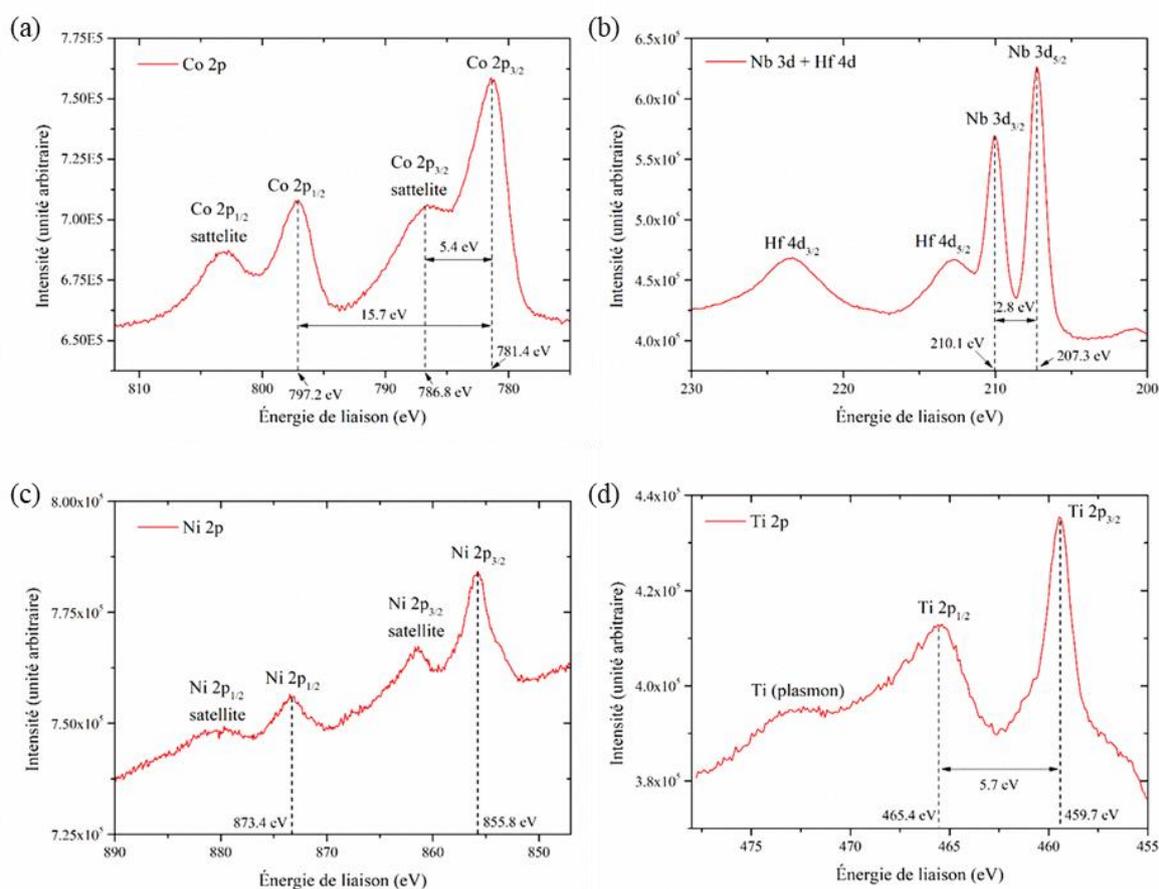


De la même façon que pour le composé précédent, la stœchiométrie dans le composé  $\text{Gd}_2(\text{SnHfZrNi}_{2/15}\text{Nb}_{4/15})_2\text{O}_7$  a été choisie en considérant la présence d'ion  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Nb}^{5+}$ . Le spectre XPS enregistré au niveau 3d du Nb est très proche de celui montré pour le composé  $\text{Gd}_2(\text{SnHfZrCo}_{2/15}\text{Nb}_{4/15})_2\text{O}_7$  (FIGURE 3.25.b), et a donné lieu à la même conclusion : le Nb est présent au degré d'oxydation +5.

Le spectre XPS enregistré au niveau 2p du nickel (FIGURE 3.25.c) présente 4 pics : les niveaux  $2p_{3/2}$  (à 855.8 eV) et  $2p_{1/2}$  (à 873.4 eV) ainsi que leurs satellites. Ce spectre est très proche de celui observé pour le composé  $(\text{MgCoNiCuZn})\text{O}$  [160], dans lequel il a été montré que le Ni était au degré d'oxydation +2. La même conclusion a donc été formulée pour le composé  $\text{Gd}_2(\text{SnHfZrNi}_{2/15}\text{Nb}_{4/15})_2\text{O}_7$ .

$Gd_2(SnHfZrTiTa)_2O_7$ 

Cet échantillon a été étudié pour déterminer le degré d'oxydation du titane dans les deux composés  $Gd_2(SnHfZrTiZ)_2O_7$  (avec  $Z = Nb$  ou  $Ta$ ), dans lesquels l'électronneutralité imposerait la présence de  $Ti^{3+}$ . Ce composé a été préféré à celui contenant du niobium à cause des interférences pouvant avoir lieu entre les niveaux 3p du niobium et 2p du titane dans cette région. Le spectre XPS enregistré au niveau 2p du titane (FIGURE 3.25.d) contient 2 pics, correspondant aux niveaux  $2p_{3/2}$  (à 465.44 eV) et  $2p_{1/2}$  (à 459.7 eV), ainsi qu'un plasmon autour de 473 eV. La séparation entre ces deux pics ainsi que le rapport entre leur aire, correspondent exactement à ce qui est attendu dans le cas de  $Ti^{4+}$  [162], ce qui signifie que le titane est présent au degré d'oxydation +4 dans ce composé, et non +3 comme suggéré précédemment. Un autre mécanisme de compensation de charge doit donc exister pour compenser la charge des ions  $Ta^{5+}$ . Le mécanisme le plus probable correspond à la présence d'oxygène interstitiel (dans le site 8a, qui est vacant dans la structure pyrochlore). Cependant, il serait nécessaire de confirmer cette hypothèse, par exemple par des mesures de diffraction de neutrons.



**FIGURE 3.25.** Spectres XPS au seuil des niveaux (a) 2p du Co dans le  $Gd_2(SnHfZrCo_{2/15}Nb_{4/15})_2O_7$  et (b) 3d du Nb dans le  $Gd_2(SnHfZrCo_{2/15}Nb_{4/15})_2O_7$ , (c) 2p du Ni dans le  $Gd_2(SnHfZrNi_{2/15}Nb_{4/15})_2O_7$  et (d) 2p du Ti dans le  $Gd_2(SnHfZrTiTa)_2O_7$ .

Un résumé des résultats de cette partie (observations, estimation des quantités de phases secondaires et paramètres de maille) est donné dans la TABLE 3.11.

Composition	$r_{RE}/r_A$	Observations Phases secondaires ?	a (Å)
$Gd_2(SnHfZrScNb)_2O_7$	1.50		10.473
$Gd_2(SnHfZrSc_{0.21}Nb_{0.19})_2O_{7-\delta}$	1.50	Composé pyrochlore monophasé	10.471
$Gd_2(SnHfZrScTa)_2O_7$	1.50		10.476
$Gd_2(SnHfZrTiNb)_2O_{7+\delta}$	1.53/1.56	Composé pyrochlore monophasé avec présence de $Ti^{4+}$ (au lieu de $Ti^{3+}$ )	10.424
$Gd_2(SnHfZrTiTa)_2O_{7+\delta}$	1.53/1.56		10.426
$Gd_2(SnHfZrYV)_2O_7$	1.47	2 phases pyrochlore/fluorine (~ 55 et 35%) + $GdVO_4$ (~ 10%)	/
$Gd_2(SnHfZrNiW)_2O_7$	1.54	Phase pyrochlore Phases secondaires : NiO (~ 5%) + 1 phase inconnue (~ 10%)	/
$Gd_2(SnHfZrNi_{2/15}Nb_{4/15})_2O_7$	1.53		10.485
$Gd_2(SnHfZrCo_{2/15}Nb_{4/15})_2O_7$	1.52	Composé pyrochlore monophasé	10.486
$Gd_2(SnHfZrTiSc)_2O_{7-\delta}$	1.52	Phase principale pyrochlore Phase secondaire : $GdScO_3$ (~ 1%)	10.432

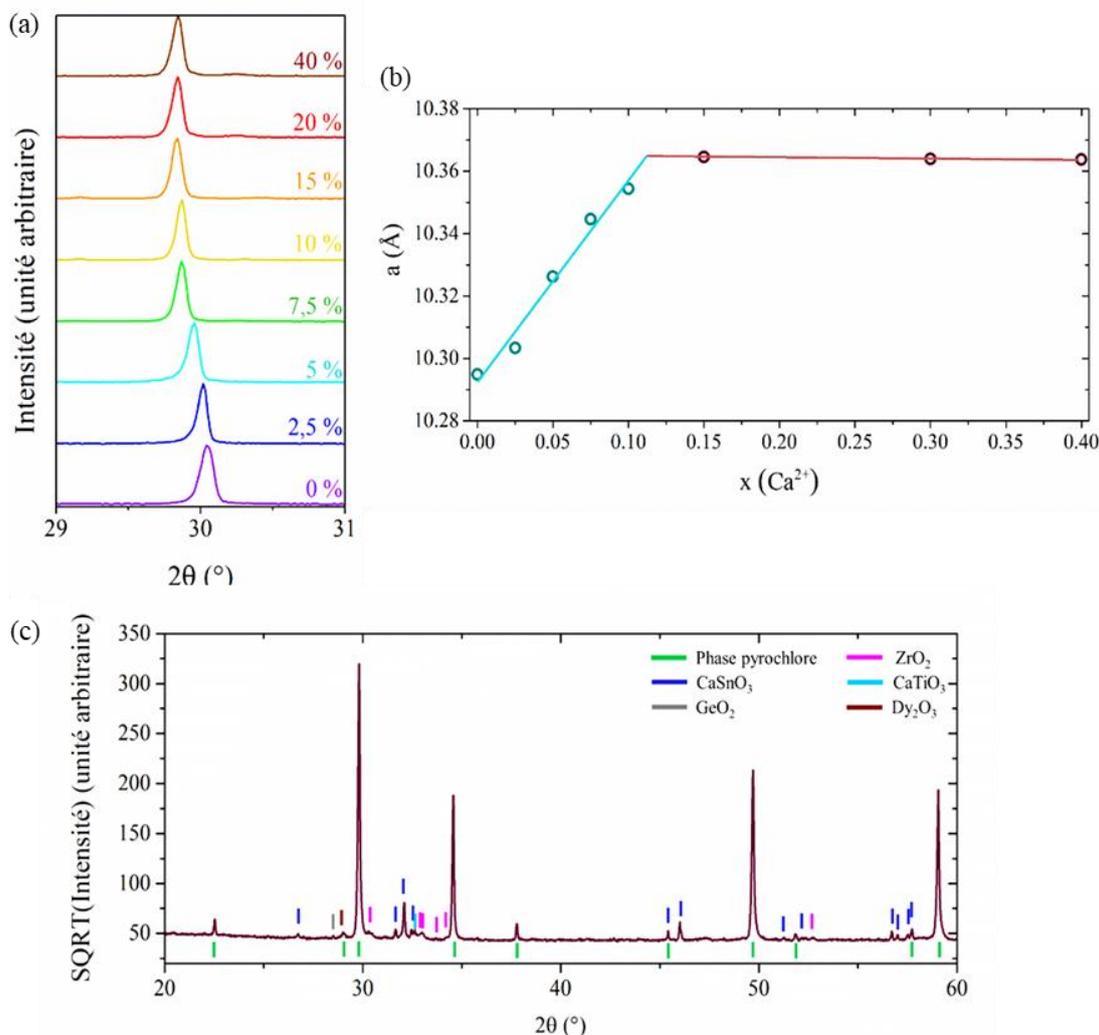
**TABLE 3.11.** Résultats des synthèses des composés  $Gd_2(SnZrHfXZ)_2O_7$ . Pour les composés  $Gd_2(SnZrHfTiZ)_2O_7$  (avec  $Z = Nb$  ou  $Ta$ ), la première valeur de  $r_{RE}/r_B$  est celle attendue en présence de  $Ti^{3+}$ , et la deuxième est calculée avec du  $Ti^{4+}$ .

### 3.VIII. Dopage $Ca^{2+}$ sur le site A : $(Dy_{1-x}Ca_x)_2(TiZrHfGeSn)_2O_{7-\delta}$

Un dernier aspect exploré dans ce système est la possibilité d'effectuer un dopage sur le site de la terre rare. Pour en montrer la faisabilité, nous avons choisi de nous baser sur le composé  $Dy_2(TiZrHfGeSn)_2O_7$  (le premier composé à avoir été obtenu). Les résultats obtenus ici devraient cependant pouvoir être transposés à d'autres composés. Le calcium a été choisi comme dopant à cause de son rayon ionique proche de celui des terres rares ( $r(Ca^{2+}, VIII) = 1.12 \text{ \AA}$  et  $r(Dy^{3+}, VIII) = 1.027 \text{ \AA}$ ). D'autre part, il a été montré sur le composé  $Gd_2Ti_2O_7$ , que ce type de dopage (par rapport à d'autres dopages, tel que par  $Mg^{2+}$  ou  $Sr^{2+}$  sur le site A ou  $Al^{3+}/Ru^{3+}$  sur le site B) apportait la meilleure amélioration de la conductivité ionique [107].

Afin de déterminer la solubilité des ions  $Ca^{2+}$  dans  $Dy_2(TiZrHfGeSn)_2O_7$ , plusieurs échantillons ont été préparés avec différents taux de dopage (compris entre 5 et 40 %). L'étude de ces échantillons par DRX a montré que le calcium peut être introduit avec succès jusqu'à un taux de dopage d'environ 12 % (FIGURE 3.26. a et b). En effet, comme prédit par la loi de Vegard, le paramètre de maille évolue linéairement avec le taux de dopage, dans la région en dessous de la limite de solubilité du calcium. L'augmentation du paramètre de maille avec le taux de dopage est en accord avec la différence entre le rayon ionique du calcium et celui du dysprosium (celui du calcium étant légèrement supérieur à celui du dysprosium). Au-dessus d'un taux de dopage de 12 %, le paramètre de maille demeure constant confirmant que la limite de solubilité a été dépassée et que les ions  $Ca^{2+}$  ne peuvent plus substituer les ions  $Dy^{3+}$  dans la structure.

Dans le même temps, des phases secondaires ( $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{CaSnO}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{GeO}_2$ ) peuvent être observées dans le diffractogramme (FIGURE 3.26.c). La limite de solubilité observée dans le cadre du composé  $\text{Dy}_2(\text{TiZrHfGeSn})_2\text{O}_7$  est du même ordre de grandeur que celle observée dans d'autres pyrochlores [107,163].



**FIGURE 3.26.** Évolution (a) de la position de la raie principale du diffractogramme de rayons X (222) des composés  $(\text{Dy}_{1-x}\text{Ca}_x)_2(\text{TiZrHfGeSn})_2\text{O}_{7-\delta}$  (avec  $x = 0$  à 40 %) et (b) du paramètre de maille en fonction du taux de dopage et (c) diffractogramme de rayons X du composé  $(\text{Dy}_{0.6}\text{Ca}_{0.4})_2(\text{TiZrHfGeSn})_2\text{O}_{7-\delta}$ .

En complément de ces résultats, des mesures de diffraction de neutrons ont été réalisées pour étudier l'évolution du taux d'occupation des atomes d'oxygène avec le dopage, et donc le mécanisme de compensation de charge. Pour ce faire, 3 échantillons avec des taux de dopage différents (0, 5 et 10%) ont été mesurés sur le même instrument (HRPT avec  $\lambda = 1.15 \text{ \AA}$ ) et dans les mêmes conditions. L'affinement structural a tout d'abord été réalisé sur le composé de référence :  $\text{Dy}_2(\text{TiZrHfGeSn})_2\text{O}_7$  (ie. avec  $x = 0$ ), et ce pour déterminer les facteurs d'agitation thermique des différents éléments. Lors de cette étape, les taux d'occupation ont été fixés à 1. Les structures des deux autres composés ( $x = 5$  et 10 %) ont ensuite été affinées, les facteurs d'agitation thermique étant alors fixés aux valeurs déterminées pour le composé de référence.

La TABLE 3.12 donne les résultats obtenus pour les affinements des diffractogrammes de neutrons. Lors de ces affinements, les taux d'occupation des sites 48f et 8b (sites occupés par les oxygène) ont été laissés libres, cependant seule la variation du taux d'occupation du site 48f a apporté une amélioration de l'affinement. Ainsi, les résultats présentés dans la TABLE 3.12 montrent une diminution du taux d'occupation du site 48f lors du dopage avec  $\text{Ca}^{2+}$ .

Taux de dopage	a (Å)	$x_{\text{O}_{48f}}$	Taux d'occupation site $\text{O}_{48f}$	Facteurs de confiance		
				$R_P$	$R_{WP}$	$\chi^2$
0%	10.301	0.335	100 %	19.0	14.5	1.42
5%	10.326	0.336	96 %	19.6	14.8	1.39
10%	10.355	0.336	94 %	21.7	16.0	1.52

**TABLE 3.12.** Résultats des affinements des composés  $(\text{Dy}_{1-x}\text{Ca}_x)_2(\text{TiZrHfGeSn})_2\text{O}_{7-\delta}$ . Les paramètres de maille donnés dans ce tableau ont été préalablement déterminés par affinement des données de DRX.

Cette dernière partie de l'étude du dopage au calcium dans le composé  $\text{Dy}_2(\text{TiZrHfGeSn})_2\text{O}_7$  met donc en évidence un mécanisme de compensation de charge par création de lacunes d'oxygène sur le site 48f, ce qui est en bon accord avec le mécanisme traditionnellement attendu dans les pyrochlores [105,106].

### 3.IX. Conclusion partielle du chapitre

Ce chapitre a été consacré à l'exploration des possibilités de synthétiser de nouvelles compositions de pyrochlores à haute entropie et de pyrochlores stabilisés par l'entropie, dont les compositions chimiques ont été choisies de sorte à conserver le réseau de la terre rare intact et à introduire le désordre sur le site B.

Ainsi, 20 nouvelles compositions de pyrochlores à haute entropie ont pu être synthétisées (par réaction à l'état solide sous air à 1600 °C). Parmi elles, huit nouveaux pyrochlores stabilisés par l'entropie ont été obtenus :  $\text{RE}_2(\text{TiZrHfGeSn})_2\text{O}_7$  (avec  $\text{RE} = \text{Gd-Ho}$  et  $\text{Y}$ ),  $\text{Pr}_2(\text{TiZrHfScNb})_2\text{O}_7$ , et  $\text{RE}_2(\text{TiGeSnAlNb})_2\text{O}_7$  (avec  $\text{RE} = \text{Er}$  et  $\text{Y}$ ). Dans ces composés, la stabilisation entropique a été prouvée par la mise en évidence (à l'aide de caractérisations par diffraction des rayons X et par microscopie électronique à balayage) d'une transition réversible entre un « état haute température » monophasé et un « état basse température » polyphasé.

Nous avons également montré qu'il est possible de réaliser un certain nombre de substitutions isovalentes et aliovalentes dans ces systèmes, permettant ainsi d'introduire des cations ne formant habituellement pas de structure pyrochlore, comme par exemple  $\text{Ni}^{2+}$  ou  $\text{Co}^{2+}$ . Ces dernières ouvrent les possibilités d'optimiser le choix de la composition « sur-mesure » en fonction des propriétés souhaitées.

Enfin, nous avons également étudié la possibilité d'effectuer un dopage sur le site de la terre rare (site A), et ce en utilisant l'exemple du composé  $(Dy_{1-x}Ca_x)_2(TiZrHfGeSn)_7$ . La limite de solubilité a alors été déterminée autour de 10 % (valeur comparable à celle habituellement rencontrée dans les pyrochlores), et nous avons montré grâce à des mesures de diffraction de neutrons que le mécanisme de compensation de charge met en jeu la formation de lacunes d'oxygène sur le site 48f.

En complément des résultats présentés dans ce chapitre, une étude préliminaire des propriétés physiques (magnétiques, électriques, thermiques et optiques) des nouveaux composés obtenus lors de cette étude est proposée en ANNEXE 4.

Le point de départ de cette partie était la préparation de nouveaux pyrochlores avec l'objectif d'étudier l'impact du désordre introduit sur le site B (par 5 cations non magnétiques) sur les propriétés magnétiques du réseau de la terre rare. Trois compositions présentées dans cette partie (le  $Dy_2(TiZrHfGeSn)_2O_7$ , le  $Tb_2(TiZrHfGeSn)_2O_7$  et le  $Nd_2(TiZrHfScNb)_2O_7$ ) sont particulièrement intéressantes pour cette étude, car elles permettent d'étudier l'impact du désordre sur trois comportements magnétiques bien différents, et pour lesquels une grande quantité d'informations et de caractérisations sur les composés parents ( $RE_2Ti_2O_7$ ,  $RE_2Zr_2O_7$  et  $RE_2Sn_2O_7$ ) est disponible. La partie suivante sera ainsi consacrée à l'étude du comportement magnétique de ces trois composés, et à la comparaison avec les composés parents correspondants.



# CHAPITRE 4

## IMPACT DU DÉSORDRE SUR LE COMPORTEMENT MAGNÉTIQUE DE PYROCHLORES DE TERRE RARE

---

4.I. Présentation du comportement magnétique des composés parents.....	97
4.I.1. Interactions magnétiques et modèle de la glace de spin dipolaire .....	97
4.I.2. Pyrochlores à base de Dy ( $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ : Glace de spin dipolaire) .....	99
4.I.2. Pyrochlores à base de Tb ( $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ : Liquide de spin) .....	102
4.I.3. Pyrochlores à base de Nd ( $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ : Fragmentation magnétique) .....	104
4.I.4. Motivation de l'étude .....	106
4.II. Étude du composé $\text{Dy}_2(\text{TiZrHfGeSn})_2\text{O}_7$ .....	108
4.II.1. Étude préliminaire .....	108
4.II.1.a. Caractérisation structurale.....	108
4.II.1.b. Anisotropie magnétique .....	108
4.II.1.c. Mesures d'aimantation.....	110
4.II.2. Étude de la diffusion diffuse magnétique .....	112
4.II.3. Étude de la chaleur spécifique et entropie magnétique.....	115
4.II.4. Étude de la susceptibilité magnétique AC .....	115
4.II.5. Discussion et conclusion.....	117
4.III. Étude du composé $\text{Tb}_2(\text{TiZrHfGeSn})_2\text{O}_7$ .....	121
4.III.1. Étude préliminaire .....	121
4.III.1.a. Caractérisation structurale .....	121
4.III.1.b. Schéma de champ cristallin.....	122
4.III.1.c. Mesures d'aimantation.....	124
4.III.2. Étude de la chaleur spécifique.....	126
4.III.3. Étude de la diffusion diffuse.....	129
4.III.4. Discussion et conclusion .....	131
4.IV. Étude du composé $\text{Nd}_2(\text{TiZrHfScNb})_2\text{O}_7$ .....	132
4.IV.1. Étude préliminaire .....	132
4.IV.1.a. Caractérisation structurale .....	132
4.IV.1.b. Anisotropie magnétique .....	133
4.IV.1.c. Mesures d'aimantation .....	135

---

4.IV.2. Étude de la chaleur spécifique.....	136
4.IV.3. Étude de la susceptibilité magnétique AC.....	137
4.IV.4. Étude par diffusion inélastique des neutrons.....	138
4.IV.5. Discussion et conclusion .....	140
4.V. Conclusion partielle du chapitre .....	140

Ce chapitre est consacré à l'étude du comportement magnétique de trois composés à structure pyrochlore dont la synthèse a été présentée au CHAPITRE 3 : le  $\text{Dy}_2(\text{TiZrHfGeSn})_2\text{O}_7$  (qui sera par la suite noté DyMox), le  $\text{Tb}_2(\text{TiZrHfGeSn})_2\text{O}_7$  (noté TbMox), et le  $\text{Nd}_2(\text{TiZrHfScNb})_2\text{O}_7$  (noté NdMox).

## 4.I. Présentation du comportement magnétique des composés parents

Cette première partie est dédiée à la présentation du comportement magnétique des composés parents pour les trois composés étudiés : le  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , les  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  et  $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ , et le  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ .

### 4.I.1. Interactions magnétiques et modèle de la glace de spin dipolaire

Nous nous intéressons dans ce paragraphe aux interactions magnétiques mises en jeu dans les composés à structure pyrochlore, dans lesquels le site A est occupé par des ions de terre rare (caractérisés par leur moment angulaire total  $\vec{J}_i$ ) et le site B est occupé par des cations non magnétiques. La particularité de ces systèmes est que l'interaction magnétique est composée de deux contributions du même ordre de grandeur : un terme d'échange et un terme dipolaire. L'interaction d'échange est généralement le terme prépondérant dans le comportement magnétique d'un matériau isolant. Cependant, l'interaction d'échange étant directement reliée au recouvrement entre orbitales atomiques (et les orbitales 4f étant proches du noyau), elle est très faible dans les composés étudiés ici. Par exemple, dans le composé  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , l'intégrale d'échange entre premiers voisins est de  $J_{\text{nn}} = -1.2 \text{ K}$  [164]. Il se trouve que l'interaction dipolaire est aussi de l'ordre de quelques Kelvin, soit du même ordre de grandeur que l'interaction d'échange. Il est alors nécessaire de prendre en compte ces deux interactions dans l'écriture de l'Hamiltonien total d'interaction magnétique [165] :

$$\mathcal{H} = -J_{\text{ex}} \sum_{\langle ij \rangle} \vec{J}_i \cdot \vec{J}_j + \mathcal{D} r_{\text{nn}}^3 \sum_{i < j} \left[ \frac{\vec{J}_i \cdot \vec{J}_j}{|\vec{r}_{ij}|^3} - \frac{3(\vec{J}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{J}_j \cdot \vec{r}_{ij})}{|\vec{r}_{ij}|^5} \right] \quad (4.1)$$

où  $J_{\text{ex}}$  est l'intégrale d'échange,  $\mathcal{D}$  est la constante d'interaction dipolaire et les  $\vec{r}_{ij}$  correspondent aux vecteurs reliant les deux sites  $i$  et  $j$ . La constante d'interaction dipolaire peut être calculée selon :

$$\mathcal{D} = \frac{\mu_0 (g_J \mu_B)^2}{4\pi r_{\text{nn}}^3} \quad (4.2)$$

où  $\mu_0$  est la perméabilité du vide,  $\mu_B$  le magnéton de Bohr,  $g_J$  le facteur de Landé et  $r_{\text{nn}}$  est la distance entre plus proches voisins (obtenue à partir de la structure).

Le modèle de la glace de spin dipolaire, proposé par den Hertog *et al.* [165], permet d'expliquer le comportement magnétique de certains pyrochlores de terre rare, pour lesquels les ions  $\text{RE}^{3+}$  possèdent une anisotropie magnétique de type Ising (selon la direction locale  $\vec{z}_i = \langle 111 \rangle$ , soit vers le centre des tétraèdres). On définit alors la projection du spin  $S_i$  selon  $\vec{J}_i = S_i \vec{z}_i$ . De plus, les interactions (d'échange et dipolaire) sont uniquement considérées entre premiers voisins.

La constante d'interaction dipolaire au premier voisin s'exprime comme  $\mathcal{D}_{nn} = \frac{5D}{3}$  et l'intégrale d'échange est réduite à  $J_{nn} = \frac{J_{ex}}{3}$  (à cause de l'anisotropie de type Ising  $\vec{z}_i \cdot \vec{z}_j = -1/3$  pour tout  $i$  et  $j$ ). L'Hamiltonien dans ce modèle s'écrit alors :

$$\mathcal{H} = (J_{nn} + \mathcal{D}_{nn}) \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j \quad (4.3)$$

et donne lieu au diagramme de phase présenté en FIGURE 4.1. Deux types de comportements y sont mis en évidence en fonction de l'interaction d'échange effective ( $J_{eff} = J_{nn} + \mathcal{D}$ ). Un ordre à longue distance appelé « All-in All-out » est observé dans le cas d'une interaction effective antiferromagnétique ( $J_{eff} < 0$ ). Dans cette structure magnétique, représentée à la FIGURE 4.2, les spins composant un tétraèdre sont tous orientés soit vers l'intérieur soit vers l'extérieur du tétraèdre. Un comportement glace de spin (« 2-in 2-out », présenté au CHAPITRE 1) est observé dans le cas d'une interaction effective ferromagnétique ( $J_{eff} > 0$ ), il est caractérisé pour chaque tétraèdre par 2 spins dirigés vers l'intérieur et 2 spins vers l'extérieur du tétraèdre. L'une des configurations possibles est représentée à la FIGURE 4.2.

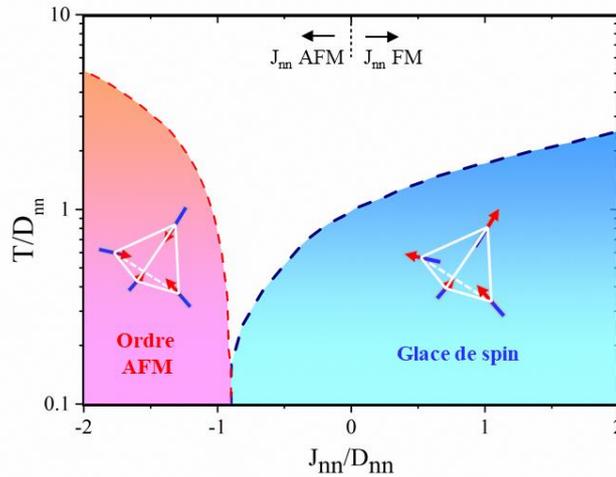


FIGURE 4.1. Diagramme de phase calculé pour des pyrochlores présentant une anisotropie magnétique Ising et ce dans le cadre de la glace de spin dipolaire (d'après [165]).

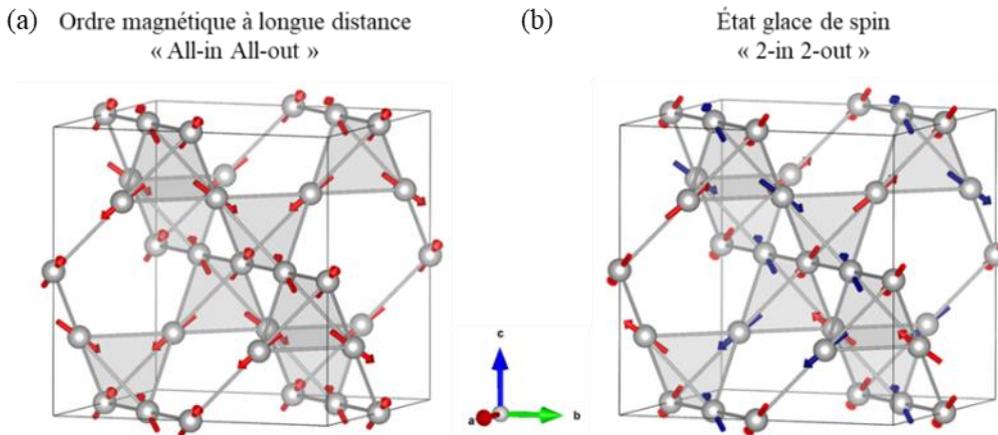
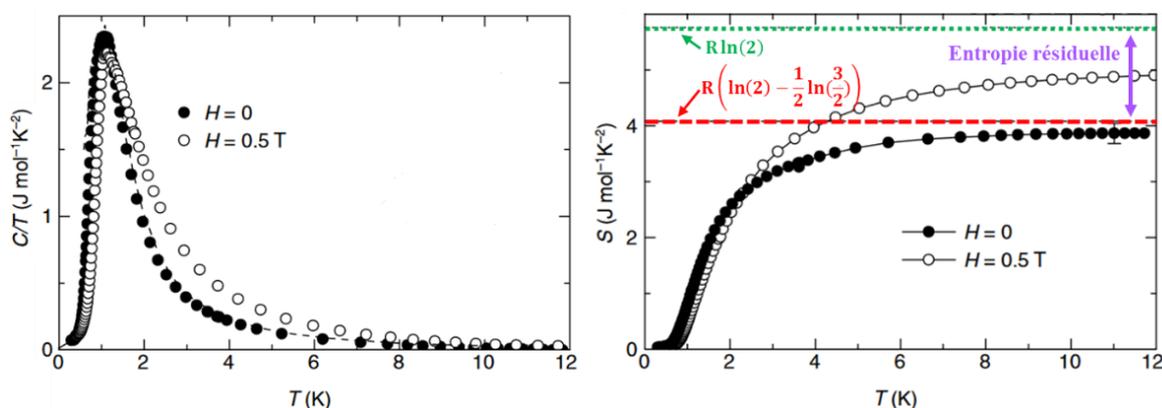


FIGURE 4.2. États fondamentaux attendus dans le cadre du diagramme de phase dans le modèle de la glace de spin dipolaire : (a) ordre magnétique à longue distance de type « All-in All-out » et (b) une des configurations possibles (« 2-in 2-out ») pour la glace de spin.

### 4.1.2. Pyrochlores à base de Dy ( $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ : Glace de spin dipolaire)

L'étude des pyrochlores à base de dysprosium s'est, dans un premier temps, focalisée sur le titanate de dysprosium ( $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ). Dans ce composé, les ions  $\text{Dy}^{3+}$  présentent une forte anisotropie Ising<sup>4</sup> selon la direction  $\langle 111 \rangle$  [166,167], et interagissent selon un couplage effectif ferromagnétique ( $\theta_{\text{CW}} = 1$  K [168]). En accord avec les prédictions du modèle de la glace de spin dipolaire, le composé  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  présente un état fondamental de type « glace de spin ». Ce comportement a historiquement été proposé en 1997 pour le composé  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  par Harris *et al.* [169], avant d'être appliqué au composé  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Deux types de caractérisations permettent de prouver l'existence de ce type d'état fondamental.

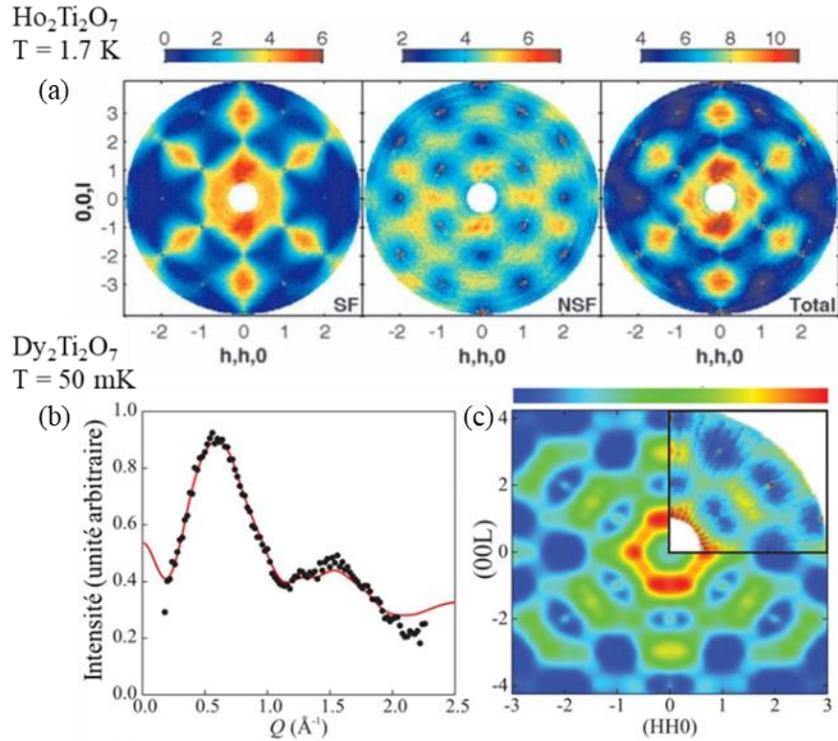
Tout d'abord, les mesures de chaleur spécifique (FIGURE 4.3 [170,171]) permettent de mettre en évidence un pic large à une température d'environ 1.2 K, correspondant au gel du système. De plus, l'entropie relâchée lors de cette « transition » est plus faible que la valeur  $R\ln(2)$  attendue pour un doublet fondamental Ising. L'entropie résiduelle (différence entre la valeur de l'entropie attendue, soit  $R\ln(2)$  et celle observée) est de  $1/2\ln(3/2)$  correspondant à la valeur calculée par Pauling pour l'entropie résiduelle dans la glace d'eau.



**FIGURE 4.3.** Chaleur spécifique (divisée par la température  $C/T$ ) et évolution de l'entropie magnétique en fonction de la température pour le composé  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  mettant en évidence l'entropie résiduelle caractéristique de la glace de spin (d'après [171]).

Ensuite, un signal de diffusion diffuse magnétique caractéristique de ce type de corrélation est observé par diffusion de neutrons (FIGURE 4.4), et peut être correctement reproduit par simulation Monte-Carlo en utilisant le modèle de la glace de spin dipolaire (présenté dans le paragraphe précédent). Ce dernier est principalement caractérisé par une intensité très importante proche de  $\vec{Q} = (0,0,0)$ , signature d'une interaction effective ferromagnétique, ainsi que par la présence de points de pincement [172,173], qui sont la conséquence directe de la configuration « 2-in 2-out » (avec autant de spins entrants que sortants dans chaque tétraèdre [4]). Ces derniers sont visibles sur la FIGURE 4.4. par exemple en  $\vec{Q} = (0,0,2)$ , en  $\vec{Q} = (1,1,1)$  et  $\vec{Q} = (2,2,2)$ .

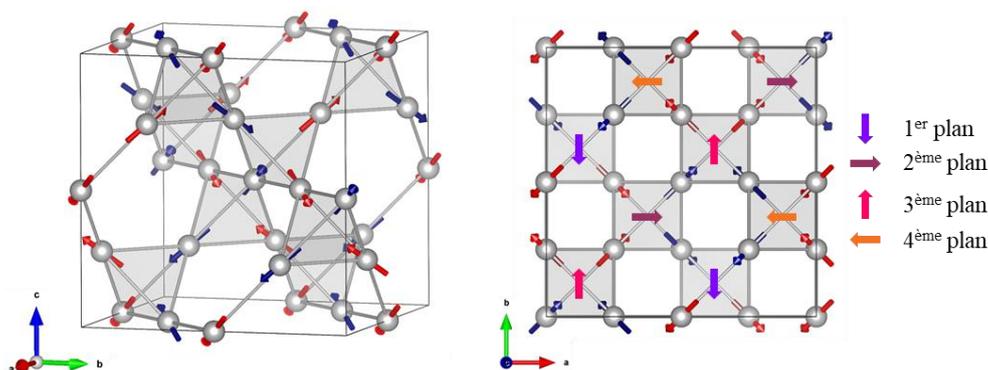
<sup>4</sup> Le doublet fondamental est presque exclusivement constitué du terme  $|J = 15/2, m_J = \pm 15/2\rangle$  [3-4] et est séparé du premier état excité d'environ 21 meV (soit 240 K), ce qui permet de ne considérer que le doublet fondamental lors de l'étude des propriétés magnétiques à basse température.



**FIGURE 4.4.** (a) Mesure de la diffusion magnétique dans les composés (a)  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  par des mesures de diffraction de neutrons polarisés (d'après [173]) et (b et c)  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  par des mesures de diffraction de neutrons non polarisés sur poudre (b) et sur monocristaux (c) et comparé à des simulations Monte Carlo en utilisant le modèle de la glace de spin dipolaire (d'après [174,175]).

De plus, il a été proposé par Melko *et al.* que l'état glace de spin ne soit pas l'état fondamental de ces composés, et que la dégénérescence des différentes configurations soit levée à suffisamment basse température. Le système sélectionne alors l'une des configurations de la glace de spin, conduisant à un ordre à longue distance [176]. Il a ainsi été prédit l'existence (à très basse température) d'un ordre magnétique à longue distance caractérisé par un vecteur de propagation  $\vec{k}_{\text{ord}} = (001)$ . La structure magnétique correspondante est représentée en FIGURE 4.5. Dans cette dernière, l'axe  $\vec{c}$  est choisi comme direction préférentielle, et la structure peut y être divisée (selon l'axe  $\vec{c}$ ) en quatre plans de tétraèdres. Dans chacun de ces plans, les tétraèdres adoptent parmi des six configurations possibles de la glace de spin l'une des quatre configurations possédant un moment total dans l'une des directions perpendiculaires à  $\vec{c}$  (i.e.  $\vec{a}$  ou  $\vec{b}$ ). Pour un plan donné, les moments résultants de chaque tétraèdre sont couplés ferromagnétiquement entre eux et tournés d'un angle de  $90^\circ$  par rapport à ceux des plans au-dessus et en dessous (cf. FIGURE 4.5).

Cependant, cette structure n'a jamais été observée expérimentalement, ce qui peut s'expliquer par une dynamique de retournement des spins très lente à ces températures (de l'ordre de la centaine de mK), le système n'a alors pas le temps suffisant pour explorer l'ensemble des configurations, et est bloqué dans un état glace de spin [176].



**FIGURE 4.5.** Structure magnétique attendue à très basse température pour les composés glace de spin caractérisée par un vecteur de propagation  $\vec{k}_{ord} = (001)$ , avec (à droite) sa projection perpendiculaire à l'axe  $\vec{c}$ . Les flèches correspondent aux moments magnétiques résultant par tétraèdre.

En complément du  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , les deux composés  $\text{Dy}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  [177,178] et  $\text{Dy}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  ont également été étudiés pour évaluer l'impact de la pression chimique sur l'état fondamental du système (la variation du paramètre de maille entraînant une variation des contributions relatives de l'interaction d'échange et dipolaire). Ces composés présentent tous les trois un état fondamental glace de spin. Les paramètres de maille et les températures de gel sont regroupés dans la TABLE 4.1.

Composés	$\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	$\text{Dy}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$	$\text{Dy}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$
<b>a</b> (Å)	10.10 Å	10.40 Å	9.93 Å
<b><math>r_{RE}/r_B</math></b>	1.70	1.49	1.94
<b><math>T_{gel}</math> (K)</b>	1.2 K	1.2 K	0.83 K
<b>Ref</b>	[171]	[177,178]	[178]

**TABLE 4.1.** Paramètres de maille, rapports  $r_{RE}/r_B$  et températures de gel des systèmes  $\text{Dy}_2\text{M}_2\text{O}_7$  (avec  $M = \text{Ti}, \text{Sn}$  et  $\text{Ge}$ ).

Enfin, à travers les composés  $\text{Dy}_2\text{NbScO}_7$  et  $\text{Dy}_2(\text{Sn}_{2-x}\text{Sb}_x)_2\text{O}_{7+x/2}$  ( $x = 0.5$ ), de premiers résultats sont disponibles concernant l'impact du désordre sur le comportement magnétique. Les deux études sur le composé  $\text{Dy}_2\text{NbScO}_7$  [179,180] n'ont pas conduit aux mêmes conclusions : Selon Ke *et al.* [180], ce composé présente un comportement similaire au  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  malgré une entropie résiduelle plus faible qu'attendue pour une glace de spin, expliquée par la présence de défauts dans ce composé. Selon Mauws *et al.* [179], le désordre de charge introduit autour des ions  $\text{Dy}^{3+}$  provoque un changement de l'anisotropie magnétique du Dy qui n'est alors plus Ising mais Heisenberg, ainsi qu'un changement de la nature des corrélations qui sont alors antiferromagnétiques entre premiers voisins. À noter, que la répartition des cations  $\text{Sc}^{3+}$  et  $\text{Nb}^{5+}$  autour de la terre rare n'est pas aléatoire dans ce composé, et que des calculs de fonction de distribution de paires ont montré une mise en ordre (structurale) à courte distance du sous-réseau B (de type « charge-ice », dans lequel on retrouve deux  $\text{Sc}^{3+}$  et deux  $\text{Nb}^{5+}$  par tétraèdre), ce qui pourrait être à l'origine du changement

d'anisotropie des ions  $Dy^{3+}$ . Des mesures de chaleur spécifique réalisées à basse température sur le composé  $Dy_2(Sn_{1.5}Sb_{0.5})_2O_{7+x/2}$  ( $x = 0.5$ ) ont montré l'existence d'une entropie résiduelle, mais cette dernière est plus faible que dans le  $Dy_2Ti_2O_7$  [180]. Il a alors été montré que malgré le désordre, ce composé possède un état fondamental glace de spin, cependant la présence de défauts (dus au désordre entre  $Sn^{4+}$  et  $Sb^{5+}$  et à l'excès d'oxygène dans la structure) entraîne une diminution de l'entropie résiduelle.

#### **4.1.2. Pyrochlores à base de Tb ( $Tb_2Ti_2O_7$ : Liquide de spin)**

De la même façon que pour les pyrochlores à base de Dy, l'étude des composés à base de Tb s'est focalisée sur le titanate de terbium ( $Tb_2Ti_2O_7$ ). Dans ces composés, les ions  $Tb^{3+}$  présentent également une anisotropie Ising selon la direction  $\langle 111 \rangle^5$  [181,182], cependant et à la différence des ions  $Dy^{3+}$ , l'état fondamental n'est séparé du premier état excité que de 1.5 meV (soit 18 K [183]). La faible séparation en énergie entre le doublet fondamental et le premier état excité implique un possible mélange des fonctions d'onde de ces deux doublets, avec notamment comme conséquence une déviation par rapport au caractère Ising (appelée « soft Ising », ie. la direction du moment magnétique peut dévier de la direction  $\langle 111 \rangle$  [184]). En présence de spins avec une anisotropie Ising couplés par des interactions antiferromagnétiques (dans ce composé,  $\theta_{CW} = -19$  K [185]), le modèle de la glace de spin dipolaire prédit un ordre magnétique à longue distance (de type « all-in all-out », cf. FIGURE 4.2) avec une température de transition prédite d'environ 1.8 K [186].

Cependant, aucune mise en ordre n'a été observée expérimentalement jusqu'à des températures de 50 mK [185], c'est-à-dire que bien que les spins soient corrélés, ils restent fluctuants jusqu'à très basse température (comportement paramagnétique coopératif ou liquide de spin), et la nature exacte de l'état fondamental reste peu comprise. Les mesures de diffusion diffuse (FIGURE 4.6) réalisées sur le composé  $Tb_2Ti_2O_7$  permettent de mettre en évidence ces corrélations antiferromagnétiques à courte distance [185]<sup>6</sup>, et le signal observé est plutôt bien reproduit en modélisant les corrélations par des interactions antiferromagnétiques entre premiers voisins (modèle de Gardner-Berlinsky [185]).

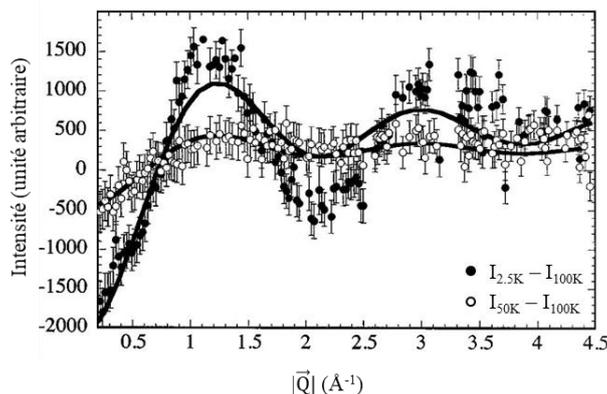
L'une des particularités des ions  $Tb^{3+}$  est que ce sont des ions dits non-Kramers, le doublet fondamental n'est alors pas protégé<sup>7</sup>, et une perturbation extérieure peut en lever la dégénérescence. Une telle levée de dégénérescence du doublet fondamental est par ailleurs observée dans le composé  $Tb_2Ti_2O_7$  [187,188] menant, en principe, à la formation de deux

<sup>5</sup> Le doublet fondamental est principalement constitué du terme  $|J = 6, m_J = \pm 5\rangle$  [181,182], conduisant à un moment magnétique d'environ  $5 \mu_B/Tb$  (contre  $9,7 \mu_B$  pour l'ion libre).

<sup>6</sup> On peut noter une analogie entre le signal de diffusion diffuse et les fonctions de distributions de paires des états de la matière : un composé paramagnétique est analogue à un gaz, et son signal de diffusion diffuse est constant (diffusion purement incohérente), alors qu'au contraire un composé ordonné (ordre à longue distance) est analogue à un solide, et des pics de Bragg (magnétiques) sont observés.

<sup>7</sup> L'une des conséquences du théorème de Kramers est que pour tout système de spin demi-entier (i.e. avec un nombre impair d'électrons), les niveaux d'énergie sont au moins doublement dégénérés. Dans ces ions dits « ions Kramers », les niveaux d'énergie sont des doublets et leur dégénérescence ne peut pas être levée en présence de perturbations extérieures (e.g. désordre, champ magnétique).

singulets avec un écart en énergie de 0.3 meV (soit 3 K). Plusieurs possibilités ont été proposées pour expliquer cette levée de dégénérescence<sup>8</sup> : du désordre, une distorsion de type Jahn-Teller associée à une distorsion tétragonale de la structure [189] (à noter qu'il n'y a pas de consensus sur l'existence d'une distorsion de la structure à basse température [190,191]), ou encore des interactions via le moment quadrupolaire des éléments du doublet [192,193]. Cependant, la levée de dégénérescence du doublet fondamental en deux singulets non-magnétiques, bien qu'observée, est contradictoire avec le comportement magnétique observé dans ce composé (comme par exemple la diffusion diffuse montrée en FIGURE 4.6).



**FIGURE 4.6.** Diffusion diffuse magnétique observée dans le composé  $Tb_2Ti_2O_7$ , obtenue par différence entre les diffractogrammes de neutrons à 2.5 et 50 K avec celui mesuré à 100 K (d'après [185]).

Le titanate de terbium est connu pour être un système extrêmement sensible aux perturbations : par exemple, il a été montré qu'un très faible taux de substitution d'ions  $Tb^{3+}$  sur le site B ( $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$  avec  $x$  de l'ordre de -0.25 % [194]) permet de faire transiter le système de l'état liquide de spin vers un état ordonné à longue distance [194,195]. L'application d'une perturbation extérieure, telle qu'un champ magnétique ou de la pression (physique), permet également d'observer un état ordonné (avec des températures de mise en ordre de l'ordre de 1 à 3 K [196,197]). De plus, la pression chimique (étudiée à travers le composé  $Tb_2Sn_2O_7$ ) impacte grandement le comportement magnétique : bien que le  $Tb_2Sn_2O_7$  présente des corrélations antiferromagnétiques à haute température, une transition ferromagnétique vers un état « glace de spin ordonné » [198] est observée à une température de 0.9 K

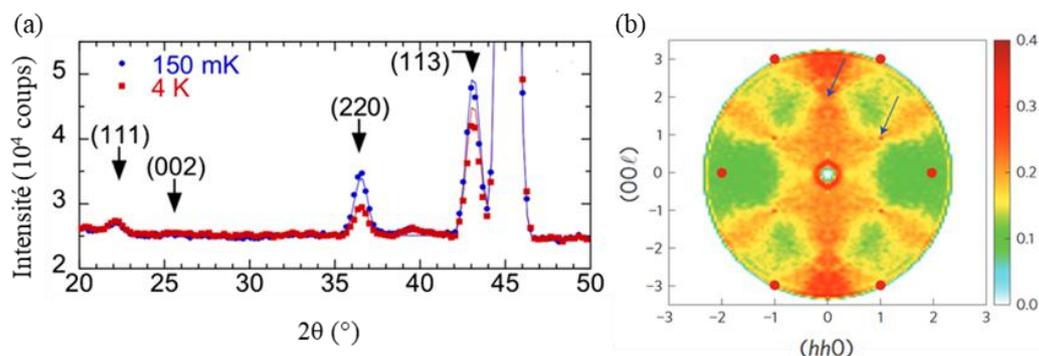
A contrario, les composés  $Tb_2Hf_2O_7$  (sous-réseau cations ordonné comme dans la structure pyrochlore pour  $Tb^{3+}$  et  $Hf^{4+}$ , mais sous réseau anionique désordonné comme dans la structure fluorine [140]) et  $Tb_2ScNbO_7$  (désordre de charges [199]) présentent des corrélations magnétiques similaires au composé  $Tb_2Ti_2O_7$ , bien que dans les deux cas une transition vers un état verre de spin soit observée à basse température [140,199]. Ces résultats sont surprenants considérant l'apparente sensibilité du  $Tb_2Ti_2O_7$ , et laissent penser que l'état fondamental du  $Tb_2Ti_2O_7$  est plus résistant au désordre que suggéré par les premières études.

<sup>8</sup> L'existence d'un champ moléculaire (interagissant via la composante dipolaire du moment magnétique), quel que soit son origine, pourrait permettre d'expliquer la levée de dégénérescence du doublet fondamental, mais ce mode ne serait pas visible lors des mesures de diffusion inélastique des neutrons. Pour ce que soit le cas, il faut nécessairement un opérateur (quadrupolaire) qui couple les moments  $J^X$  et  $J^Z$ .

### 4.I.3. Pyrochlores à base de Nd ( $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ : Fragmentation magnétique)

À la différence des pyrochlores à base de terbium et de dysprosium, le titanate de néodyme ne possède pas la structure pyrochlore (cf. CHAPITRE 3), et le composé parent étudiés pour cette famille est le zirconate de néodyme ( $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ). Dans ce dernier, les ions  $\text{Nd}^{3+}$  possèdent une forte anisotropie Ising<sup>9</sup> [200,201], cependant le doublet fondamental présente des propriétés particulières (« doublet dipolaire-octupolaire » [202]).

Les premières mesures de diffusion neutronique ont mis en évidence une originalité de ce composé, qui semblait présenter à la fois un ordre à longue distance de type « All-in All-out » (caractérisé par un vecteur de propagation  $\vec{k} = \vec{0}$ ) avec une température de Néel de 300 mK [200,201] et une diffusion diffuse typique des glaces de spin visible en dessous de 600 mK [203] (cf. FIGURE 4.7). L'observation simultanée de ces deux propriétés au sein du même composé a été expliquée à partir de la fragmentation du moment magnétique des ions  $\text{Nd}^{3+}$  [204] : la moitié du moment est alors impliquée dans l'ordre « All-in All-out » et l'autre moitié dans la phase glace de spin.

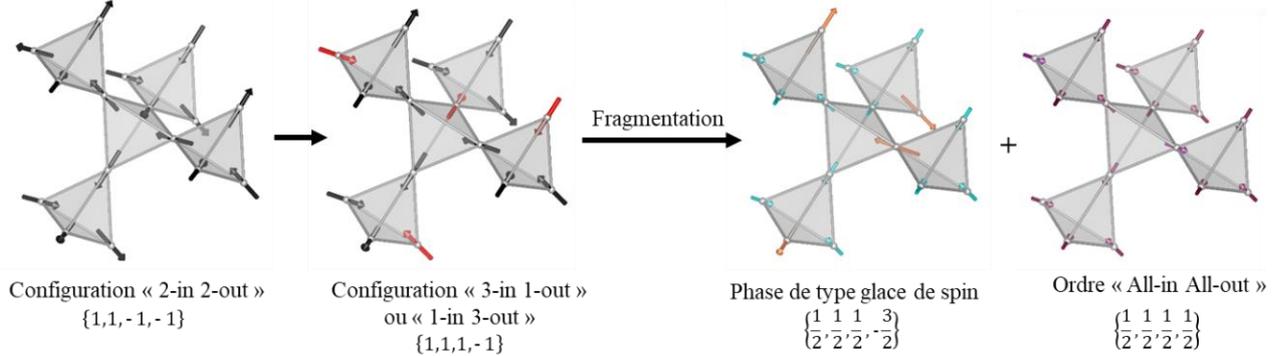


**FIGURE 4.7.** (a) Diffractogramme de neutrons sur poudre (à 150 mK et à 4 K) mettant en évidence l'ordre « All-in All-out » (d'après [201]) et (b) résultat d'une mesure de diffusion inélastique de neutrons (à 60 mK) pour une gamme en énergie de  $45 \mu\text{eV} < E < 55 \mu\text{eV}$ . Les points rouges correspondent aux pics de Bragg (contribution nucléaire + magnétique) et les flèches bleues aux points de pincement (d'après [203]).

Puis, l'interprétation des mesures a évolué, en réalisant que la diffusion diffuse de type glace de spin observée n'était pas élastique mais dynamique (c'est-à-dire que ce signal est tel que  $\hbar\omega \neq 0$  dans les mesures de diffusion inélastique des neutrons). Autrement dit, l'état fondamental est bien un état purement « All-in All-out », et les corrélations de type glace de spin font partie des états excités. La fragmentation a ainsi lieu à partir d'un état excité pour lequel tous les tétraèdres sont dans une configuration « 3-in 1-out » ou « 1-in 3-out » (état appelé un cristal de monopôle), noté  $\{1,1,1,-1\}$  (une valeur positive correspond à un spin pointant vers l'intérieur du tétraèdre et une valeur négative à un spin pointant vers l'extérieur).

<sup>9</sup> Le doublet fondamental est principalement constitué du terme  $|J = 9/2, m_J = \pm 9/2\rangle$  [200,201], cependant la fonction d'onde de ce doublet présente également une contribution significative du terme  $|J = 9/2, m_J = \pm 3/2\rangle$ , le moment magnétique observé est alors abaissé à  $2.3 \mu_B$  (contre  $3.6 \mu_B$  attendu dans l'ion libre). De plus, le doublet fondamental est séparé du premier état excité d'environ 24 meV (soit 278 K), ce qui permet (comme pour le  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ) de ne considérer que le doublet fondamental lors de l'étude des propriétés magnétiques à basse température.

Cette configuration peut alors se diviser en 2 contributions : un ordre « All-in All-out » s'écrivant  $\{1/2, 1/2, 1/2, 1/2\}$  et une phase de « type glace de spin » s'écrivant  $\{1/2, 1/2, 1/2, -3/2\}$ . La construction de l'état fragmenté est décrite en FIGURE 4.8. Il s'agit ainsi d'une fragmentation des excitations ou fragmentation dynamique.



**FIGURE 4.8.** Schéma de la fragmentation magnétique dans  $Nd_2Zr_2O$ . Les spins retournés lors de la formation du cristal de monopôles à partir de la configuration « 2-in 2-out » sont représentés en rouge.

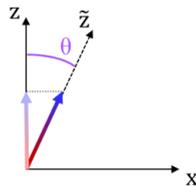
La fragmentation dynamique de l'état excité peut être mise en évidence lors de mesures de diffusion inélastique de neutrons par un mode plat (autour de  $60 \mu\text{eV}$ ) dont le facteur de structure est celui d'une glace de spin, ainsi que par des modes dispersifs [203]. L'approche théorique ayant permise cette nouvelle interprétation repose sur l'Hamiltonien suivant :

$$\mathcal{H} = \sum_{\langle ij \rangle} J_Z \vec{S}_i^Z \cdot \vec{S}_j^Z + J_X \vec{S}_i^X \cdot \vec{S}_j^X + J_Y \vec{S}_i^Y \cdot \vec{S}_j^Y + J_{XZ} (\vec{S}_i^X \cdot \vec{S}_j^Z + \vec{S}_i^Z \cdot \vec{S}_j^X) \quad (4.4)$$

qui est valable pour un spin fictif  $\vec{S}_i$  dont la composante  $S^Z$  est dipolaire et les composantes  $S^X$  et  $S^Y$  sont de nature octupolaire.  $J_Z$  traduit les interactions entre moments magnétiques,  $J_X$  et  $J_Y$  entre composantes octupolaires et  $J_{XZ}$  entre la composante octupolaire « x » et le moment magnétique. Cet Hamiltonien peut être alors simplifié en utilisant une base tournée dans le plan (xz) comme :

$$\mathcal{H} = \sum_{\langle ij \rangle} \tilde{J}_Z \vec{S}_i^{\tilde{Z}} \cdot \vec{S}_j^{\tilde{Z}} + \tilde{J}_X \vec{S}_i^{\tilde{X}} \cdot \vec{S}_j^{\tilde{X}} + \tilde{J}_Y \vec{S}_i^{\tilde{Y}} \cdot \vec{S}_j^{\tilde{Y}} \quad (4.5)$$

La base naturelle est alors un repère tourné, comme montré dans la FIGURE 4.9.



**FIGURE 4.9.** Rotation du repère à cause du caractère « dipolaire-octupolaire » du doublet fondamental : le moment magnétique est dirigé selon l'axe  $\tilde{z}$ . Le moment magnétique mesuré est alors la projection selon l'axe  $z$ .

De plus, il s'avère nécessaire de considérer à la fois la constante d'échange selon  $\tilde{z}$  ( $\tilde{J}_{\tilde{z}}$ ) et celle selon  $\tilde{x}$  ( $\tilde{J}_{\tilde{x}}$ ) [205]. Il a alors été montré [203,205] que le paramètre  $\tilde{J}_{\tilde{z}}$  est négatif, et est responsable de l'apparition de la phase ordonnée « All-in All-out », observée avec un moment magnétique de  $0.8\mu_B$  (plus faible que la moitié du moment à cause de la rotation de la base).

Comme pour les pyrochlores à base de Dy et de Tb, quelques études ont déjà été effectuées pour évaluer l'impact de la pression chimique et du désordre sur le comportement magnétique du  $Nd_2Zr_2O_7$ . Les résultats correspondants sont rassemblés dans la TABLE 4.2.

L'influence du cation introduit sur le site B a été étudiée à travers les composés  $Nd_2Sn_2O_7$  [206] et  $Nd_2Hf_2O_7$  [207], ces deux composés présentent un ordre « All-in All-out » à basse température. L'impact du désordre a tout d'abord été étudié avec le composé  $Nd_2(Zr_{1-x}Ti_x)_2O_7$  (avec  $x = 2.4\%$ ), pour lequel il a été observé qu'un faible taux de substitution sur le site B ne modifie pas le comportement magnétique [208]. Deux composés présentant un désordre de charge,  $Nd_2ScNbO_7$  (à noter l'existence d'un ordre structural à courte distance dans ce composé [209,210]) et  $Nd_2GaSbO_7$  [211], ont également été étudiés. Ils possèdent tous les deux un ordre à longue distance de type « All-in All-out », qui semble exister dans tous les pyrochlores à base de Nd, même en présence de désordre. Parmi les études citées ci-dessus, quelques-unes se sont intéressées à la fragmentation dynamique de l'état excité, on peut mentionner notamment le composé  $Nd_2ScNbO_7$ , qui présenterait les deux contributions caractéristiques, suggérant que le phénomène de fragmentation résiste au désordre de charge [209]. Cependant, il faut noter ici que la mise en évidence de la fragmentation est difficile, et qu'elle nécessite d'être menée sur des monocristaux (ce qui n'est pas le cas des études réalisées sur les composés ci-dessus) afin de permettre de résoudre correctement le mode plat et les modes dispersifs, et ainsi être pleinement concluante.

Composés	a (Å)	$r_A/r_B$	$\mu_{A A_0}$ ( $\mu_B$ )	Fragmentation ?	Référence
$Nd_2Zr_2O_7$	10.69	1.54	0.8	Oui	[201,203]
$Nd_2(Zr_{1-x}Ti_x)_2O_7$ (x = 2.4 %)	10.67	1.55	1.2	Oui	[208]
$Nd_2Sn_2O_7$	10.56	1.61	1.7	Oui	[206]
$Nd_2Hf_2O_7$	10.77	1.56	0.6	Non étudié	[207]
$Nd_2ScNbO_7$	10.53	1.60	2.2	Non étudié	[209]
$Nd_2GaSbO_7$	10.34	1.82	1.6	Non	[211]

TABLE 4.2. Paramètres de maille, rapports  $r_{RE}/r_B$ , et moments magnétiques impliqués dans l'ordre "All-in All-out" des systèmes  $Nd_2M_2O_7$  (avec  $M = Zr, Zr_{1-x}Ti_x, Sn, Hf, (ScNb)$  et  $(GaSb)$ ).

#### 4.1.4. Motivation de l'étude

Les premières études sur l'impact du désordre sur les propriétés magnétiques des pyrochlores à base de terres rares ont mis en évidence une très grande sensibilité de ces derniers, avec notamment les exemples des composés  $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$  [194] et  $Er_2(Ti_{1-x}Sn_x)_2O_7$  [212],

dont le comportement magnétique est complètement modifié même pour de très faibles taux de substitution.

A contrario, certains systèmes montrent une robustesse au désordre assez inattendue, comme le composé  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , pour lequel le comportement magnétique est assez particulier (et résultant de la compétition entre les constantes d'interaction  $\tilde{J}_Z$  et  $\tilde{J}_X$ ) et où une grande sensibilité était attendue. De manière surprenante, l'étude des composés  $\text{Nd}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)_2\text{O}_7$  a montré un comportement semblable au  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , et donc un faible impact du désordre sur les propriétés magnétiques [208]. Cependant, cette étude s'est limitée à de faibles taux de substitution, ces derniers étant eux-mêmes limités par la solubilité des ions  $\text{Ti}^{4+}$  dans  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  [213].

Les composés à haute entropie étudiés ici ( $\text{Dy}_2(\text{TiZrHfGeSn})_2\text{O}_7$ ,  $\text{Tb}_2(\text{TiZrHfGeSn})_2\text{O}_7$  et  $\text{Nd}_2(\text{TiZrHfScNb})_2\text{O}_7$ ), dans lesquels la présence d'un désordre important est indéniable sur le site B tout en conservant le réseau magnétique de la terre rare intact, fournissent l'opportunité d'aller bien plus loin par rapport aux travaux présentés ci-dessus, dans lesquelles l'étude s'est arrêtée à de faibles taux de substitution. Ils apparaissent ainsi comme une parfaite occasion de pouvoir sonder la robustesse vis-à-vis du désordre de trois états fondamentaux :

- L'état glace de spin du composé  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , qui apparaît a priori comme très résistant au désordre. En effet, cet état est attendu pour tout système présentant les 3 conditions suivantes : un réseau pyrochlore, une anisotropie Ising selon la direction  $\langle 111 \rangle$  et des interactions ferromagnétiques. Le composé  $\text{Dy}_2(\text{TiZrHfGeSn})_2\text{O}_7$ , permet ainsi de tester la robustesse de cet état, en l'absence de désordre de charge, qui semble être à l'origine du changement d'anisotropie magnétique dans le composé  $\text{Dy}_2\text{ScNbO}_7$  [179].
- Les états fondamentaux des composés  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (liquide de spin) et  $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  (ordre magnétique de type « glace de spin ordonné »), qui eux semblent très sensibles au désordre. En complément de l'exemple de  $\text{Tb}_{2+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{7+y}$ , on peut également citer l'exemple des composés  $\text{Tb}_2(\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x)_2\text{O}_7$ , dans lesquels l'ordre à longue distance disparaît au profit d'un comportement verre de spin pour des taux de substitution relativement faibles ( $x = 5\%$  [214]). Au contraire, les résultats sur les composés  $\text{Tb}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  et  $\text{Tb}_2\text{ScNbO}_7$  suggèrent une robustesse vis-à-vis du désordre des corrélations magnétiques responsables de l'état liquide de spin de  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Le composé  $\text{Tb}_2(\text{TiZrHfGeSn})_2\text{O}_7$  permettra de vérifier cette surprenante résistance au désordre.
- L'ordre « All-in All-out » et la fragmentation dynamique du composé  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , qui semblait a priori très sensible au désordre, mais pour lequel de faibles taux de substitution sur le site B n'ont pas eu d'impact sur le comportement magnétique [215]. Plusieurs questions intéressantes se posent sur ce composé : est-ce que la fragmentation magnétique, pour laquelle la résistance au désordre dans les composés  $\text{Nd}_2\text{ScNbO}_7$  et  $\text{Nd}_2\text{GaSbO}_7$  n'a pas donné de consensus général [209-211], a lieu dans le composé à haute entropie ? Est-ce que l'ordre à longue distance « All-in All-out » (présent dans tous les pyrochlores à base de Nd) est conservé dans les pyrochlores à haute entropie malgré le désordre chimique ?

## 4.II. Étude du composé $\text{Dy}_2(\text{TiZrHfGeSn})_2\text{O}_7$

### 4.II.1. Étude préliminaire

#### 4.II.1.a. Caractérisation structurale

Les diffractogrammes de rayons X (réalisés au laboratoire) et de neutrons (mesurés sur HRPT, SINQ) sur poudre, présentés en ANNEXE 3, permettent de confirmer que le composé  $\text{Dy}_2(\text{TiZrHfGeSn})_2\text{O}_7$  (noté par la suite DyMox) possède bien une structure pyrochlore avec un paramètre de maille 10.301 Å. Le bon contraste en diffraction de neutrons entre la longueur de diffusion cohérente du dysprosium et celle des autres cations introduits sur le site B (les différentes valeurs sont rassemblées dans la TABLE 4.3) permet de s'assurer de l'absence de défauts d'anti-site entre les deux sites cationiques.

Élément	Dy	Ti	Zr	Hf	Ge	Sn	$B_{\text{moy}}$	O
$b_{\text{coh}}$ (fm)	16.9	-3.44	7.16	7.7	8.19	6.23	5.18	5.80

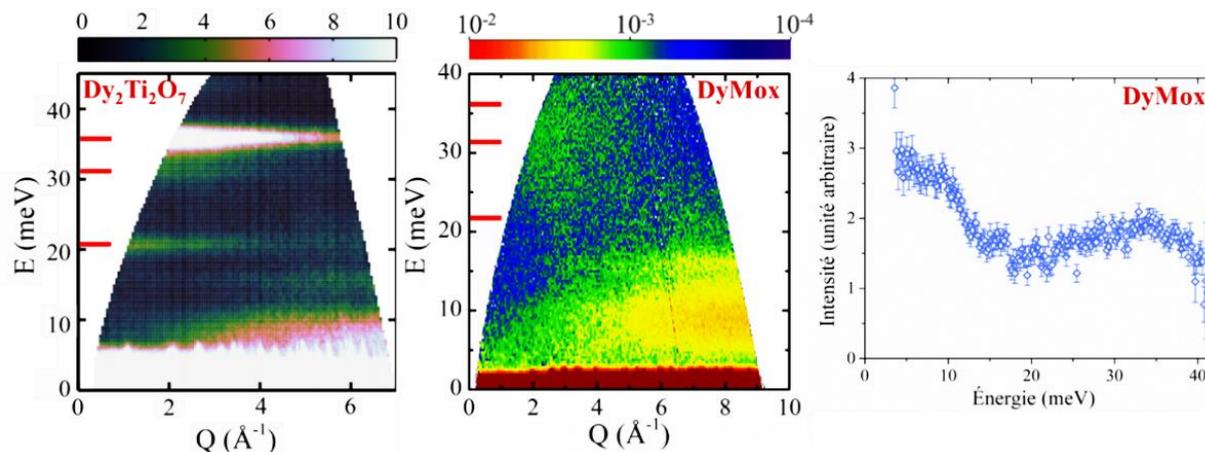
TABLE 4.3. Longueur de cohérence de neutrons des différents éléments constitutifs du composé DyMox ( $B_{\text{moy}}$  correspond à la valeur moyenne pour les cations du site B [79]).

La structure pyrochlore, et donc le réseau frustré sur lequel se trouvent les ions  $\text{Dy}^{3+}$ , sont bien conservés dans le DyMox. Les valeurs élevées des facteurs de Debye-Waller obtenus lors de l'affinement structural (TABLE 3.5) sont la conséquence du désordre introduit sur le site B.

#### 4.II.1.b. Anisotropie magnétique

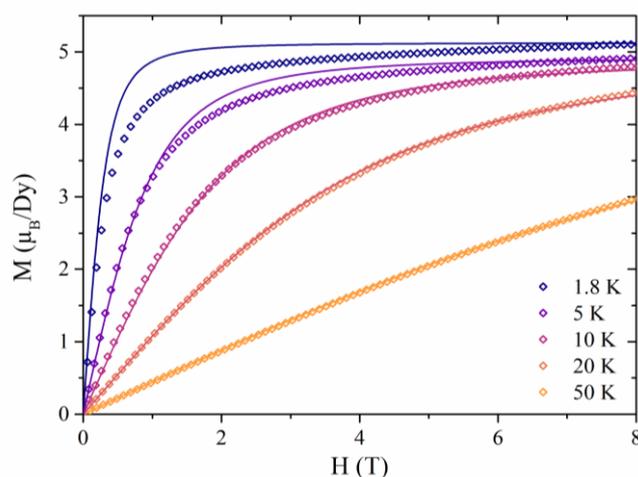
Pour évaluer l'impact du désordre sur l'anisotropie magnétique des ions  $\text{Dy}^{3+}$ , des mesures de diffusion inélastique des neutrons ont été réalisées sur PANTHER (ILL) à 1.8 K et avec une énergie incidente de 50 meV. La carte d'intensité obtenue, ainsi qu'une coupe pour une valeur du vecteur de diffusion  $Q = 3 \text{ \AA}^{-1}$  (l'intensité des niveaux de champ cristallin diminuant avec  $Q$ , les coupes sont réalisées pour des petites valeurs de  $Q$ ) est donnée en FIGURE 4.10.

Cette carte d'intensité met en évidence 2 phonons à environ 8 et 15 meV (ces phonons sont également observés dans le  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ), ainsi qu'un signal très large entre 20 et 40 meV (et s'étendant sur plusieurs meV) semblant correspondre aux excitations de champ cristallin observées à 21, 31 et 36 meV dans le  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  [216]. L'élargissement important des niveaux de champ cristallin dans le DyMox n'est pas surprenant considérant le désordre chimique présent dans l'échantillon (causant une distribution importante des environnements locaux possibles autour des ions  $\text{Dy}^{3+}$ ). Le schéma global reste cependant comparable à celui du  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Ces résultats suggèrent que dans le DyMox le doublet fondamental (bien séparé du 1<sup>er</sup> état excité) et l'anisotropie Ising sont protégés malgré le désordre chimique.



**FIGURE 4.10.** Carte d'intensité de neutrons diffusés mesurée pour le composé  $DyMox$  (sur *PANTHER* à 1.8 K avec une énergie incidente de 50 meV) et en comparaison avec le  $Dy_2Ti_2O_7$  [216], ainsi qu'une coupe de la carte d'intensité mesurée sur le  $DyMox$  en  $Q = 3 \text{ \AA}^{-1}$ . Pour aider à la lecture, les niveaux de champ cristallin du  $Dy_2Ti_2O_7$  sont reportés (en rouge) sur les deux cartes.

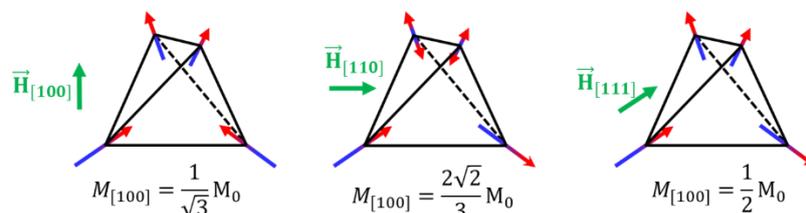
Ce schéma de champ cristallin, dans lequel le doublet fondamental est isolé des états excités, peut alors être décrit en utilisant un modèle de spin effectif 1/2 : c'est-à-dire que les 2 états du doublet fondamental peuvent être considérés comme des états  $|+1/2\rangle$  et  $|-1/2\rangle$ , et le facteur de Landé est modifié en un facteur effectif selon  $g = 2g_J$  (avec dans ce cas  $J = 15/2$ , et  $g_J = 4/3$ ). Le caractère Ising de l'anisotropie magnétique des ions  $Dy^{3+}$  est également confirmé par les mesures d'aimantation en fonction du champ magnétique, et en particulier par la valeur de l'aimantation à saturation. Les courbes d'aimantation mesurées à différentes températures (entre 1.8 et 50 K) et pour des champs magnétiques allant jusqu'à 8T sont données en FIGURE 4.11.



**FIGURE 4.11.** Courbes d'aimantation  $M(H)$  mesurée sur le composé  $DyMox$  à différentes températures (1.8, 5, 10, 20 et 50 K) et pour des champs magnétiques allant jusqu'à 8T, le trait plein correspond au fit par un modèle de spin effectif 1/2 selon l'équation (4.6).

Les courbes à 1.8, 5 et 10 K mettent en évidence une saturation de l'aimantation à une valeur de  $5.1 \mu_B/Dy$ , ce qui correspond à la moitié de l'aimantation attendue pour un état fondamental  $|J = 15/2, m_J = \pm 15/2\rangle$  ( $10.7 \mu_B/Dy$ ). Cette diminution de l'aimantation est caractéristique d'une

anisotropie magnétique de type Ising, les spins étant contraints de s'orienter selon les directions locales  $\langle 111 \rangle$ , ils ne peuvent pas suivre le champ magnétique. Quelques exemples sont donnés en FIGURE 4.12 pour 3 directions du champ magnétique ( $[100]$ ,  $[110]$  et  $[111]$ ).



**FIGURE 4.12.** Configuration des spins en fonction de la direction du champ magnétique ( $M_0$  correspond au moment magnétique de l'ion libre)

Les résultats de la FIGURE 4.12 ne sont directement utilisables que pour des échantillons monocristallins, et les échantillons mesurés lors de ce travail étant sous forme de poudre, il est nécessaire d'intégrer sur l'ensemble des orientations possibles. Dans le cadre du modèle d'un spin effectif  $S = 1/2$ , la variation de l'aimantation  $M$  dans le domaine paramagnétique avec le champ magnétique  $H$  peut alors s'écrire selon l'équation (4.6) [200].

$$M(H) = \frac{(k_B T)^2}{g\mu_B H^2 S} \int_0^{\frac{g\mu_B HS}{k_B T}} x \tanh(x) dx \quad (4.6)$$

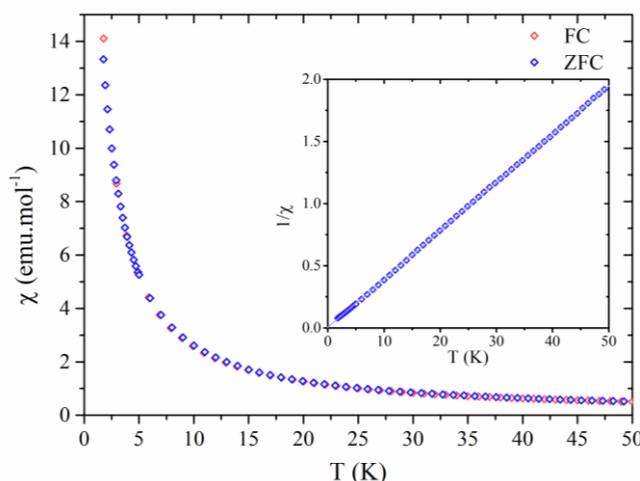
avec  $g$  la composante longitudinale (ie. dans la direction  $\langle 111 \rangle$ ) du facteur de Landé effectif (la composante transverse étant nulle dans le cas d'une anisotropie magnétique Ising),  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $\mu_B$  le magnéton de Bohr et  $T$  la température. Ce modèle permet de reproduire raisonnablement les données expérimentales (cf. FIGURE 4.11) et la valeur du facteur de Landé obtenue par le fit  $g = 19.6$  est en bon accord avec la valeur attendue  $g = 2g_J = 20$  pour un doublet fondamental  $|J = 15/2, m_J = \pm 15/2\rangle$ . L'écart au modèle observé à basse température peut être dû à la mise en place de corrélations magnétiques, qui ne sont pas prises en compte dans le modèle utilisé ici.

Les deux caractérisations précédentes permettent de montrer que les ions  $Dy^{3+}$  semblent conserver leur anisotropie Ising dans le composé  $DyMox$  malgré le désordre chimique. Ce dernier peut donc être décrit selon le modèle de la glace de spin dipolaire présentée au début de ce chapitre.

#### 4.II.1.c. Mesures d'aimantation

La FIGURE 4.13 montre l'évolution de la susceptibilité magnétique en fonction de la température, mesurée sur le composé  $DyMox$  à l'aide d'un champ magnétique de 100 Oe, et selon les protocoles ZFC et FC. Aucune anomalie ou irréversibilité entre les mesures ZFC et FC n'ont été observées, et la susceptibilité magnétique suit dans cette gamme de température une loi de Curie-Weiss comme attendu pour un comportement paramagnétique.

La détermination de la température de Curie Weiss et du moment magnétique effectif a été réalisée entre 5 et 20 K. Cette gamme de température a été choisie pour minimiser à la fois l'effet du champ cristallin (et en particulier s'assurer pouvoir négliger l'effet du premier état excité) à haute température, ainsi que les corrélations magnétiques à basse température. L'analyse des données conduit à un moment magnétique effectif de  $10.5 \mu_B$  par  $Dy^{3+}$ , ce qui est très proche de la valeur  $10.7 \mu_B$  par  $Dy^{3+}$  attendue pour l'ion libre, et une température de Curie Weiss de  $\theta_{CW} = -0.08$  K. Cette valeur étant très proche de zéro et relativement sensible au choix effectué pour les corrections de champ démagnétisant, ainsi que pour la gamme de températures utilisée pour le traitement des données, il n'est pas possible d'en déduire des informations définitives sur la nature des corrélations mises en jeu, ainsi que sur l'état fondamental attendu (glace de spin ou ordre « All-in All-out »).

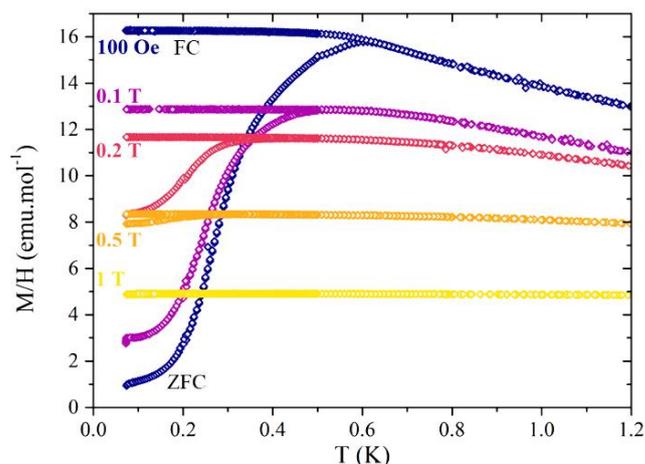


**FIGURE 4.13.** Évolution de la susceptibilité magnétique avec la température mesurée entre 1.8 et 50 K avec un champ magnétique de 100 Oe pour le composé DyMox.

En complément de cette mesure à « haute température », l'évolution de l'aimantation en fonction de la température a également été mesurée à basse température (selon les deux procédures ZFC et FC) et sous divers champs magnétiques compris entre 100 Oe et 1 T. Ces mesures (FIGURE 4.14) mettent en évidence l'existence d'une irréversibilité entre les courbes ZFC et FC, à une température de 600 mK dans le cas d'un champ appliqué de 100 Oe. Ce type d'irréversibilité est également visible à une température d'environ 600 mK dans le composé  $Dy_2Ti_2O_7$  [217], où elle correspond au gel des spins vers l'état glace de spin.

Il est délicat ici de tirer des conclusions définitives sur la nature de l'état fondamental à partir de l'évolution de la température de l'irréversibilité ZFC/FC avec le champ magnétique (cette dernière dépendant également des conditions de mesures, et notamment de la vitesse de mesure). On peut néanmoins souligner que le comportement observé dans le  $Dy_2Ti_2O_7$  (glace de spin) diffère de celui des verres de spins. Dans le premier cas, la température de l'irréversibilité est indépendante du champ magnétique appliqué, alors que dans le second cas, elle diminue rapidement avec le champ magnétique. Dans le cas du DyMox, la température de l'irréversibilité dépend fortement du champ magnétique appliqué, ce qui suggérerait un état fondamental différent de celui des glaces de spin canoniques (telles que  $Dy_2Ti_2O_7$ ). Cependant,

cette seule observation ne suffit pas pour conclure, et des caractérisations supplémentaires sont nécessaires.



**FIGURE 4.14.** Évolution de l'aimantation ( $M/H$ ) en fonction de la température pour le composé  $DyMox$  en présence de différents champs magnétiques (compris entre 100 Oe et 1 T) selon les protocoles ZFC et FC.

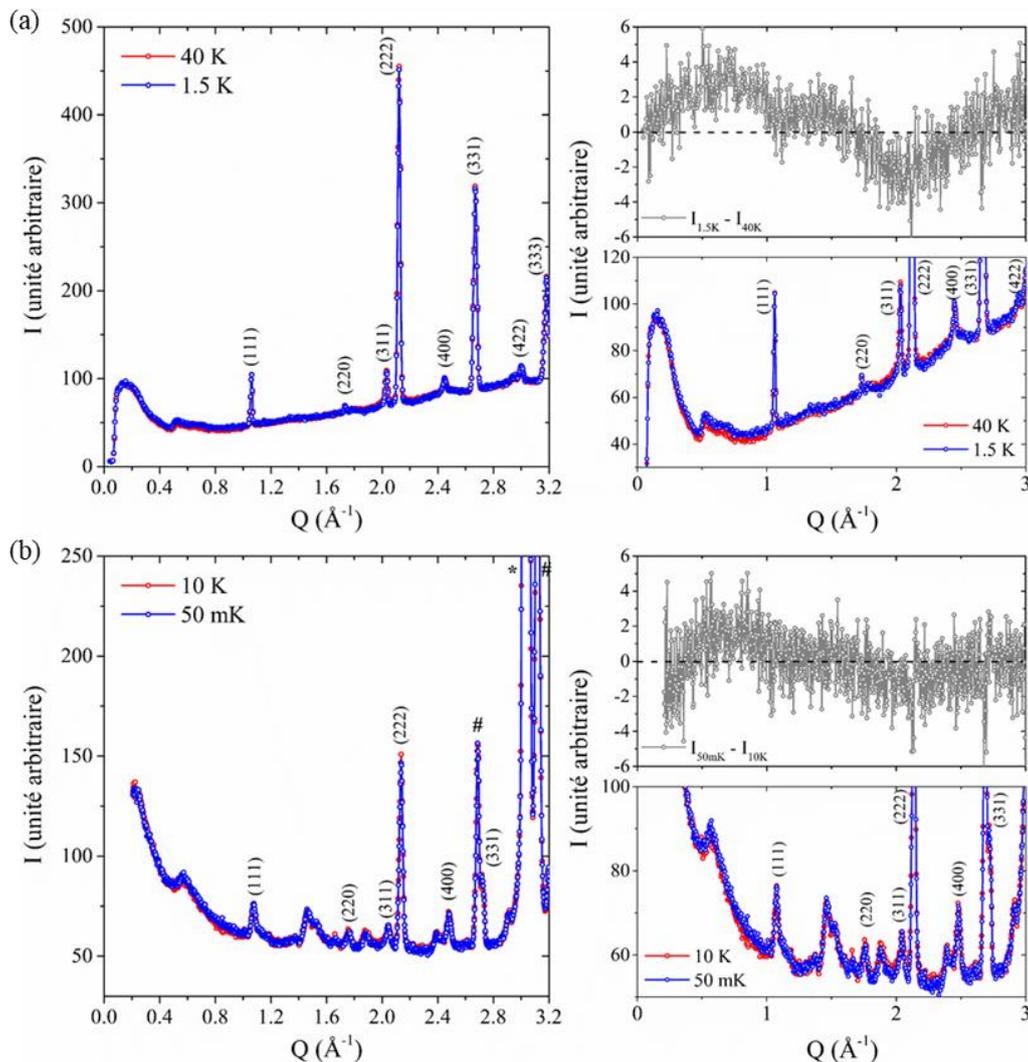
En conclusion de ces premières caractérisations, le composé  $DyMox$  possède un réseau pyrochlore préservé sur lequel sont placés les ions  $Dy^{3+}$  avec une anisotropie magnétique de type Ising selon la direction  $\langle 111 \rangle$ . Cependant la nature des interactions (ferro- ou antiferromagnétique) ne peut pas dans ce cas être simplement déterminée à partir de la température de Curie-Weiss. Les courbes d'aimantation (en fonction de la température) mesurées à basse température permettent de mettre en évidence une irréversibilité autour de 600 mK, dont l'origine reste indéterminée. Des caractérisations supplémentaires, telles que des mesures de diffraction de neutrons, de chaleur spécifique ou encore de susceptibilité magnétique AC, ont donc été réalisées pour mieux caractériser ce système, et ainsi essayer de comprendre son état fondamental.

#### **4.II.2. Étude de la diffusion diffuse magnétique**

Deux séries de mesures de diffraction de neutrons sur poudre ont été réalisées sur le composé  $DyMox$  pour déterminer si un ordre magnétique est présent à basse température, ainsi que pour étudier la nature des corrélations entre les ions  $Dy^{3+}$ , l'une à 1.5 et 40 K sur D1B (à l'ILL, dans un cryostat classique) et l'autre à 50 mK et 10 K sur HRPT (au PSI, dans un cryostat à dilution). Les diffractogrammes correspondants sont donnés en FIGURE 4.15. Le premier résultat obtenu à partir de ces mesures est l'absence de pics de Bragg magnétique apparaissant à basse température, indiquant qu'aucun ordre à longue distance ne s'établit dans l'échantillon jusqu'à 50 mK. D'autre part, ces mesures permettent de mettre en évidence l'existence d'un signal de diffusion diffuse (FIGURE 4.15), obtenu en soustrayant les données à hautes températures (pour lesquelles on peut négliger les corrélations magnétiques, ici 10 ou 40 K) aux données à basse température (respectivement 50 mK ou 1.5 K).

À cause des difficultés expérimentales rencontrées lors de la mesure sur HRPT (une forte absorption des neutrons à cause de la présence de Dy, associée à un bruit très important

provenant de l'environnement échantillon donnant à la fois du signal incohérent qui augmente le bruit de fond, ainsi que des pics de diffraction très intenses correspondant au cuivre du porte-échantillon et à l'aluminium du cryostat), les données obtenues sont très bruitées. L'essentiel du travail de traitement des données s'est donc concentré sur celles provenant de D1B.



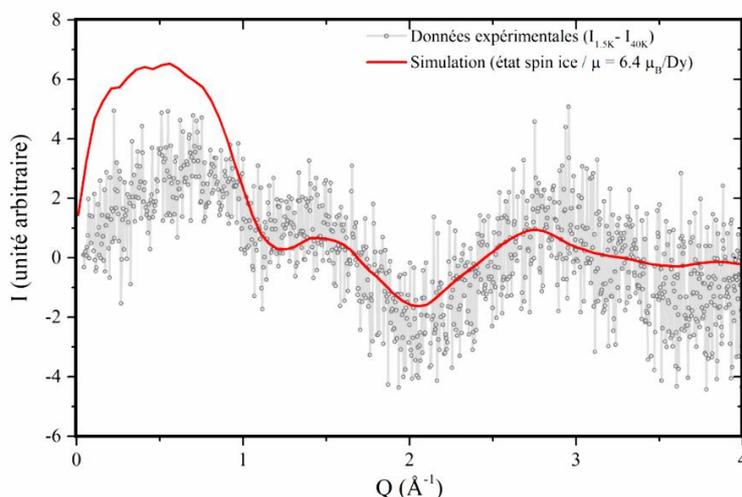
**FIGURE 4.15.** Diffractogrammes de neutrons mesurés sur le composé  $DyMox$  : (a) à 1.5 et 40 K (sur D1B, ILL avec  $\lambda = 2.52 \text{ \AA}$ ) et (b) à 50 mK et 10 K (sur HRPT, PSI avec  $\lambda = 1.89 \text{ \AA}$ ). Les pics de la structure pyrochlore sont indexés, les symboles \* et # correspondent respectivement au cuivre et à l'aluminium présents dans l'environnement échantillon, et les pics non indexés lors de la mesure à basse température sont dus à l'environnement à dilution utilisé.

Le signal de diffusion diffuse observé (montré en insert dans la FIGURE 4.15) est d'origine magnétique : il est dû aux corrélations magnétiques à courte distance présentes dans l'échantillon, et à première vue, est très proche de celui rencontré dans  $Dy_2Ti_2O_7$  (cf. FIGURE 4.4) avec deux maximums à 0.6 et 1.5 Å<sup>-1</sup>.

Un programme, mis au point par Sylvain Petit (LLB, CEA Saclay), permettant de simuler un système dans l'état glace de spin (par simulation Monte Carlo) puis d'en calculer le

diffractogramme de neutrons (contributions nucléaire et magnétique) a été utilisé pour estimer le moment magnétique mis en jeu dans le signal de diffusion diffuse observé. Cette simulation a été réalisée sur un système contenant 125 mailles soit 2000 spins, à la fois pour une configuration glace de spin, mais également dans l'état paramagnétique (ie. avec une orientation aléatoire des spins). Les diffractogrammes de neutrons ont ensuite été calculés en tenant compte de divers paramètres expérimentaux (résolution instrumentale à l'aide des 3 facteurs de Cagliotti U, V et W, du facteur de forme magnétique des ions  $Dy^{3+}$ , du facteur de Lorentz, et du facteur d'absorption des neutrons par les ions  $Dy^{3+}$ ). Comme pour les données expérimentales, le signal de diffusion diffuse est obtenu par soustraction entre le diffractogramme simulé dans l'état glace de spin (équivalent à la mesure basse température) et celui simulé dans l'état paramagnétique (haute température).

Dans ce programme, le moment magnétique par terre rare est défini comme égal à  $1 \mu_B$ , ce qui permet avec des facteurs d'échelle appropriés d'estimer la fraction du moment magnétique participant à l'état glace de spin. Pour ce faire, un premier facteur d'échelle global est déterminé à partir des données nucléaires (en s'assurant que l'intégrale du signal est la même entre les données expérimentales et celles provenant de la simulation), il permet de tenir compte des paramètres expérimentaux (flux de neutrons arrivant sur l'échantillon, volume de l'échantillon). Ce facteur d'échelle est ensuite appliqué aux données magnétiques. Le deuxième facteur d'échelle doit alors être introduit pour reproduire le signal magnétique, et correspond au carré du moment magnétique (par  $Dy^{3+}$ ) mis en jeu. La FIGURE 4.20 montre le résultat de cette simulation en comparaison avec les données expérimentales mesurées sur D1B (différence entre 1.5 et 40 K). L'ajustement du signal obtenu lors de la simulation conduit à un moment de  $6.4 \mu_B$  par Dy (contre environ  $10 \mu_B$  attendu).



**FIGURE 4.16.** Signal de diffusion diffuse mesurée dans le composé  $DyMox$  par différence des diffractogrammes de neutrons à 1.5 et 40 K (D1B, ILL) et sa comparaison avec un modèle glace de spin (ajusté à  $6.4 \mu_B/Dy$ ).

Bien qu'elle permette de globalement bien reproduire les données expérimentales, la simulation par un système de type glace de spin présente deux problèmes : le moment magnétique par Dy est trop faible par rapport au moment attendu et le signal expérimental est mal reproduit aux petites valeurs de Q (en dessous de  $1 \text{ \AA}^{-1}$ ).

### 4.II.3. Étude de la chaleur spécifique et entropie magnétique

Une mesure de chaleur spécifique à basse température a été réalisée sur le composé DyMox (jusqu'à 400 mK). La FIGURE 4.17 montre la contribution magnétique à la chaleur spécifique ainsi mesurée (cf. CHAPITRE 2.IV.2 pour le détail du traitement des données brutes). Cette mesure met en évidence dans DyMox la présence d'un comportement semblable au composé  $Dy_2Ti_2O_7$ , avec un pic large autour de 1 K, correspondant au gel des spins (mais ne permet pas en l'état de distinguer entre un comportement verre et glace de spin). La variation de l'entropie magnétique en fonction de la température obtenue à partir de ces données est présentée en FIGURE 4.17. Elle montre que l'entropie magnétique relâchée lors de cette transition est proche de  $R\ln(2)$ , c'est-à-dire qu'à la différence du composé  $Dy_2Ti_2O_7$ , le composé DyMox ne possède pas d'entropie résiduelle à basse température.

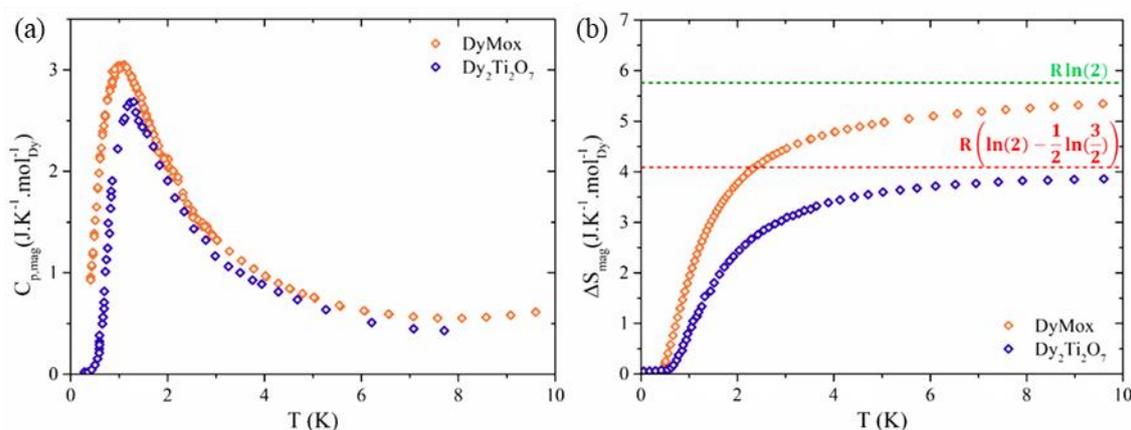


FIGURE 4.17. (a) Contribution magnétique à la chaleur spécifique du composé DyMox en comparaison avec celle de  $Dy_2Ti_2O_7$  (données de [178]) et (b) entropie magnétique du composé DyMox en comparaison avec celle de  $Dy_2Ti_2O_7$  (données de [218]).

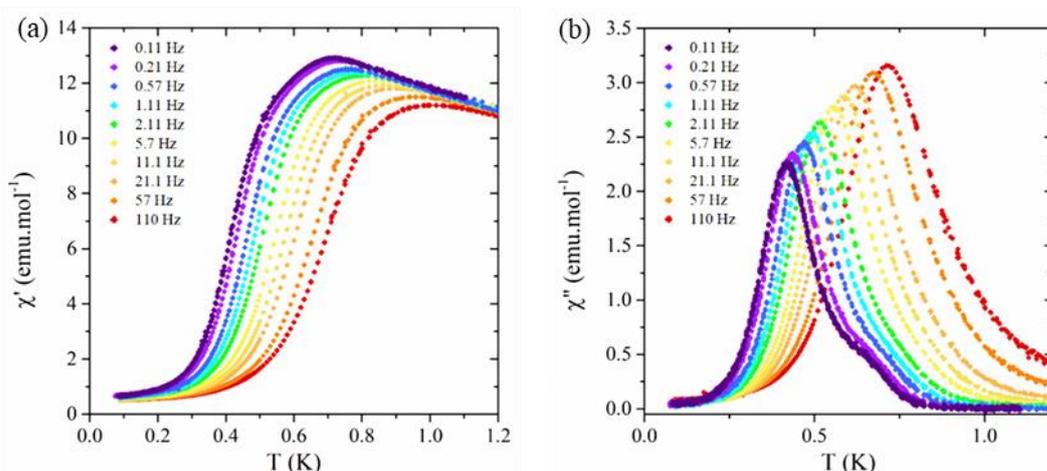
### 4.II.4. Étude de la susceptibilité magnétique AC

En complément des mesures macroscopiques, des mesures de susceptibilité magnétique en champ alternatif ont été réalisées pour mieux caractériser la transition observée et comprendre le (ou les) mécanisme(s) sous-jacent(s), ainsi que les différences avec le composé parent  $Dy_2Ti_2O_7$ . Les courbes obtenues pour la partie réelle ( $\chi'$ ) et la partie imaginaire ( $\chi''$ ) sont montrées en FIGURE 4.18. La partie réelle de la susceptibilité AC présente un maximum proche de la température de l'irréversibilité observée lors des mesures de M/H en fonction de T (cf. FIGURE 4.14) avant de retomber à une valeur proche de zéro à basse température. La partie imaginaire de la susceptibilité AC présente un pic large correspondant à l'augmentation de  $\chi'$  (en accord avec les relations de Kramers-Kronig). La température de ces maximums varie en fonction de la fréquence du champ magnétique AC appliqué, et l'étude de cette dépendance en température permet d'obtenir des informations sur les mécanismes mis en jeu.

La variation du maximum de la partie réelle de la susceptibilité magnétique (noté  $T'_f$ ) en fonction de la fréquence  $f$  est caractérisée par son décalage par décade de fréquence (noté  $\phi$ ), aussi appelé paramètre de Mydosh [219] :

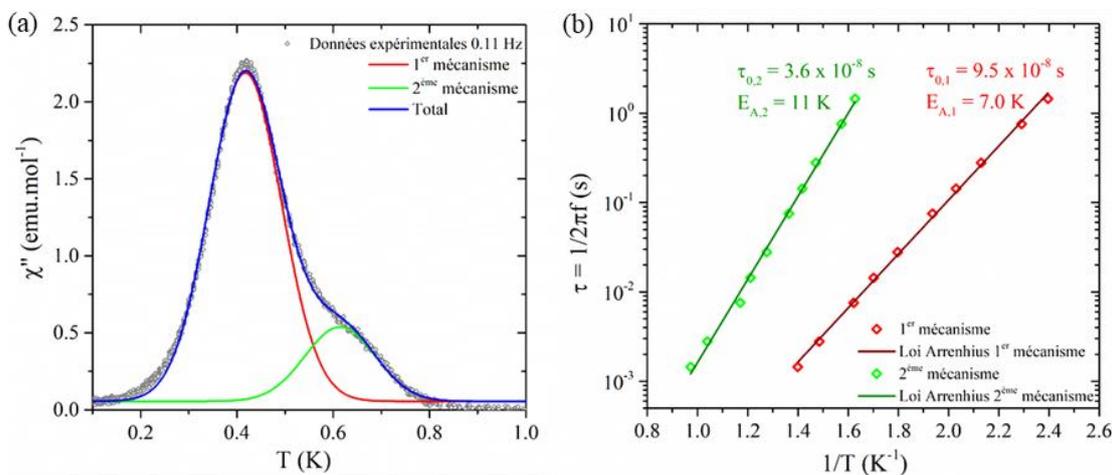
$$\phi = \frac{\Delta T'_f}{T'_f \Delta \log(f)} \quad (4.7)$$

Dans le cas du DyMox, la valeur de ce paramètre est comprise entre 0.06 et 0.1 (en fonction de la gamme de fréquence utilisée), ce qui correspond aux valeurs observées pour un comportement de verre de spin dans des matériaux isolants [219]. Un effet de la fréquence sur la température de gel est également observé pour le composé Dy<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, mais celui-ci est plus prononcé que pour le composé DyMox [217].



**FIGURE 4.18.** (a) Partie réelle et (b) partie imaginaire de la susceptibilité magnétique AC mesurée sur le composé DyMox en fonction de la température à différentes fréquences.

Les courbes d'évolution de la partie imaginaire de la susceptibilité AC en fonction de la température mettent en évidence la présence de 2 mécanismes (particulièrement visible à basse fréquence sur la FIGURE 4.18 pour  $f = 0.11$  Hz). Deux fonctions gaussiennes ont ainsi été utilisées pour reproduire correctement les données expérimentales et déterminer les températures caractéristiques pour chacun des deux mécanismes. La FIGURE 4.19 montre un exemple de traitement des données (pour une fréquence de 0.11 Hz).



**FIGURE 4.19.** (a) Partie imaginaire de la susceptibilité magnétique AC mesurée sur le composé DyMox pour une fréquence du champ magnétique AC de 0.11 Hz, mettant en évidence les 2 mécanismes observés, et (b) l'exploitation des données par une loi d'Arrhenius.

Dans l'hypothèse d'un processus thermiquement activé (avec une barrière d'énergie  $E_A$ ), la dépendance du maximum de la partie imaginaire de la susceptibilité magnétique AC en fonction de la température est décrite par une loi d'Arrhenius :

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_A}{T_f''}\right) \quad (4.8)$$

où  $\tau$  est le temps de relaxation calculé à partir de la fréquence  $f$  du champ magnétique AC selon  $\tau = 1/2\pi f$ ,  $\tau_0$  est le temps caractéristique du système, correspondant ici au retournement d'un spin et  $T_f''$  est la température du maximum de  $\chi''$ .

Le traitement des données (tracé de  $\ln(\tau)$  en fonction de  $1/T$ , en FIGURE 4.19) montre qu'une loi d'Arrhenius permet de décrire correctement les deux mécanismes (et conduit à des valeurs de  $\tau_0$  et de  $E_A$  physiquement acceptables). Les valeurs des énergies d'activation sont très proches de celles observées dans  $Dy_2Ti_2O_7$  ( $E_A = 10$  K [220]), et correspondent à la barrière d'énergie nécessaire à la formation d'un monopole (c'est-à-dire pour retourner un spin, et passer d'une configuration « 2-in 2-out » à « 3-in 1-out » ou « 1-in 3-out »). Les temps caractéristiques observés sont en revanche beaucoup plus faibles dans le composé DyMox que dans le  $Dy_2Ti_2O_7$  :  $\tau_{0,1} = 9.5.10^{-8}$  s (pour le 1<sup>er</sup> mécanisme) et  $\tau_{0,2} = 3.6.10^{-8}$  s (pour le 2<sup>ème</sup> mécanisme). Dans le composé  $Dy_2Ti_2O_7$ , deux mécanismes sont également observés (avec des temps de relaxation différents mais la même énergie d'activation), ils correspondent à la formation de monopoles libres et liés [220], et les temps caractéristiques associés sont respectivement de  $1.4.10^{-6}$  et  $2.3.10^{-7}$  s. Le point important ressortant de cette étude est que la dynamique de retournement des spins est plus rapide dans le DyMox que dans le  $Dy_2Ti_2O_7$ .

#### **4.II.5. Discussion et conclusion**

Les caractérisations réalisées sur le composé DyMox et présentées ci-dessus mettent en évidence les résultats suivants :

- un gel des spins observé à une température de l'ordre de 600mK
- l'absence d'entropie résiduelle associée à cette transition
- un signal de diffusion diffuse similaire à celui des composés glace de spin canonique (tel que le  $Dy_2Ti_2O_7$ ), mais le modèle purement glace de spin ne permet pas de reproduire le signal de façon satisfaisante
- une dynamique de retournement des spins plus rapide que dans le  $Dy_2Ti_2O_7$

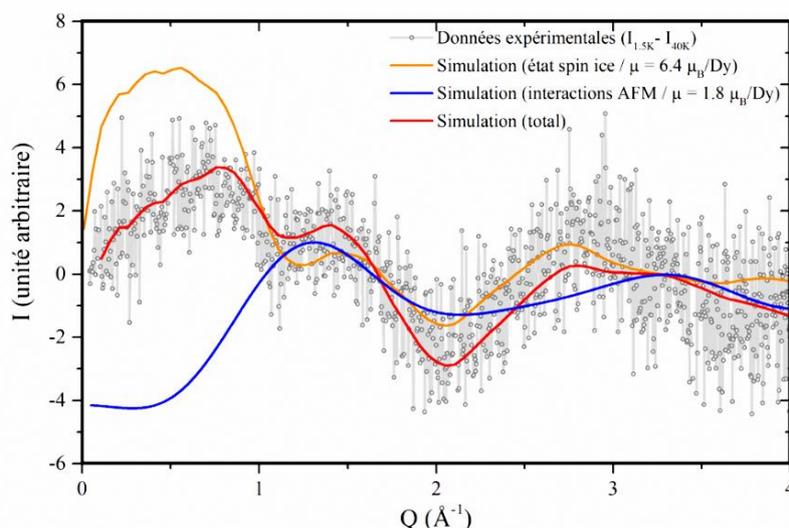
Nous avons alors proposé trois scénarios « limites » permettant de décrire l'état fondamental du DyMox à partir de ces observations.

Tout d'abord, nous avons observé que l'ajout d'une contribution antiferromagnétique désordonnée dans le traitement du signal de diffusion diffuse permet d'améliorer significativement le modèle, et ainsi de bien mieux reproduire les données expérimentales. Cette contribution supplémentaire a été ajoutée dans le modèle selon :

$$\Delta I_m(Q) = N \left( \frac{\gamma r_0}{2} \right)^2 F_S f(Q)^2 \sum_j a_j \cdot \left( 1 - \frac{\sin(Qd_j)}{Qd_j} \right) \quad (4.9)$$

avec  $N$  le nombre de spin (ici 2000),  $F_S$  le facteur d'échelle global (calculé à partir de la contribution nucléaire, et le même facteur qu'utilisé pour la contribution glace de spin),  $r_0$  le rayon de Bohr,  $\gamma$  le facteur gyromagnétique du neutron,  $d_j$  la distance avec le  $j^{\text{ième}}$  voisin,  $f(Q)$  le facteur de forme magnétique des ions  $Dy^{3+}$  et  $a_j$  un coefficient qui contient les corrélations magnétiques avec le  $j^{\text{ième}}$  voisin, soit  $a_j = -\langle S_i S_j \rangle$ . La distance  $d_j$  est calculée comme  $d_j = d_{j,0} \cdot t$  avec  $d_{j,0}$  la distance avec le  $j^{\text{ième}}$  voisin obtenue à partir de la structure à 300 K, et  $t$  un coefficient (libre dans l'ajustement des données) permettant de prendre en compte la contraction de la maille à basse température. Lors du traitement des données, les paramètres libres sont les coefficients  $a_j$  ainsi que le facteur  $t$ .

Dans le cas présent, nous avons considéré uniquement les interactions avec les premiers et deuxièmes voisins. En effet, l'ajout de voisins supplémentaires dans le modèle n'apportant pas d'amélioration significative, et la qualité des données limite le nombre de variables pertinentes à considérer. La FIGURE 4.20 montre le résultat obtenu lors du traitement du signal de diffusion diffuse (à 1.5K) par ce nouveau modèle. Les moments magnétiques obtenus sont alors de  $6.4 \mu_B$  pour la contribution glace de spin et  $1.8 \mu_B$  pour le moment antiferromagnétique.

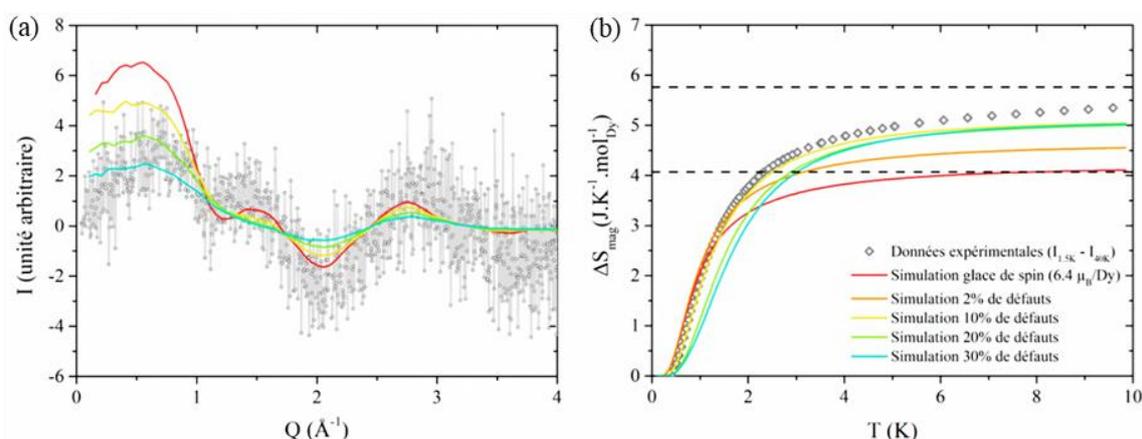


**FIGURE 4.20.** Signal de diffusion diffuse mesuré dans le composé  $DyMox$  par différence des diffractogrammes de neutrons à 1.5 et 40 K (D1B, ILL) et sa comparaison avec un modèle comportant deux contributions : une contribution glace de spin (comptant pour  $6.4 \mu_B/Dy$ ) et une contribution antiferromagnétique (comptant pour  $1.8 \mu_B$ ).

L'existence d'une contribution antiferromagnétique dans le composé  $DyMox$  semble plausible, considérant que la température de Curie Weiss est proche de zéro. Le modèle présenté ici correspondrait à un système dans lequel se trouveraient des clusters antiferromagnétiques dans une matrice glace de spin. En effet, pour pouvoir additionner les 2 contributions dans le signal de diffusion diffuse, il faut que les domaines respectifs soient suffisamment grands pour négliger leur interactions (ie. le terme d'interférence entre les deux contributions). L'existence de nombreuses interfaces entre des régions « glace de spin » et antiferromagnétiques pourraient engendrer des « conditions aux limites » forçant les zones « glace de spin » à choisir l'une des

configurations possibles et expliquant ainsi qu'aucune entropie résiduelle ne soit observée. Cependant, la sélection d'une configuration par le système correspond à un état glace de spin ordonné, ce qui devrait faire apparaître des pics de Bragg magnétiques lors des mesures de diffraction des neutrons (tels qu'observés dans le composé  $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  [189]). Il faut alors considérer un compromis entre des domaines suffisamment petits (pour expliquer l'absence de pics de Bragg magnétiques), et suffisamment grand pour pouvoir faire la somme des deux contributions glace de spin et antiferromagnétique.

Une autre hypothèse correspond à l'autre « scénario limite » possible dans lequel des liens antiferromagnétiques (appelés liens défectueux) sont introduits de façon homogène dans un composé glace de spin canonique. Ce type de défaut a été implémenté dans le programme de simulation du signal de diffusion diffuse. La FIGURE 4.221 montre le résultat de la simulation (en fonction du taux de défaut introduit, noté  $\tau$ ) du signal de diffusion diffuse, ainsi que celle de l'entropie magnétique correspondante. Une diminution de l'intensité autour de  $0.5 \text{ \AA}^{-1}$  est ainsi observée, permettant de mieux reproduire les données expérimentales dans cette gamme. Cependant, l'introduction de défauts antiferromagnétiques entraîne également une diminution globale du signal de diffusion diffuse, qui tend vers un signal paramagnétique. L'allure du signal s'éloigne alors de la diffusion diffuse observée expérimentalement. Un point intéressant qui découle de cette étude est que l'entropie résiduelle magnétique diminue rapidement lorsque des défauts sont introduits.



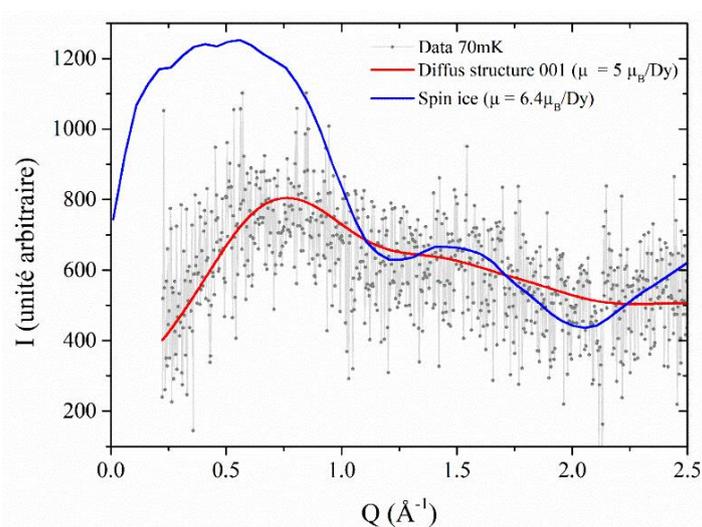
**FIGURE 4.21.** (a) Signal de diffusion diffuse calculée dans un modèle de liens antiferromagnétiques introduits de façon homogène dans une matrice glace de spin et (b) l'entropie magnétique calculée par ce même modèle.

En regardant attentivement la FIGURE 4.17, on peut voir que l'entropie n'atteint pas exactement la limite de  $R\ln(2)$ . Il est alors légitime de se demander si cette différence est significative, autrement dit, s'il existe de l'entropie résiduelle dans le système. Il est difficile de répondre à cette question, car deux problèmes demeurent lors du traitement des données : le premier est qu'il serait nécessaire d'avoir des points de mesure supplémentaires à plus basse température (la chaleur spécifique magnétique doit tendre vers zéro avant la transition), ce qu'il n'est pas possible avec le montage à  $^3\text{He}$  utilisé. Le deuxième problème provient de la contribution du

champ cristallin qui commence à être visible à partir de 10 K (la chaleur spécifique magnétique doit également tendre vers zéro après la transition).

Le dernier scénario pouvant être proposé pour expliquer l'état fondamental du DyMox se base sur la structure (001), décrite dans le paragraphe 4.I.2, qui est prédite théoriquement dans le composé  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  mais qui n'est pas observée expérimentalement à cause d'une dynamique des spins trop lente. Dans le composé DyMox, le temps caractéristique de la dynamique des spins étant plus rapide que dans le  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , il est alors légitime de considérer que la structure (001) pourrait être observée dans le DyMox.

En l'absence de pics de Bragg magnétiques dans le diffractogramme de neutrons à 50 mK et donc d'ordre magnétique à longue distance, nous avons considéré la possibilité de corrélations magnétiques à courte distance dérivées de cette structure magnétique et avons calculé le signal de diffusion diffuse correspondant. Pour ce faire, nous avons utilisé le logiciel FullProf [57] dans lequel la structure magnétique est renseignée, et nous avons simulé des interactions à courte portée en diminuant la taille des domaines de cohérence (via le paramètre Y). La FIGURE 4.22 montre le résultat obtenu lors de l'affinement du moment magnétique (seul paramètre affiné) du signal de diffusion diffuse mesuré à 50 mK. Ce modèle permet de bien reproduire (aux petites valeurs de Q) les données expérimentales et conduit à un moment magnétique de  $5\mu_B$  par Dy. Cependant deux points sont à souligner. D'une part, il faut relativiser le concept même de domaines magnétiques dans le cas présent : afin de reproduire la forme du signal, la dimension caractéristique utilisée est d'environ  $5 \text{ \AA}$  alors que la distance entre premiers voisins est de l'ordre de  $3.65 \text{ \AA}$ . D'autre part, il est difficile de faire confiance aux résultats obtenus à partir des données obtenues avec l'insert à dilution, le signal mesuré étant très bruité. À noter, qu'aucune entropie résiduelle n'est attendue avec cette structure.



**FIGURE 4.22.** Signal de diffusion diffuse mesurée dans le composé DyMox par différence des diffractogrammes de neutrons à 50 mK et 10 K (HRPT, PSI) et sa comparaison avec un modèle du signal de diffusion diffuse magnétique d'une structure (001).

En conclusion, trois scénarios peuvent être proposés pour la description de l'état fondamental du composé DyMox : un scénario correspondant à la ségrégation de clusters

antiferromagnétiques dans une matrice glace de spin, des défauts d'interaction (image homogène du désordre d'interactions) ou encore l'observation du signal de diffusion diffuse magnétique correspondant à la mise en place de la structure (001). Des mesures de diffraction de neutrons aux petits angles pourraient nous permettre de distinguer entre les deux premiers scénarios limites. En effet, l'étude de l'intensité en fonction de  $Q$  devrait permettre de déterminer le facteur de forme des objets magnétiques, et ainsi distinguer entre une image homogène (celle des liens défectueux) et hétérogènes (celle des clusters antiferromagnétiques). Une première expérience de diffusion de neutrons aux petits angles a été réalisée sur l'instrument SANS-1 (SINQ), cependant la forte absorption des neutrons par l'échantillon combinée avec un flux de neutrons relativement faible ne nous ont pas permis d'obtenir des informations sur les objets magnétiques. Une seconde proposition d'expérience a ainsi été déposée sur D33 (à l'ILL, où le flux de neutrons est beaucoup plus important).

Enfin, deux problèmes majeurs ont été rencontrés lors de ce travail, et leurs résolutions permettraient de mieux caractériser et comprendre le système : l'absence de monocristaux et l'absorption des neutrons par le Dy (ainsi que dans une moindre mesure par l'Hf). Au cours de cette thèse, des essais ont été réalisés au laboratoire pour faire croître des monocristaux (par la technique de la zone fondue verticale), mais se sont révélés infructueux. Le problème de l'absorption des neutrons pourrait être résolu en travaillant avec un isotope particulier du Dy (généralement le  $^{160}\text{Dy}$  est utilisé, ce dernier ayant une section efficace d'absorption des neutrons de 56 barns, comparée au 994 barns pour le mélange naturel d'isotopes).

### 4.III. Étude du composé $\text{Tb}_2(\text{TiZrHfGeSn})_2\text{O}_7$

#### 4.III.1. Étude préliminaire

##### 4.III.1.a. Caractérisation structurale

Les diffractogrammes de rayons X (réalisés au laboratoire) et de neutrons (mesurés sur D1B, ILL) sur poudre permettent de confirmer que le composé  $\text{Tb}_2(\text{TiZrHfGeSn})_2\text{O}_7$  (noté par la suite  $\text{TbMox}$ ) possède bien une structure pyrochlore avec un paramètre de maille 10.329 Å. Ces derniers sont présentés dans la FIGURE 3.8 (CHAPITRE 3).

Par analogie avec le composé  $\text{DyMox}$ , nous avons considéré que le réseau pyrochlore de la terre rare était intact dans le composé  $\text{TbMox}$ , cependant, la longueur de diffusion du terbium ( $b_{\text{coh}}(\text{Tb}) = 7.38 \text{ fm}$  [79]) ne permet pas un contraste suffisant avec certains des cations introduits sur le site B (notamment avec le zirconium ou l'hafnium) et donc d'exclure la présence de défauts d'anti-site (inversion entre le site A et le site B) dans les échantillons. Pour confirmer l'absence de tels défauts, différentes mesures au synchrotron pourraient être réalisées : des mesures de diffraction résonnante (notamment au seuil du Tb, permettant de détecter la présence de cations du site B sur le site A), qui ont permis de confirmer l'absence de tels défauts dans le composé  $\text{Tb}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  [140], des mesures d'EXAFS (via l'étude de

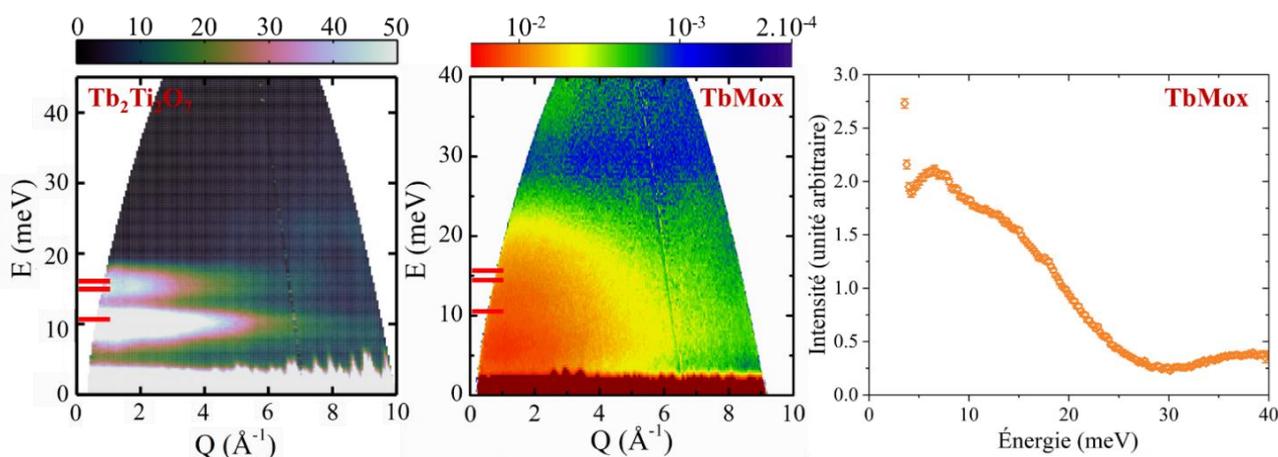
l'environnement autour du Tb) ou des mesures de XAS (via l'étude du degré d'oxydation des ions Tb, ce dernier étant au degré d'oxydation +3 sur le site A et +4 sur le site B).

#### 4.III.1.b. Schéma de champ cristallin

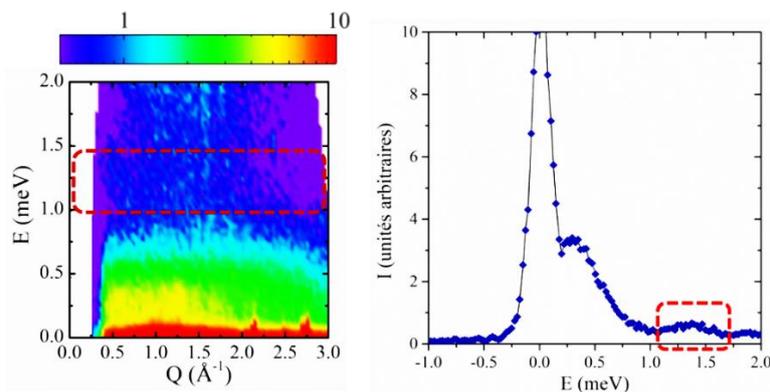
Pour étudier le schéma de champ cristallin du composé TbMox, et le comparer à celui du composé Tb<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, une première mesure de diffusion inélastique de neutrons a été réalisée sur le spectromètre PANTHER (ILL) avec une énergie incidente de 50 meV ( $\lambda = 1.28$  meV) et à une température de 1.5 K. La FIGURE 4.23 montre la carte d'intensité obtenue pour le composé TbMox, en comparaison avec celle du Tb<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, ainsi qu'une coupe pour une valeur du vecteur de diffusion  $Q = 3 \text{ \AA}^{-1}$ . Cette première mesure du champ cristallin met en évidence la présence de deux niveaux très larges centrés autour de 6 meV et entre 10 et 15 meV, ainsi qu'un niveau supplémentaire centré autour de 40 meV.

La résolution de la ligne élastique sur le spectromètre PANTHER n'étant pas suffisante pour sonder l'existence de niveaux de champ cristallin à des énergies de quelques meV (le premier niveau de champ cristallin est observé à une énergie de 1.5 meV dans le Tb<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), une mesure supplémentaire a été réalisée sur le spectromètre FOCUS (SINQ) avec une énergie incidente de 6.0 meV ( $\lambda = 3.7 \text{ \AA}$ ). La FIGURE 4.24 montre la carte d'intensité obtenue lors de cette mesure, ainsi qu'une coupe donnant l'intensité intégrée sur  $Q = [0.4 \text{ à } 0.6 \text{ \AA}^{-1}]$ .

Une analyse attentive de la carte d'intensité (ainsi que des coupes) semble montrer la présence d'un niveau de champ cristallin peu intense et relativement large centré autour 1.4 meV. De plus, la carte d'intensité montrée en FIGURE 4.24 met également en évidence un niveau centré autour de 0.3 meV. Ce niveau est également observé dans d'autres pyrochlores à base de terbium et correspond à la levée de dégénérescence du doublet fondamental non protégé par le théorème de Kramers [187,189].



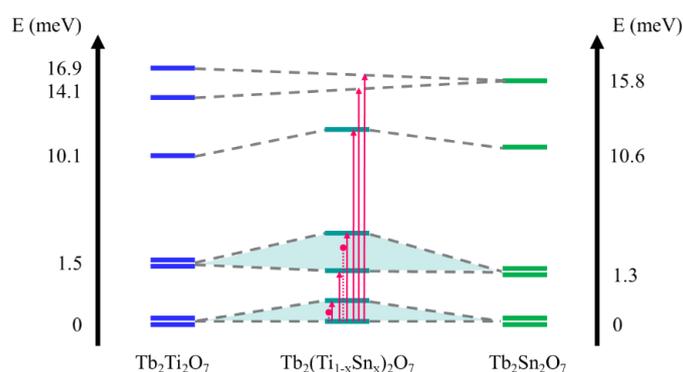
**FIGURE 4.23.** Carte d'intensité de neutrons diffusés mesurée pour le composé TbMox (sur PANTHER à 1.8 K avec une énergie incidente de 50 meV) et en comparaison avec le Tb<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [216], ainsi qu'une coupe de la carte d'intensité mesurée sur le TbMox en  $Q = 3 \text{ \AA}^{-1}$ . Pour aider à la lecture, les niveaux de champ cristallin du Tb<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> sont reportés sur les deux cartes.



**FIGURE 4.24.** Carte d'intensité de neutrons diffusés mesurée pour le composé  $TbMox$  (sur FOCUS à 1.5 K avec une énergie incidente de 6.0 meV), ainsi qu'une coupe de cette carte pour laquelle l'intensité a été intégrée entre 0.4 et 0.6  $\text{\AA}^{-1}$ .

Pour comprendre les observations réalisées sur le  $TbMox$  et attribuer les niveaux de champ cristallins observés, il faut revenir au  $Tb_2Ti_2O_7$  et au  $Tb_2Sn_2O_7$  et à leur champ cristallin [187, 221]. Dans ces deux composés, le schéma global est le même, avec un premier doublet excité à respectivement 1.5 et 1.3 meV, puis un singulet à 10.1 et 10.6 meV. La suite du schéma de champ cristallin diffère entre ces deux composés : dans le  $Tb_2Ti_2O_7$ , deux singulets sont ensuite observés à 14.1 et 16.9 meV (le niveau de champ cristallin suivant est un singulet à 49 meV), alors que dans le  $Tb_2Sn_2O_7$  seul un singulet est observé à 15.8 meV (on peut noter la présence de niveaux de champ cristallin à plus hautes énergies : 34.0 (singulet), 34.2 (doublet) et 34.8 (singulet) meV). Une illustration du schéma de champ cristallin dans ces deux composés peut être trouvée en FIGURE 4.25.

Une étude menée sur les composés  $Tb_2(Ti_{1-x}Sn_x)_2O_7$  [222]) constitue une première approche concernant l'impact du désordre (induit par deux cations introduits sur le site B) sur les niveaux de champ cristallin. Le résultat de cette étude est schématisé en FIGURE 4.25.



**FIGURE 4.25.** Effet du désordre dans le schéma de champ cristallin des composés de la famille  $Tb_2(Ti_{1-x}Sn_x)_2O_7$ . Les flèches à terminaison ronde correspondent aux transitions possibles dues au désordre important et aux différents environnements possibles autour des ions  $Tb^{3+}$  (d'après [222]).

Cette dernière a montré que la dégénérescence des doublets est levée en présence de désordre et un continuum de niveaux est attendu à cause des multiples environnements possibles autour du terbium (les transitions vers ce continuum sont représentées sur la FIGURE 4.25 par des

flèches à terminaison ronde), des niveaux très élargis sont alors observés lors des mesures de diffusion inélastique de neutrons. Les singulets sont « simplement » décalés en énergie.

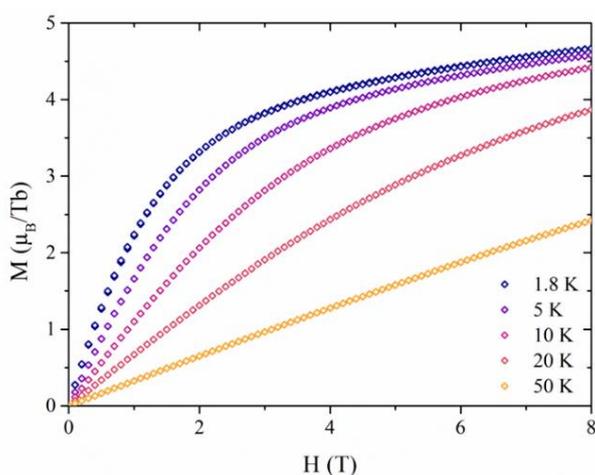
En résumé le schéma de champ cristallin du composé TbMox est donc constitué des niveaux suivants :

- un premier niveau à 0.3 meV, issus de la levée de dégénérescence du doublet fondamental
- deux niveaux larges centrés autour de 1.4 et 6 meV, qui seraient issus de la levée de dégénérescence du premier doublet excité. Cependant, la présence d'un niveau excité (à 1.4 meV) à partir des données de la FIGURE 4.24 peut être questionnée, ce dernier étant difficilement discernable du bruit de fond.
- un ensemble de niveaux à plus haute énergie (autour de 15 et de 40 meV).

Le comportement observé ici dans le TbMox est très proche de celui des composés Tb<sub>2</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [140] et Tb<sub>2</sub>ScNbO<sub>7</sub> [199], mais dans lesquels il n'a pas été observé de niveau de champ cristallin autour de 1.5 meV. Il est ainsi nécessaire de compléter l'étude du champ cristallin du TbMox par des mesures supplémentaires : l'analyse des courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique devrait permettre de mieux caractériser l'anisotropie magnétique des ions Tb<sup>3+</sup>, et des mesures de chaleur spécifique à basse température pourraient permettre de confirmer (ou infirmer) la présence d'un niveau de champ cristallin autour de 1.5 meV.

#### 4.III.1.c. Mesures d'aimantation

La FIGURE 4.26 montre les courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique (jusqu'à 8 T) mesurées pour le composé TbMox à différentes températures (1.8, 5, 10, 20 et 50 K).



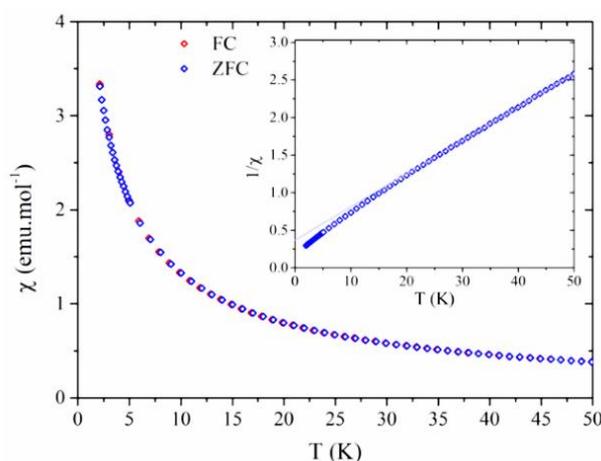
**FIGURE 4.26.** Courbes d'aimantation  $M(H)$  mesurées sur le composé TbMox à différentes températures (1.8, 5, 10, 20 et 50 K) et pour des champs magnétiques allant jusqu'à 8T.

Les mesures aux plus basses températures montrent que pour des valeurs élevées du champ magnétique, l'aimantation tend à saturer avec un moment de l'ordre de 5  $\mu_B$  par Tb<sup>3+</sup>, ce qui est

bien inférieur au moment magnétique de l'ion libre (le multiplet fondamental de l'ion libre est caractérisé par  ${}^7F_6$ , donnant un moment magnétique de  $9 \mu_B/Tb^{3+}$ ), et rappelle le comportement observé pour le composé DyMox (cf. paragraphe 4.II.1.b). Ce dernier est caractéristique d'un spin d'anisotropie Ising, pour lequel le moment à saturation mesuré dans les courbes  $M(H)$  sur des échantillon poudre est la moitié du moment de l'ion libre. Cependant et à la différence du composé DyMox (FIGURE 4.11, caractéristique d'une forte anisotropie Ising), l'aimantation n'a pas encore atteint sa valeur à saturation pour un champ magnétique de 8 T. Cette difficulté à atteindre l'aimantation à saturation est également observée dans les autres pyrochlores à base de terbium [187], dans lesquels ce comportement est expliqué d'une part par la proximité du 1<sup>er</sup> niveau de champ cristallin par rapport à l'état fondamental, et d'autre part par la présence d'interactions antiferromagnétiques dans ces composés.

On peut noter, que dans le cas des ions  $Tb^{3+}$ , la présence d'un champ magnétique (indispensable lors des mesures d'aimantation) provoque un mélange des fonctions d'onde entre le doublet fondamental et le premier état excité, ce qui a pour conséquence l'observation dans les courbes d'aimantation d'un moment à saturation supérieur à la moitié du moment de l'ion libre [187].

Cette étude préliminaire du comportement magnétique du TbMox a été complétée par des mesures d'aimantation en fonction de la température. La FIGURE 4.27 montre l'évolution de la susceptibilité magnétique en fonction de la température, mesurée sur le composé TbMox à l'aide d'un champ magnétique de 100 Oe, et selon les deux protocoles ZFC et FC. Aucune anomalie ou irréversibilité n'ont été observées, et bien que la susceptibilité magnétique semble suivre une loi de Curie-Weiss dans cette gamme de température (synonyme d'un comportement paramagnétique), une légère déviation à basse température peut être observée dans la courbe donnant l'évolution de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température (donnée en insert dans la FIGURE 4.27). Cette déviation peut être due à la mise en place de corrélations magnétiques dans le composé en-dessous d'environ 20 K.



**FIGURE 4.27.** Évolution de la susceptibilité magnétique avec la température mesurée entre 1.8 et 50 K avec un champ magnétique de 100 Oe pour le composé TbMox.

Le traitement de ces données à l'aide d'une loi de Curie Weiss a été réalisé sur une gamme de température entre 25 et 50 K, menant à une température de Curie Weiss de  $\theta_{CW} = -8$  K, et un moment magnétique de  $8.9 \mu_B$  par  $Tb^{3+}$  (en bon accord avec la valeur de  $9.0 \mu_B$  par  $Tb^{3+}$  attendu dans l'ion libre). Cependant, dans le cas des ions  $Tb^{3+}$ , la valeur de la température de Curie Weiss est faussée par la proximité du premier état excité, et la valeur déterminée précédemment contient 2 contributions ( $\theta_{CW} = \theta^{int} + \theta^{CEF}$ ) : l'une correspondant aux interactions magnétiques ( $\theta^{int}$ ), et l'autre due aux effets du champ cristallin ( $\theta^{CEF}$  qui est généralement négligée [183,187]). Dans le composé  $Tb_2Ti_2O_7$ , la contribution du champ cristallin a été estimée à une valeur négative et de l'ordre de quelques Kelvin [187]. La présence d'interactions antiferromagnétiques dans le composé  $TbMox$  ne devrait donc pas être remise en question malgré la contribution du champ cristallin. On peut souligner ici, que la nature antiferromagnétique des interactions est renforcée par la difficulté à saturer le moment magnétique observée précédemment dans les courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique.

Bien qu'il soit théoriquement possible de calculer la contribution du champ cristallin dans la température de Curie Weiss, ce calcul est difficile dans le cas du  $TbMox$ . En effet, il est nécessaire de déterminer les coefficients préalablement de l'hamiltonien de champ cristallin (étape du calcul qui est très compliquée en considérant la largeur des niveaux de champ cristallin observés lors des mesures de diffusion inélastique, et le nombre d'environnements possibles autour des ions  $Tb^{3+}$ ).

La conclusion des premières études sur le composé  $TbMox$  est donc plus contrastée que pour le composé  $DyMox$ . Par analogie avec ce dernier, nous avons considéré que le réseau pyrochlore des ions  $Tb^{3+}$  était intact malgré le désordre, mais des caractérisations supplémentaires seraient nécessaires pour écarter définitivement toute possibilité de défaut d'anti-site entre les 2 réseaux cationiques. Les mesures d'aimantation ont montré que, dans ce composé, les ions  $Tb^{3+}$  possèdent une anisotropie magnétique Ising selon la direction  $\langle 111 \rangle$ , et sont couplés par des interactions antiferromagnétiques. Ce composé s'inscrit donc dans la continuité des autres pyrochlore à base de terbium.

#### **4.III.2. Étude de la chaleur spécifique**

Une mesure de chaleur spécifique à basse température (entre 400mK et 15K) a été réalisée sur le composé  $TbMox$ , afin de déterminer si ce composé subit une transition vers un ordre magnétique à longue distance à basse température. Cette technique étant également sensible aux excitations dues au champ cristallin (ces derniers donnant des anomalies de Schottky), cette mesure devrait également nous permettre de confirmer l'existence d'un niveau de champ cristallin autour de 1.5 meV. La FIGURE 4.29 montre la contribution due au champ cristallin à la chaleur spécifique, cette dernière a été obtenue en corrigeant de la contribution des phonons (cf. CHAPITRE 2. IV.2) et de la contribution nucléaire.

En effet, dans les composés à base de terbium, la contribution nucléaire à la chaleur spécifique est visible en dessous de 500 mK, avant de devenir prépondérante à plus basse température

[223]. Les données brutes mesurées sur le TbMox présentent une remontée à basse température qui est la signature de cette contribution nucléaire. Cette dernière est due à la structure hyperfine du noyau de  $^{159}\text{Tb}$ , et peut être calculée sous la forme d'une anomalie de Schottky d'un système à 2 niveaux séparés en énergie de  $\Delta$ , selon l'équation suivante [224] :

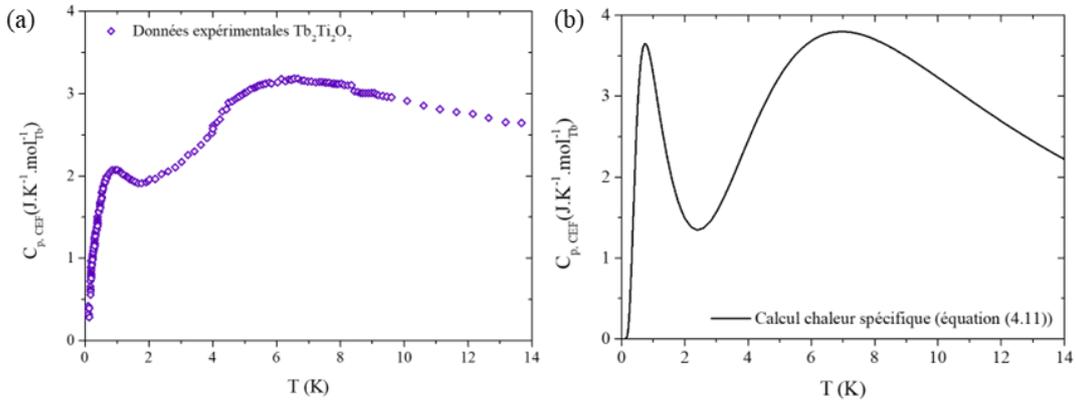
$$C_N(T) = 2R \left( \frac{2\Delta}{T} \right)^2 \frac{e^{\frac{2\Delta}{T}}}{\left( 1 + e^{\frac{2\Delta}{T}} \right)^2} \quad (4.10)$$

La valeur utilisée ici pour le gap  $\Delta$  dans le TbMox est la même que celle rapportée pour le  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $\Delta \sim 0.1$  K [224]).

Avant de présenter l'étude réalisée lors de ce travail sur le composé TbMox, nous allons commencer par introduire le raisonnement utilisé pour évaluer l'effet des niveaux de champ cristallin sur les données de chaleur spécifique en utilisant le cas du composé  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (tel que proposé par Chapuis *et al.* [225]). Les données de chaleur spécifique mesurée pour ce composé sont présentées en FIGURE 4.28. Cette dernière montre l'existence de deux pics larges pour des températures d'environ de 1.2 et 7 K, qui sont des anomalies liées à la présence de niveaux de champ cristallin de basse énergie provoquant des anomalies de Schottky dans la chaleur spécifique, et dont la contribution peut être calculée à partir de l'équation suivante :

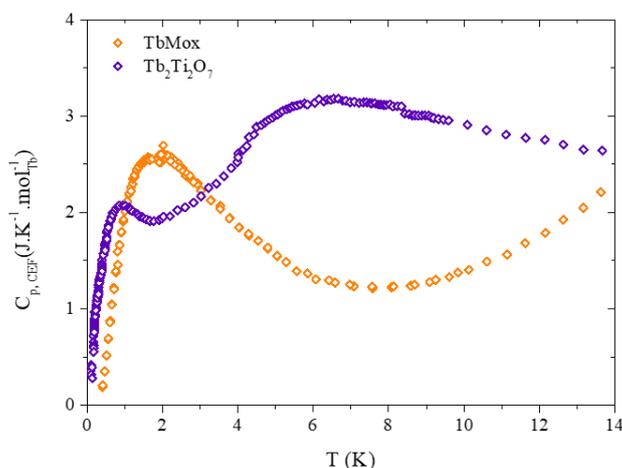
$$C_p(T) = \frac{R}{T^2} \frac{\sum_{i<j} g_i g_j (\varepsilon_i - \varepsilon_j)^2 e^{-(\varepsilon_i + \varepsilon_j)/T}}{(\sum_j g_j e^{-\varepsilon_j/T})^2} \quad (4.11)$$

dans laquelle  $\varepsilon_j$  et  $g_j$  sont respectivement l'énergie (en K) et dégénérescence du niveau  $j$ . Ainsi, pour une excitation d'énergie  $\Delta = \varepsilon_i - \varepsilon_j$ , l'anomalie de Schottky correspondante est attendue à une température d'environ  $\Delta/2$ ). Dans le cas du  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , les deux pics observés sont dus aux niveaux de champ cristallin à  $\delta = 0.3$  meV (donnant l'anomalie à environ 1.2 K) et à  $\Delta = 1.5$  meV. La comparaison entre les données expérimentales et la contribution des excitations de champ cristallin à la chaleur spécifique calculée à partir de l'équation (4.11) est donnée en FIGURE 4.28.



**FIGURE 4.28.** Comparaison de la contribution du champ cristallin à la chaleur spécifique (a) mesurée expérimentalement (données provenant de [225]) avec (b) celle calculée à partir de l'équation (4.11) et d'un schéma de champ cristallin composé d'un singulet à 0.3 meV et d'un doublet à 1.5 meV.

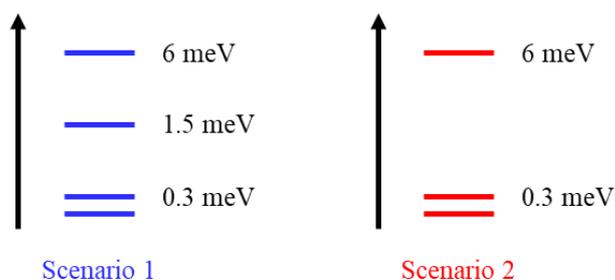
La FIGURE 4.29 montre le résultat de la mesure de chaleur spécifique pour le composé  $TbMox$ , ainsi que sa comparaison avec le composé  $Tb_2Ti_2O_7$ . Cette mesure met en évidence la présence d'un pic large centré autour de 1.7 K, ainsi qu'une contribution supplémentaire à plus haute température (après avoir retiré la contribution des phonons, la chaleur spécifique devrait tendre vers zéro à haute température). Ce comportement diffère de celui du  $Tb_2Ti_2O_7$ , qui présente deux pics larges autour de 1.2 et 6 K.



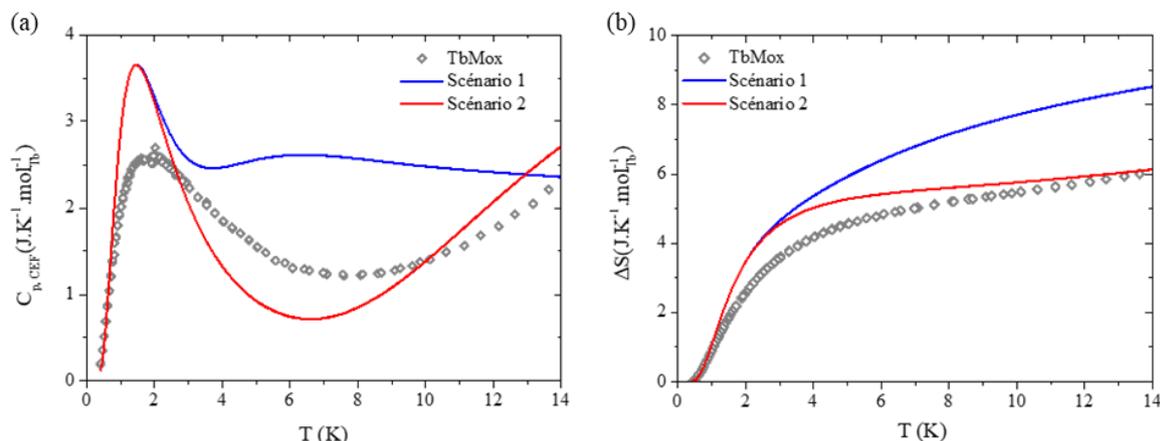
**FIGURE 4.29.** Chaleur spécifique du composé  $TbMox$  en comparaison avec celle de  $Tb_2Ti_2O_7$  (données provenant de [225]), après soustraction des contributions phononique et nucléaire.

Pour confronter ces données de chaleur spécifique au schéma de champ cristallin obtenu lors des mesures de diffusion inélastique de neutrons (présentées dans la partie 4.III.1.b), nous avons calculé la contribution à la chaleur spécifique correspondante à partir de l'équation (4.11) pour deux scénarios de champ cristallin (représenté en FIGURE 4.30).

Le premier contient quatre niveaux : le niveau fondamental ainsi que des niveaux excités à 0.3, 1.5 et 6 meV. Le second contient uniquement trois niveaux : le niveau fondamental et des niveaux excités à 0.3 et 6 meV. La comparaison entre ces deux scénarios et les données expérimentales de chaleur spécifique devrait nous permettre de confirmer ou d'infirmer l'existence d'un niveau de champ cristallin à 1.5 meV. L'existence de ce niveau dans le schéma de champ cristallin devrait donner lieu à une anomalie autour de 8K ( $\Delta = 1.5 \text{ meV} = 16 \text{ K}$ ), qui n'est pas observée expérimentalement. La FIGURE 4.31 montre la comparaison entre la chaleur spécifique mesurée et celle calculée à l'aide des deux scénarios présentés ci-dessus.



**FIGURE 4.30.** Différents scénarios proposés pour le schéma de champ cristallin du composé  $TbMox$ , utilisés pour tester la présence d'un niveau de champ cristallin à 1.5 meV.



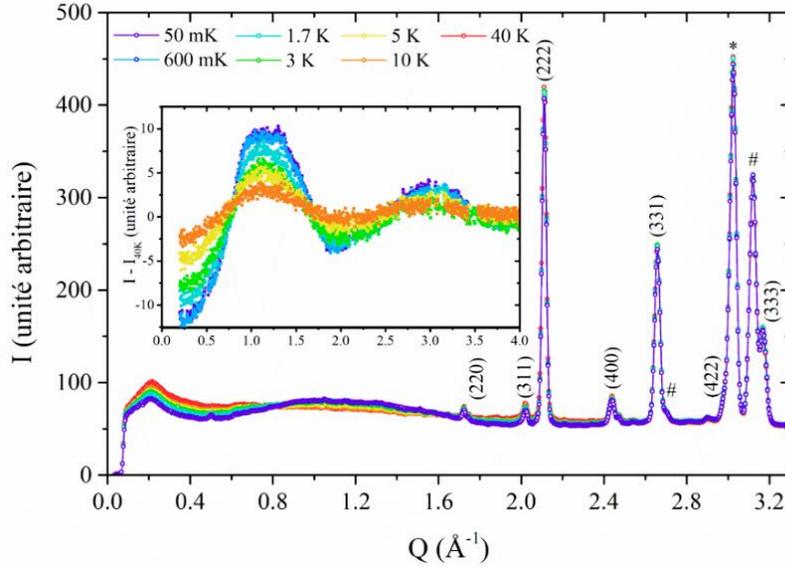
**FIGURE 4.31.** Comparaison (a) de la chaleur spécifique (après soustraction des contributions phononique et nucléaire) et (b) de l'entropie du composé TbMox avec celles des 3 scénarios proposés pour le champ cristallin.

En conclusion, les données de chaleur spécifique permettent de confirmer l'existence d'un niveau excité à 0.3 meV, ainsi que l'absence d'un niveau de champ cristallin « bien défini » à 1.5 meV. À noter, nous avons considéré ici un modèle simple dans lequel les niveaux de champ cristallin sont « ponctuels » (dans le sens où ils sont définis par une valeur d'énergie donnée). Pour continuer cette étude, il faudrait reprendre ce calcul en y intégrant une distribution des énergies pour chaque niveau de champ cristallin. Cette description permettrait de mieux tenir compte du désordre chimique et de la distribution des environnements possibles autour des ions  $\text{Tb}^{3+}$ , elle serait ainsi plus proche des niveaux larges observés lors de mesures de diffusion inélastique de neutrons (cf. FIGURE 4.23).

### 4.III.3. Étude de la diffusion diffuse

Une série de mesures de diffraction sur poudre a été réalisée sur le composé TbMox, avec des acquisitions à plusieurs températures comprises entre 50 mK et 40 K sur le diffractomètre D1B (l'ILL, dans un cryostat à dilution). La FIGURE 4.32 montre les diffractogrammes obtenus lors de ces mesures.

La quasi-totalité des pics observés sur la FIGURE 4.32 peuvent être indexés à l'aide de la structure nucléaire du composé TbMox. Cependant, un pic supplémentaire est observé en dessous de 600 mK et  $Q = 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ , ce dernier ne peut pas être indexé à partir de la structure pyrochlore en autorisant des valeurs entières ou demi-entières pour les indices de Miller. Dans le composé  $\text{Tb}_{2+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{7+y}$  présentant un ordre à longue distance, des pics de Bragg magnétiques sont observés dans les mesures de diffraction de neutrons en  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  et en  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2})$  [195], alors que dans le  $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ , l'ordre à longue distance résulte d'interactions globalement ferromagnétiques, et l'intensité magnétique est observée pour des valeurs entières des indices de Miller (en (111), (200), etc.) [198]. Il semblerait donc que ce pic soit dû à une impureté magnétique présente dans l'échantillon (les structures magnétiques de  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  et  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  n'ont pas permis d'attribuer ce pic [226,227]), et que le composé TbMox ne présente pas d'ordre magnétique à longue distance jusqu'à une température de 50 mK.



**FIGURE 4.32.** *Diffractogrammes de neutrons mesurés sur le composé  $TbMox$  à différentes températures comprises entre 50 mK et 40 K (sur D1B, ILL avec  $\lambda = 2.52 \text{ \AA}$ ). Les pics de la structure pyrochlore sont indexés, les symboles \* et # correspondent respectivement au cuivre et à l'aluminium présents dans l'environnement échantillon.*

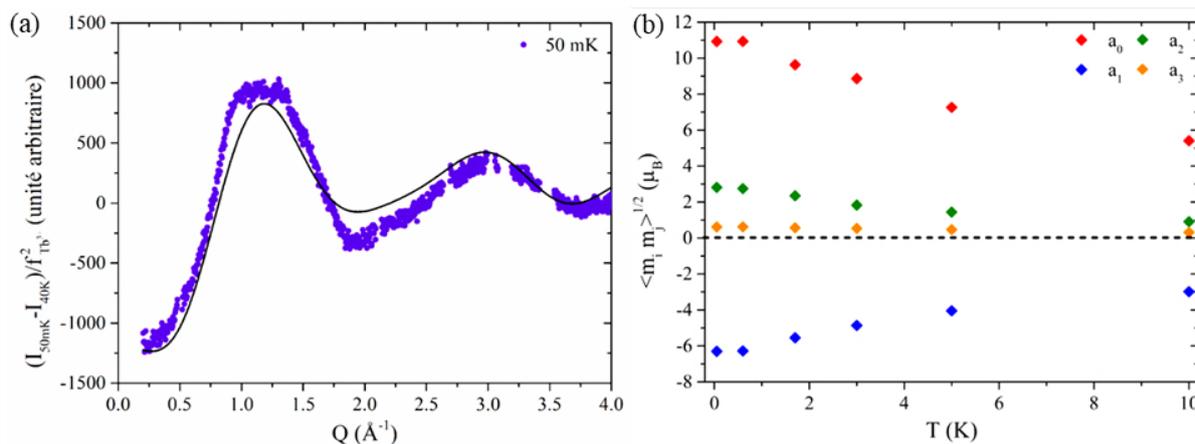
Les mesures de diffraction de neutrons montrent cependant la présence d'un signal de diffusion diffuse (en insert dans la FIGURE 4.32), obtenu par la soustraction des données mesurées à haute température (température à laquelle les corrélations magnétiques peuvent être négligées, ici à 40 K) aux données à basse température (ici entre 50 mK et 10 K). Le signal ainsi obtenu est très proche de celui observé dans le  $Tb_2Ti_2O_7$  (cf. FIGURE 4.6), mais également dans  $Tb_2Hf_2O_7$  [140] et  $Tb_2ScNbO_7$  [199]. Ce signal est dû à la présence de corrélations à courte portée, et sa forme est caractéristique d'un comportement de liquide de spin [185].

La FIGURE 4.33 montre l'ajustement des données par un modèle de diffusion par des spins corrélés de façon isotrope, selon l'équation (4.9). Lors de cet ajustement, les différents voisinages ont été introduits successivement, et nous avons alors observé que seuls les 3 premiers voisins contribuent au signal observé (les distances et le nombres de voisins sont donnés dans la TABLE 4.4). Au-delà, la prise en compte d'un voisin supplémentaire n'apporte pas d'amélioration significative pour reproduire les données.

	1 <sup>ers</sup> voisins	2 <sup>èmes</sup> voisins	3 <sup>èmes</sup> voisins
$d_j \text{ (\AA)}$	3.65	6.33	7.30
Nombre de $j^{\text{ièmes}}$ voisins	6	12	12

**TABLE 4.4.** *Résumé des distances avec les  $j^{\text{ièmes}}$  voisins, ainsi que leurs nombres.*

L'ajustement des données par le modèle présenté précédemment donne accès aux paramètres  $a_j$  (définis dans l'équation (4.9) tels que  $a_j = -\langle m_i m_j \rangle$ ). Ainsi, le paramètre  $a_0$  renseigne directement sur le moment magnétique mis en jeu par les ions  $Tb^{3+}$  ( $a_0 = -m_0^2$ ), et les autres coefficients ( $\langle m_i m_j \rangle^{1/2} = -a_j^{1/2}$ ) renseignent sur l'amplitude et la nature des corrélations avec les  $j^{\text{ième}}$  voisins. Les coefficients obtenus sont donnés dans la FIGURE 4.33.



**FIGURE 4.33.** (a) Exemple d'analyse de diffusion diffuse magnétique (sur les données mesurées à 50 mK sur D1B) par un modèle d'un ordre magnétique à courte distance en prenant en compte les 3 premiers voisins, et (b) le résultat de cette analyse. La quantité  $\langle m_i m_j \rangle^{1/2}$  permet de quantifier l'amplitude des corrélations, et son signe renseigne sur la nature de ces corrélations.

Ainsi, le modèle utilisé permet de bien reproduire les données expérimentales à partir des interactions mettant en jeu les 3 premiers voisins. La principale information ressortant du traitement de ces données est le signe négatif observé pour les corrélations entre premiers voisins, montrant que ces interactions sont de nature antiferromagnétique. L'ajustement des données devrait également donner accès au moment magnétique par ion  $\text{Tb}^{3+}$ , cependant, le moment obtenu lors de cette étude est de  $11 \mu_B$ , ce qui n'est pas physiquement acceptable (la valeur du moment magnétique étant limitée par celle de l'ion libre, c'est-à-dire  $9 \mu_B$ ). Nous n'avons malheureusement pas trouvé l'origine de cette inconsistance dans le traitement de ces données.

#### 4.III.4. Conclusion et perspectives

Dans le composé  $\text{TbMox}$ , la présence d'un désordre chimique important donne incontestablement lieu à une distribution des environnements possibles autour de la terre rare, et ceci se traduit par des niveaux de champ cristallin très élargis par rapport aux composés parents ( $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  et  $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ).

Deux résultats majeurs ont été obtenus lors de l'étude de ce composé. Tout d'abord, un mode autour de 0.3 meV a été observé lors des mesures de diffusion inélastique des neutrons, que nous avons interprété comme issu de la levée de dégénérescence du doublet fondamental. De plus, les corrélations magnétiques observées via le signal de diffusion diffuse magnétique sont semblables à celles observées dans le composé  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Ce résultat suggère que le désordre introduit dans ce système impacte les propriétés de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$  (notamment son schéma de champ cristallin), mais pas ou peu les interactions entre les  $\text{Tb}^{3+}$ , ce qui est particulièrement surprenant considérant la sensibilité des composés parents et notamment celle du  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  [194,195].

Pour la poursuite de ce travail, il serait intéressant d'étudier la dispersion du mode observé autour de 0.3 meV. Cette caractérisation supplémentaire pourrait permettre d'identifier

l'origine de la levée de dégénérescence dont est issu de ce mode. En effet, un mode dispersif est attendu dans le cas où la levée de dégénérescence de l'état fondamental provient des interactions (telle qu'observée dans les composés parents  $Tb_2Ti_2O_7$  et  $Tb_2Sn_2O_7$  [189]), alors que ce mode ne devrait pas être dispersif s'il provient du désordre.

Pour ce faire, il serait nécessaire d'effectuer une mesure de diffusion inélastique sur un échantillon monocristallin à l'aide d'un spectromètre avec une haute résolution (tel que les spectromètres IN5 ou THALES de l'ILL). Lors des mesures réalisées sur des échantillons sous forme de poudre, les signaux sont moyennés, il serait alors très délicat de conclure sur la dispersion du mode à 0.3 meV à partir de telles mesures, et à l'heure actuelle, faute de monocristaux disponibles, nous n'avons pas pu effectuer cette caractérisation.

## 4.IV. Étude du composé $Nd_2(TiZrHfScNb)_2O_7$

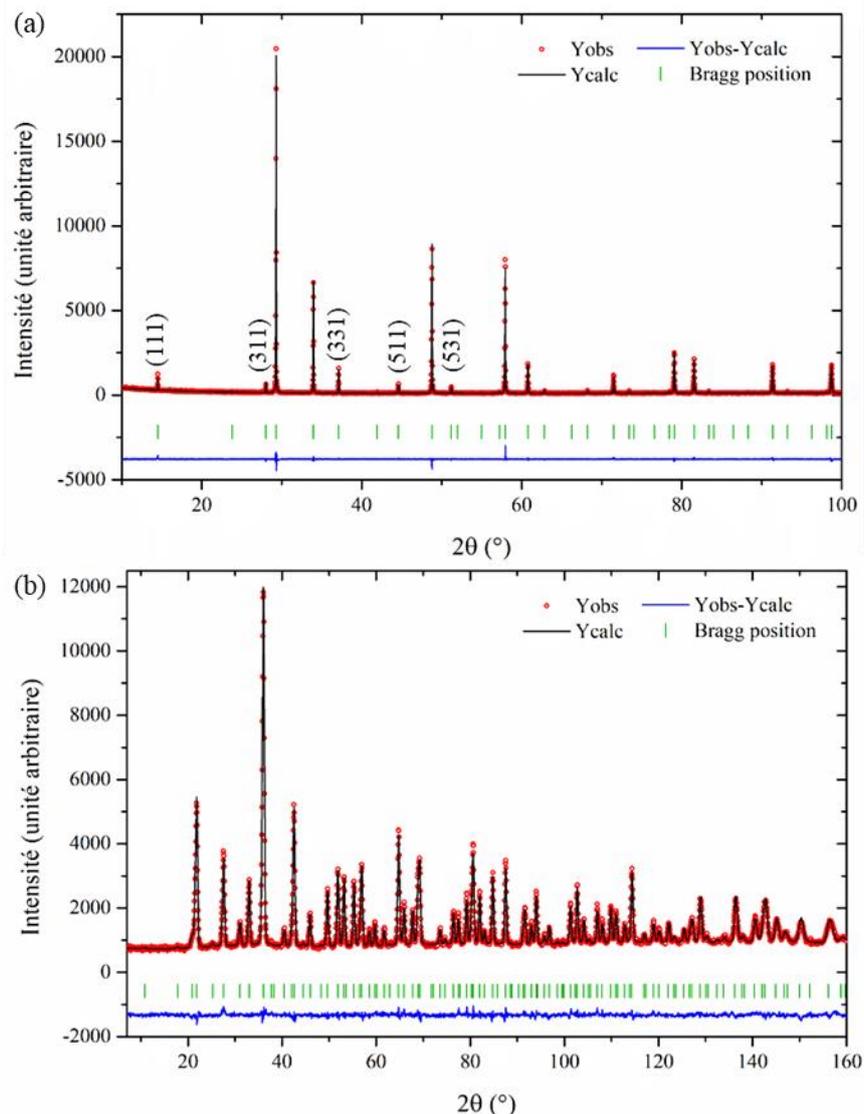
### 4.IV.1. Étude préliminaire

#### 4.IV.1.a. Caractérisation structurale

Les diffractogrammes de rayons X (réalisés au laboratoire) et de neutrons (mesurés sur HRPT, SINQ) sur poudre, présentés en FIGURE 4.34, permettent de confirmer que le composé  $Nd_2(TiZrHfScNb)_2O_7$  (noté par la suite NdMox) possède bien une structure pyrochlore avec un paramètre de maille 10.558 Å. Les informations obtenues grâce aux affinements structuraux (paramètre de maille, position x de l'atome d'oxygène sur site 48f, facteurs d'agitation thermique isotropes  $B_{iso}$ ) ainsi que les facteurs de confiance sont regroupés dans la TABLE 4.5.

Lors de ces affinements, la prise en compte d'une inversion entre les deux sites cationiques n'a pas apporté d'amélioration. Parmi les différents cations introduits sur le site B, les composés parents  $Nd_2Zr_2O_7$ ,  $Nd_2Hf_2O_7$  et  $Nd_2ScNdO_7$  possèdent tous les trois la structure pyrochlore. La question de l'inversion serait ici particulièrement légitime entre les ions  $Nd^{3+}$  (de rayon ionique 1.11Å) et les ions  $Sc^{3+}$  (de rayon ionique 0.89Å en coordinence VIII). La différence entre les longueurs de diffusion des neutrons de ces deux éléments ( $b_{coh}(Nd^{3+}) = 7.7$  fm et  $b_{coh}(Sc^{3+}) = 12.3$  fm [79]) permet un contraste suffisant pour que de telles inversions soient visibles lors des affinements structuraux.

Pour compléter cette étude structurale, il pourrait être intéressant d'obtenir une caractérisation structurale plus poussée de ce composé, et notamment d'effectuer des mesures de diffraction de neutrons et/ou de rayons X sur synchrotron en vue d'une analyse de la structure par la fonction de distribution de paires. Cette dernière pourrait permettre de s'assurer de l'absence d'une mise en ordre des cations autour des ions  $Nd^{3+}$ , une telle mise en ordre ayant été observée par cette technique dans le composé  $Nd_2ScNbO_7$  [209].



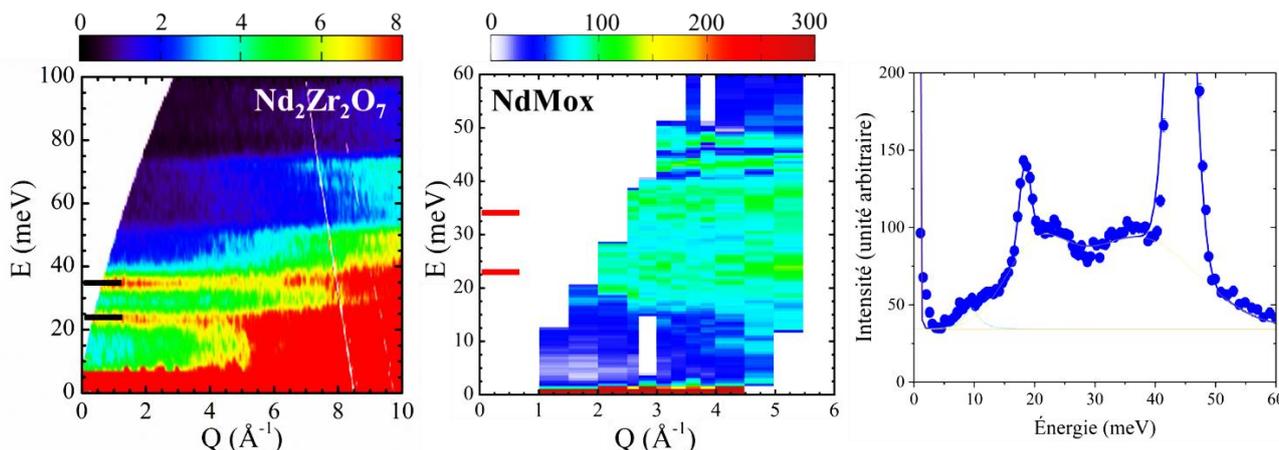
**FIGURE 4.34.** Affinement structural des diffractogrammes (a) de rayons X et (b) de neutrons (acquisition sur HRPT avec  $\lambda = 1.15 \text{ \AA}$ ) sur poudre pour le composé NdMox. Les facteurs de confiance correspondants sont respectivement  $R_P = 16.5$ ,  $R_{WP} = 14.5$  et  $\chi^2 = 1.43$  ;  $R_P = 10.3$ ,  $R_{WP} = 9.69$  et  $\chi^2 = 1.79$ .

a (Å)	x(O <sub>48f</sub> )	B <sub>iso</sub>				Facteurs de confiance (DRX / Neutrons)		
		RE <sub>16d</sub>	M <sub>16c</sub>	O <sub>8b</sub>	O <sub>48f</sub>	R <sub>P</sub>	R <sub>WP</sub>	$\chi^2$
10.558	0.330	0.660	0.590	0.300	0.966	16.5	14.5	1.43
						10.3	9.69	1.79

**TABLE 4.5.** Résultats des affinements structuraux du composé NdMox.

#### 4.IV.1.b. Anisotropie magnétique

Le schéma de champ cristallin a été étudié dans le composé NdMox par une mesure de diffusion inélastique de neutrons sur le spectromètre EIGER (SINQ, PSI) à 1.5 K. La carte d'intensité obtenue est donnée en FIGURE 4.35.



**FIGURE 4.35.** Carte d'intensité de neutrons diffusés mesurée pour le composé  $\text{NdMox}$  (sur EIGER à 1.5 K avec  $k_F = 2.66 \text{ \AA}^{-1}$ ) et en comparaison celle du  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  [200], ainsi qu'une coupe de la carte d'intensité mesurée sur le  $\text{NdMox}$  en  $Q = 3.5 \text{ \AA}^{-1}$  (les deux signaux très intenses à 18 et 44 meV sont des contaminations harmoniques qui ont été soustraites lors du tracé de la carte d'intensité). Pour aider à la lecture, les niveaux de champ cristallin du  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  sont reportés sur les deux cartes.

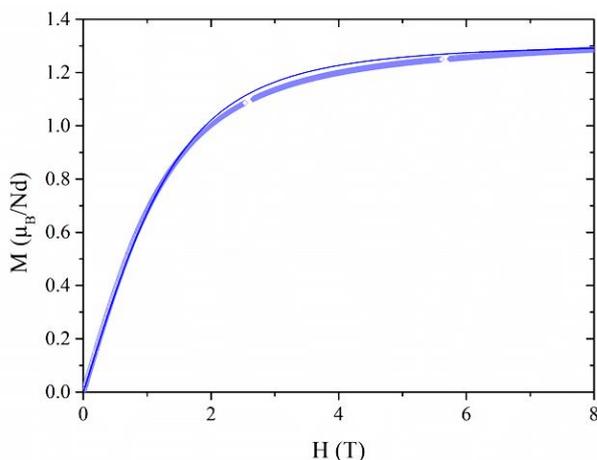
La carte d'intensité de neutrons diffusés mesurée sur le composé  $\text{NdMox}$  montre la présence de deux niveaux assez larges à des énergies de 25 et de 35 meV. Ce schéma est très proche de celui observé dans le  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  [200], suggérant que les propriétés de l'état fondamental et l'anisotropie magnétique des ions  $\text{Nd}^{3+}$  du  $\text{NdMox}$  sont semblables à celles du  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ . La fonction d'onde du doublet fondamental devrait alors principalement être constituée des termes  $|J = 9/2, m_J = \pm 9/2\rangle$  et  $|J = 9/2, m_J = \pm 3/2\rangle$ , donnant au doublet fondamental des propriétés semblables à celles du  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  : une anisotropie Ising et un moment magnétique d'environ  $2.4 \mu_B$  [201]).

On peut remarquer ici que les niveaux de champ cristallin sont beaucoup moins larges dans le composé  $\text{Nd}_2(\text{TiZrHfScNb})_2\text{O}_7$ , que dans les deux composés présentés dans les parties précédentes ( $\text{RE}_2(\text{TiZrHfGeSn})_2\text{O}_7$  avec  $\text{RE} = \text{Dy}$  et  $\text{Tb}$ ). En effet, les cations introduits sur le site B présentent une distribution de taille plus faible dans le cas du  $\text{NdMox}$  (l'écart type des rayons ioniques est de  $0.059 \text{ \AA}$  pour le  $\text{NdMox}$ , alors qu'il est de  $0.081 \text{ \AA}$  pour les  $\text{DyMox}$  et  $\text{TbMox}$ ), le désordre structural est donc moins important dans le cas du composé  $\text{NdMox}$ .

L'anisotropie magnétique de type Ising a été également confirmée par l'étude des courbes d'aimantation. La courbe d'aimantation mesurée sur le composé  $\text{NdMox}$  à 1.8 K et pour des champs magnétiques allant jusqu'à 8 T est donnée en FIGURE 4.36. Cette dernière met en évidence une saturation du moment magnétique à une valeur de  $1.3 \mu_B$ , soit environ la moitié de la valeur attendue (qui, au vu des propriétés du doublet fondamental, est de l'ordre de  $2.3 \mu_B$ ). L'analyse quantitative de la courbe d'aimantation par un modèle de spin effectif 1/2 (présenté dans le paragraphe 4.II.1.b), permet de bien reproduire les données expérimentales.

Le facteur de Landé effectif ainsi déterminé ( $g = 5.25$ ) est plus faible que celui attendu pour un doublet fondamental purement  $|J = 9/2, m_J = \pm 9/2\rangle$ , qui est de  $g = 2g_J = 6.54$ , ce qui confirme le mélange de termes de différents  $m_J$  dans la fonction d'onde du doublet fondamental. Le facteur de Landé effectif déterminé pour le  $\text{NdMox}$  correspond à un moment magnétique de  $m_{\text{Nd}} = g \cdot S \mu_B$  (avec  $S = 1/2$ ), soit  $m_{\text{Nd}} = 2.6 \mu_B$ , ce qui est cohérent avec le moment magnétique

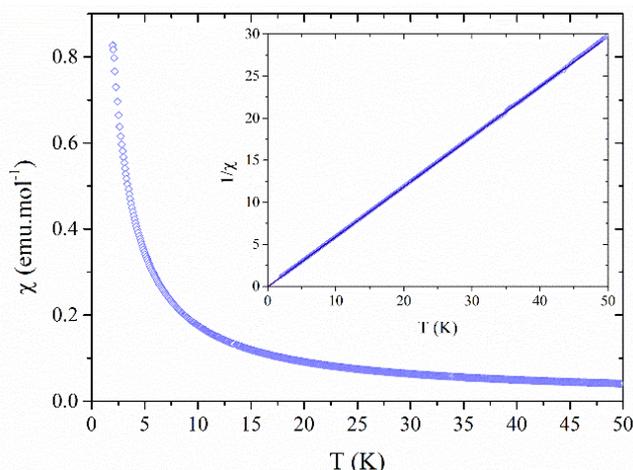
attendu considérant les données de diffusion inélastique et la ressemblance du schéma de champ cristallin avec le composé  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ .



**FIGURE 4.36.** Courbe d'aimantation  $M(H)$  mesurée sur le composé  $\text{NdMox}$  à 1.8 K et pour des champs magnétiques allant jusqu'à 8 T. Le trait plein correspond au fit par un modèle de spin effectif 1/2 selon l'équation (4.6).

#### 4.IV.1.c. Mesures d'aimantation

La FIGURE 4.37 montre l'évolution de la susceptibilité magnétique en fonction de la température, mesurée entre 2 et 300K sous un champ magnétique de 500 Oe et selon un protocole ZFC. Cette mesure ne montre aucune anomalie dans la gamme de température étudiée, et la susceptibilité magnétique présente un comportement paramagnétique suivant une loi de Curie Weiss.

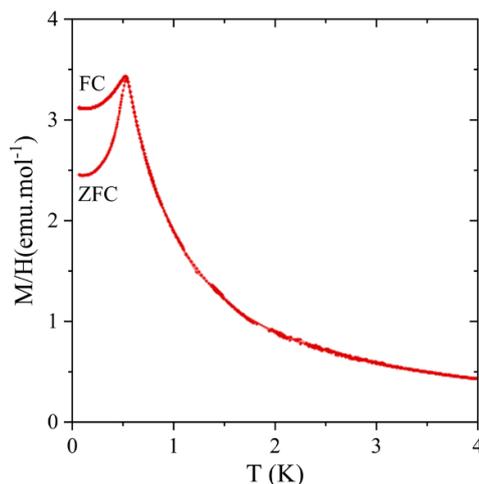


**FIGURE 4.37.** Évolution de la susceptibilité magnétique (ZFC) avec la température mesurée entre 1.8 et 300 K avec un champ magnétique de 500 Oe pour le composé  $\text{NdMox}$ .

Le traitement des données par une loi de Curie Weiss a été réalisé sur une gamme de température entre 10 et 50 K (pour minimiser l'effet des corrélations à basse température et l'effet des niveaux de champ cristallin à haute température). Ce dernier mène à un moment magnétique de  $2.6 \mu_B$  par  $\text{Nd}^{3+}$ , ce qui est cohérent avec le moment magnétique attendu pour le doublet fondamental (à partir de l'étude présentée au paragraphe précédent), et à une température de Curie Weiss de  $\theta_{\text{CW}} = 0.13$  K. Une température de Curie Weiss positive (de

0.12 K [200]) est également observée dans le  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , où elle est particulièrement surprenante considérant le fait que l'état fondamental dans ce composé est un état ordonné de type « All-in All-out », qui est normalement prédit dans un système de spins Ising couplés antiferromagnétiquement (cf. paragraphe 4.I.1).

En complément, une mesure de l'évolution de l'aimantation avec la température a également été réalisée à basse température (jusqu'à 70 mK) sous un champ magnétique de 100 Oe, et selon les deux protocoles ZFC et FC. Le résultat de cette mesure est donné en FIGURE 4.38.



**FIGURE 4.38.** Évolution de l'aimantation ( $M/H$ ) avec la température pour le composé  $\text{NdMox}$  sous un champ magnétique de 100 Oe et selon les protocoles ZFC et FC.

Cette mesure d'aimantation à basse température met en évidence une irréversibilité entre les courbes ZFC et FC observée à une température d'environ 550 mK, et la forme de la courbe est caractéristique d'une transition vers un ordre antiferromagnétique. Le composé  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  présente un comportement similaire : une transition antiferromagnétique est observée (vers un ordre « All-in All-out ») avec une température de Néel  $T_N = 300$  mK [201].

En conclusion de cette étude préliminaire, le composé  $\text{NdMox}$  présente un réseau pyrochlore intact. L'étude du champ cristallin et des courbes d'aimantation a montré que les ions  $\text{Nd}^{3+}$  possèdent un doublet fondamental avec des caractéristiques semblables à celui du  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ . Des caractérisations supplémentaires (mesure de chaleur spécifique, de susceptibilité magnétique AC et diffusion de neutrons) ont été réalisées pour compléter l'étude de la transition observée à 550 mK.

#### **4.IV.2. Étude de la chaleur spécifique**

Une mesure de chaleur spécifique a été réalisée à basse température (jusqu'à 400 mK) sur le composé  $\text{NdMox}$ . La courbe obtenue (FIGURE 4.39) présente un pic très fin (semblable à une transition  $\lambda$ ) à une température de 550 mK, dont la forme est caractéristique d'une mise en ordre à longue distance.

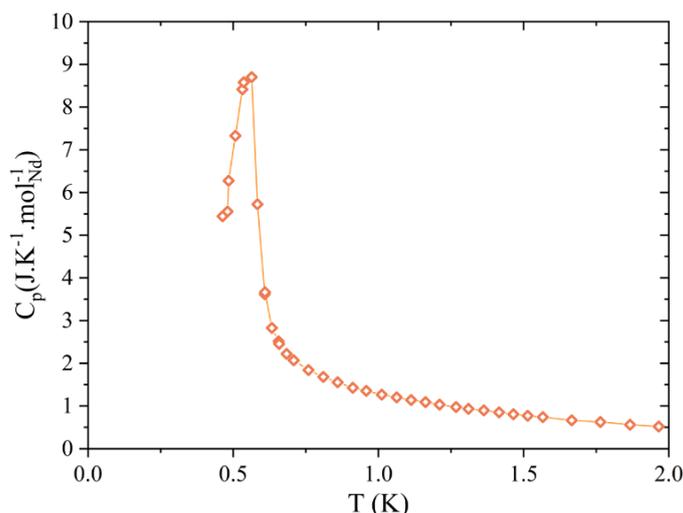


FIGURE 4.39. Chaleur spécifique mesurée en champ nul sur le composé NdMox.

### 4.IV.3. Étude de la susceptibilité magnétique AC

La présence d'une mise en ordre à longue distance dans le composé NdMox a également été confirmée par des mesures de susceptibilité magnétique en champ alternatif. Cette dernière a été mesurée entre 70 et 800 mK pour différentes fréquences du champ magnétique AC entre 0.21 et 57 Hz. Les courbes obtenues pour la partie réelle et la partie imaginaire de la susceptibilité magnétique AC sont données en FIGURE 4.40. Ces mesures confirment la présence d'une transition magnétique à une température de 550 mK.

La principale caractéristique de ces courbes est l'absence d'évolution (en particulier de la température de la transition) avec la fréquence du champ magnétique. Ce type de comportement est la signature d'un ordre à longue distance.

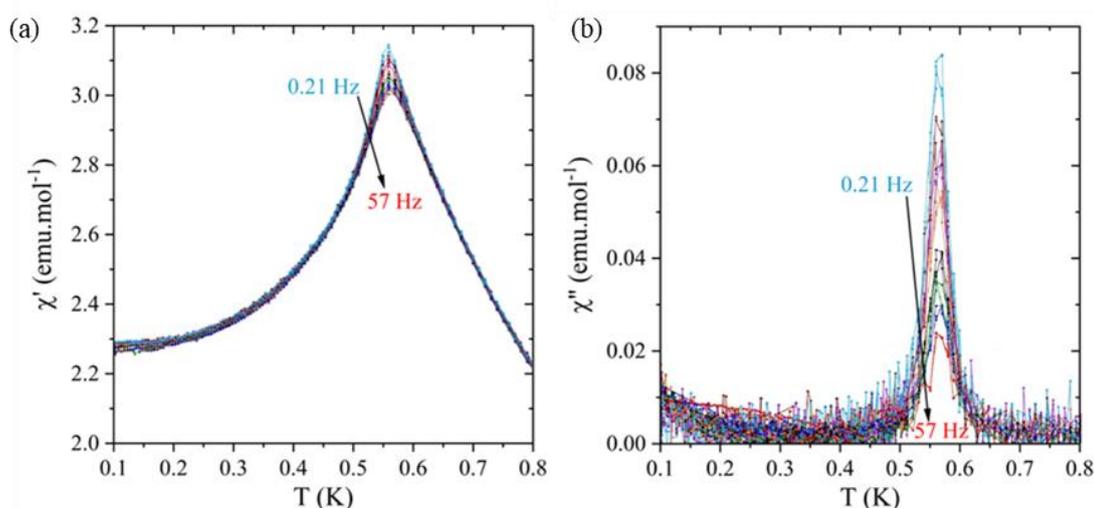
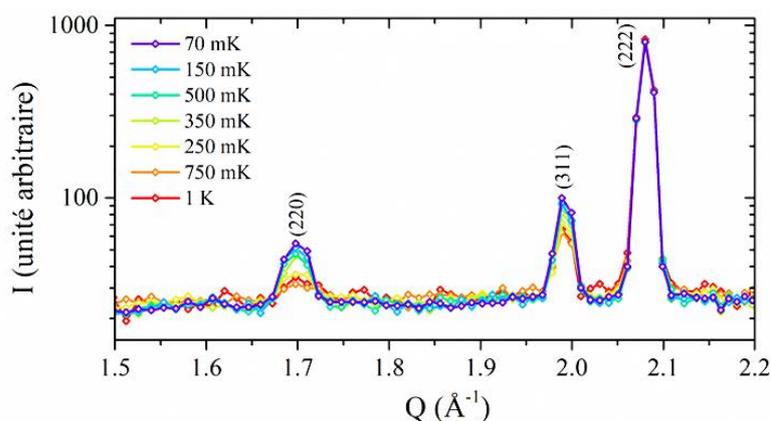


FIGURE 4.40. (a) Partie réelle et (b) partie imaginaire de la susceptibilité magnétique AC mesurée sur le composé NdMox en fonction de la température pour différentes fréquences.

#### 4.IV.4. Étude par diffusion inélastique des neutrons

La dernière mesure réalisée sur le composé NdMox a été une mesure de diffusion inélastique des neutrons sur le spectromètre FOCUS (SINQ, PSI). Cette mesure a deux objectifs : confirmer par l'étude de la ligne élastique que la mise ordre magnétique s'effectue selon une structure « All-in All-out », et étudier les excitations de basses énergies.

L'étude de la ligne élastique a été effectuée par une série de mesures à une longueur d'onde de 5 Å, soit une énergie incidente de 3.27 meV (donnant le meilleur compromis entre l'intensité, la résolution et la gamme de vecteur d'onde accessible). La FIGURE 4.41 montre l'évolution du signal mesuré (correspondant à une intégration de la carte d'intensité entre -0.1 et 0.1 meV) à différentes températures entre 70 mK et 1 K.

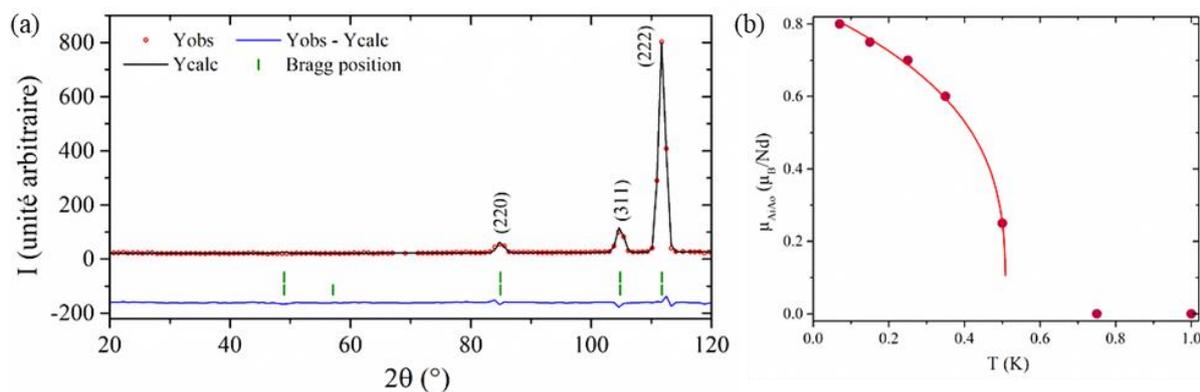


**FIGURE 4.41.** Évolution du signal élastique (intégré entre -0.1 et 0.1 meV) mesuré sur le composé NdMox à différentes températures (sur le spectromètre FOCUS avec  $\lambda = 5 \text{ \AA}$ ).

La FIGURE 4.41 met en évidence une augmentation de l'intensité des pics (220) et (311) à basse température, en accord avec le diffractogramme attendu pour un composé présentant une structure magnétique « All-in All-out ». Le moment magnétique mis en jeu dans cette structure a ensuite été affiné grâce au logiciel FullProf et à partir des informations structurales déterminées à température ambiante (présentée dans la TABLE 4.5). La FIGURE 4.42 montre un exemple d'affinement sur le signal élastique mesuré à 70 mK, ainsi que l'évolution du moment magnétique participant à la structure « All-in All-out » en fonction de la température. Le moment magnétique à 70 mK est ainsi de  $0.8 \mu_B$  par  $\text{Nd}^{3+}$ , ce qui correspond à la même valeur que celle reportée pour le  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  [201] et l'évolution du moment avec la température suit une loi de la forme :

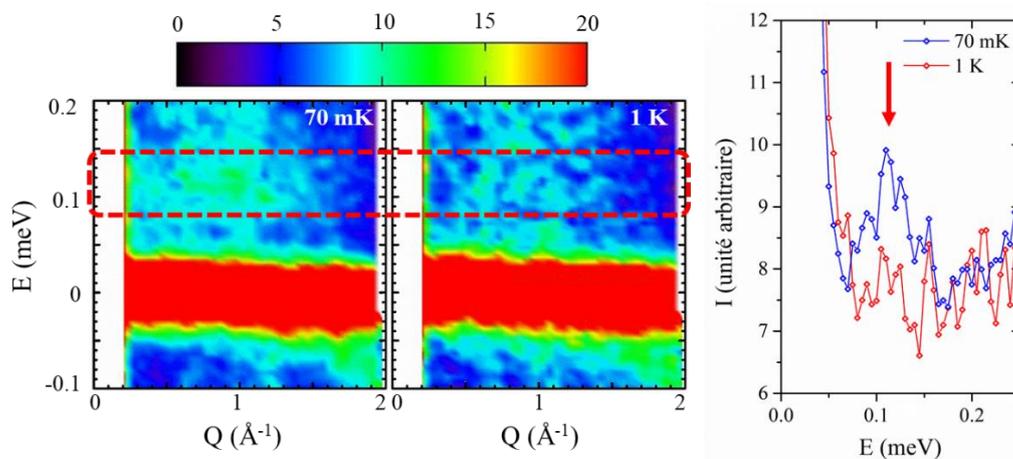
$$\mu_{\text{AiAo}}(T) = m_0 \cdot \left(1 - \frac{T}{T_N}\right)^\beta \quad (4.12)$$

où  $m_0$  correspond au moment magnétique à 0 K et  $\beta$  est l'exposant critique associé. Le traitement des données de la FIGURE 4.42 par cette loi donne un moment magnétique de  $m_0 = 0.84 \mu_B$ , une température de Néel  $T_N = 0.51 \text{ K}$  et un exposant critique de  $\beta = 0.31$ . Ce résultat est en bon accord avec la température de Néel déterminée par d'autres caractérisations (magnétométrie, chaleur spécifique), et l'exposant critique est proche de la valeur attendue pour un système Ising à 3 dimensions ( $\beta \sim 0.33$ ).



**FIGURE 4.42.** (a) Affinement du signal élastique mesuré à 70 mK sur le spectromètre FOCUS ( $\lambda = 5 \text{ \AA}$ ) sur le composé NdMox avec une structure magnétique de type « All-in All-out », et (b) évolution du moment magnétique des ions  $\text{Nd}^{3+}$  ordonnés dans la structure « All-in All-out » avec la température. La courbe correspond au traitement des données selon l'équation (4.12).

Pour étudier les excitations de basses énergies, deux mesures supplémentaires ont été réalisées à deux températures différentes : à 70 mK (correspondant à la température de base du cryostat) et à 1 K (dans le régime paramagnétique), et à une longueur d'onde de  $5.75 \text{ \AA}$  (correspondant à une énergie incidente de  $2.47 \text{ meV}$ ). La FIGURE 4.43 montre les cartes d'intensité obtenues à ces deux températures, ainsi que l'intensité intégrée sur la gamme  $Q = [0.5 \text{ \AA}^{-1} : 1.5 \text{ \AA}^{-1}]$ .



**FIGURE 4.43.** Carte d'intensité de neutrons diffusés mesurée pour le composé NdMox (sur FOCUS avec  $\lambda = 5.75 \text{ \AA}$ ) à 70 mK et 1 K, ainsi que la comparaison entre ces deux températures de l'intensité intégrée entre  $0.5$  et  $1.5 \text{ \AA}^{-1}$ .

Ces dernières mettent en évidence l'existence d'un mode d'excitation à une énergie d'environ  $0.1 \text{ meV}$ . Ce mode semble correspondre aux deux modes présents dans le  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  [203] : un mode plat à  $70 \text{ \mu eV}$ , ainsi que des excitations dispersives au-dessus de ce mode plat (et avec un maximum en énergie à  $0.25 \text{ meV}$ ). Ces deux modes sont la signature de la fragmentation dynamique ayant lieu dans ce composé. Des mesures supplémentaires de diffusion inélastique des neutrons réalisées sur un échantillon monocristallin de NdMox permettraient de résoudre les deux modes autour de  $0.1 \text{ meV}$  s'ils existent, puis le cas échéant d'étudier la dispersion, et ainsi de conclure sur une possible fragmentation de l'état excité dans le NdMox.

#### 4.IV.5. Conclusion et perspectives

Malgré le désordre chimique et son impact causant l'élargissement des niveaux de champ cristallin, le composé NdMox présente l'ordre à longue distance « All-in All-out », qui semble très robuste au désordre. Ce dernier a été confirmé par différentes techniques de caractérisation : mesures d'aimantation et susceptibilité magnétique AC, mesure de chaleur spécifique ainsi que par l'étude de la ligne élastique observée en diffusion inélastique des neutrons. En complément de ces mesures, une expérience de diffraction de neutrons permettrait de confirmer la structure magnétique de l'ordre magnétique observé. Dans ce sens, une tentative de mesure a été réalisée sur le diffractomètre HRPT (SINQ) équipé d'un insert à dilution. Cependant lors de cette dernière, aucun ordre magnétique n'a été observé (l'échantillon mesuré est issu de la même synthèse que ceux ayant servis pour les caractérisations présentées dans cette partie). Nous avons expliqué cette absence d'ordre magnétique, par un problème de thermalisation de l'échantillon (les rayons  $\gamma$  produits par le monochromateur chauffent l'échantillon lors de la mesure, et cet échauffement est suffisant pour que la température de l'échantillon soit supérieure à la température de Néel). Ce problème est fréquemment rencontré lors de mesure de diffusion neutronique sur ces systèmes dans cette gamme de température.

Pour la suite de l'étude du NdMox, il serait intéressant de déterminer si une fragmentation des excitations se produit dans ce composé. Des mesures de diffusion inélastique sur monocristal permettraient de répondre à cette question. L'obtention de monocristaux (actuellement non disponible pour ce composé) sera ici encore un enjeu majeur pour permettre la suite de cette étude. En effet, la fragmentation des excitations donne deux contributions dans le signal inélastique : un mode plat (dont la dispersion en Q est celle d'une glace de spin) et un mode dispersif (lié à l'ordre « All-in All-out »). L'étude sur monocristal permettrait d'une part de mieux séparer ces deux contributions, et d'autre part d'étudier leur dispersion en Q.

### 4.V. Conclusion partielle du chapitre

Au cours de ce chapitre, nous avons étudié l'impact du désordre chimique sur le comportement magnétique de trois pyrochlores de terre rare :  $RE_2(TiZrHfGeSn)_2O_7$  ( $RE = Dy$  et  $Tb$ ) et  $Nd_2(TiZrHfScNb)_2O_7$ . Dans ces trois systèmes, le désordre impacte incontestablement les propriétés de l'ion de terre rare, avec notamment un élargissement des niveaux de champ cristallin observé lors des mesures de diffusion inélastique. Bien que des caractérisations complémentaires soient indispensables pour répondre aux problématiques posées au début de ce chapitre, de premières conclusions peuvent d'ores et déjà être formulées.

Le composé à base de dysprosium (DyMox) a été étudié lors de ce travail pour tester la résistance au désordre de l'état fondamental glace de spin. Nous n'avons à ce jour pas déterminé clairement la nature de l'état fondamental de ce composé, mais trois scénarios ont été proposés pour expliquer les résultats observés : une ségrégation de clusters antiferromagnétiques dans une matrice glace de spin, un scénario homogène avec des défauts d'interaction ou encore la mise en place des corrélations liées à la structure (001). Pour ce composé, des mesures de

diffraction de neutrons aux petits angles pourraient permettre de différencier entre les différents scénarios. Une des difficultés majeures rencontrées lors de l'étude de ce composé est l'absorption des neutrons par le dysprosium. En absence de dysprosium isotopique, l'étude du composé équivalent à base d'holmium  $\text{Ho}_2(\text{TiZrHfGeSn})_2\text{O}_7$  pourrait permettre d'aider à la compréhension du comportement magnétique du  $\text{DyMox}$  ( $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  présentant également un état fondamental de type glace de spin très proche de celui du  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ).

Le composé à base de terbium ( $\text{TbMox}$ ) présente de façon surprenante un comportement très proche de celui du  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  avec une absence d'ordre à longue distance jusqu'à 50 mK, des corrélations (et donc un signal de diffusion diffuse) semblables au composé parent, ainsi qu'une levée de dégénérescence du doublet fondamental donnant un mode autour 0.3 meV. Il sera à présent nécessaire d'étudier plus en détail ce mode (et notamment sa dispersion si elle existe), afin de déterminer s'il provient du désordre ou des interactions (comme c'est le cas dans le  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , et qui indiquerait une étonnante résistance au désordre de cet état fondamental).

Le composé à base de néodyme ( $\text{NdMox}$ ) possède un ordre à longue distance de type « All-in All-out » avec un moment magnétique de  $0.8 \mu_B$  par  $\text{Nd}^{3+}$  (confirmé lors de ce travail par différentes techniques : mesures d'aimantation, de susceptibilité magnétique AC, de chaleur spécifique et l'étude du signal élastique obtenu en diffusion inélastique des neutrons). Les mesures de diffusion inélastique des neutrons ont également montré l'existence d'un mode excité autour de 0.1 meV, une étude plus poussée de ce mode (s'il contient une ou deux contributions, ainsi que la dispersion de ces dernières) permettraient de déterminer s'il existe une fragmentation des excitations.

Enfin, nous avons étudié trois composés modèles (avec trois terres rare différentes) lors de ce travail. Cependant, il pourrait être intéressant de mener ce type d'étude sur d'autres terres rares, ou encore d'introduire d'autres mélanges de cations sur le site B permettant de jouer à la fois sur les rayons ioniques moyens mais également sur l'écart type et donc sur le taux de désordre.



# CHAPITRE 5

## ÉTUDE DE SPINELLES À HAUTE ENTROPIE À BASE DE VANADIUM

---

5.I. Introduction.....	144
5.I.1. Structure spinelle.....	144
5.I.2. Propriétés magnétiques des spinelles à base de vanadium.....	145
5.I.2.a. Spinelles à base d'ions $\text{Cr}^{3+}$ .....	145
5.I.2.b. Spinelles à base d'ions $\text{V}^{3+}$ : cas de $\text{ZnV}_2\text{O}_4$ .....	146
5.I.2.c. Spinelles à base d'ions $\text{V}^{3+}$ : cas de $\text{MnV}_2\text{O}_4$ .....	148
5.I.2.d. Spinelles à base d'ions $\text{V}^{3+}$ : cas de $\text{FeV}_2\text{O}_4$ .....	149
5.I.3. Motivation de l'étude.....	150
5.II. Synthèse du composé $(\text{MgCoNiCuZn})\text{V}_2\text{O}_4$ .....	151
5.II.1. Choix de la composition.....	151
5.II.2. Synthèse en tube scellé.....	151
5.II.3. Synthèse par SPS.....	152
5.III. Synthèse et étude du composé $(\text{MgMnFeCoZn})\text{V}_2\text{O}_4$ .....	154
5.III.1. Synthèse et caractérisation structurale.....	154
5.III.2. Mesures d'aimantation.....	156
5.III.3. Mesures de chaleur spécifique.....	157
5.III.4. Mesures de diffraction de neutrons.....	157
5.III.5. Mesures de diffraction des rayons X en température.....	160
5.III.6. Discussion et conclusion.....	162
5.IV. Conclusion partielle du chapitre.....	164

## 5.I. Introduction

### 5.I.1. Structure spinelle

Les spinelles sont des oxydes de formule chimique  $AB_2O_4$ . Ils cristallisent généralement dans une structure cubique (FIGURE 5.1) appartenant au groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$  (n° 227). Cette structure peut être construite à partir d'un empilement cubique à faces centrées des anions  $O^{2-}$ , dans lequel  $1/8^{\text{ème}}$  des sites tétraédriques sont occupés par le cation divalent  $A^{2+}$  et la moitié des sites octaédriques sont occupés par le cation trivalent  $B^{3+}$ . Ce cas est celui du spinelle direct (qui nous intéressera dans ce chapitre), un autre cas de spinelle dit inverse peut également être rencontré. Dans ce cas,  $1/8^{\text{ème}}$  des sites tétraédriques sont occupés par le cation trivalent  $B^{3+}$ , un quart des sites octaédriques sont également occupés par le cation trivalent  $B^{3+}$ , et un autre quart par le cation divalent  $A^{2+}$ .

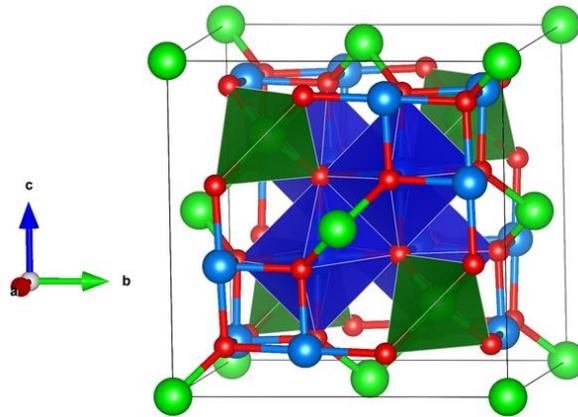


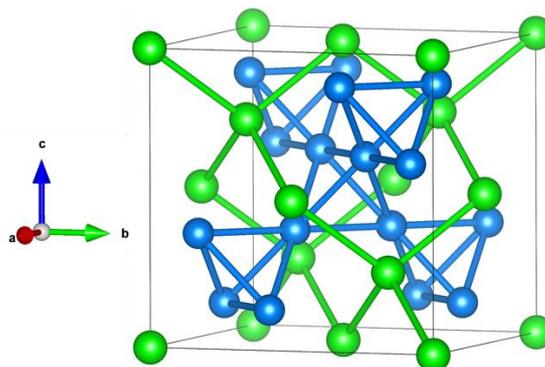
FIGURE 5.1. Structure spinelle  $AB_2O_4$  dans laquelle les ions  $A^{2+}$ ,  $B^{3+}$ ,  $O^{2-}$  sont respectivement représentés en vert, bleu et rouge.

Les coordonnées des atomes dans cette structure (dans le cas d'un spinelle direct) sont regroupées dans la TABLE 5.1, elles sont données avec le choix d'origine 1 du groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$ , pour lequel l'origine est placée au niveau de l'ion  $A^{2+}$ .

Atome	Position de Wyckoff	Symétrie du site	Coordonnées
A	8a	$\bar{4}3m$ ( $T_d$ )	(0, 0, 0)
B	16d	$\bar{3}m$ ( $D_{3d}$ )	$\left(\frac{5}{8}, \frac{5}{8}, \frac{5}{8}\right)$
O	32e	3m ( $C_{3v}$ )	(x, x, x)

TABLE 5.1. Coordonnées des atomes dans la structure spinelle, ainsi que les positions de Wyckoff et les symétries ponctuelles associées.

Dans le cadre de l'étude des propriétés magnétiques de ces composés, la structure spinelle est fréquemment décrite à partir de ses deux sous-réseaux cationiques : un premier sous-réseau de type diamant sur lequel sont placés les cations  $A^{2+}$  (en environnement tétraédrique) et un sous-réseau pyrochlore sur lequel sont placés les cations  $B^{3+}$  (en environnement octaédrique). La description de la structure spinelle à partir de ces deux sous-réseaux est illustrée en FIGURE 5.2.



**FIGURE 5.2.** Représentation des deux sous-réseaux cationiques de la structure spinelle (par simplification, les atomes d'oxygène ont été omis) : les ions  $A^{2+}$  (en bleu) et  $B^{3+}$  (en vert) formant respectivement un réseau diamant et un réseau pyrochlore.

Au cours de ce travail, nous nous sommes particulièrement intéressés aux spinelles à base de vanadium, dans lesquels les ions vanadium  $V^{3+}$  occupent les sites octaédriques (site B de la structure). Leur formule générale est ainsi  $AV_2O_4$ .

### **5.1.2. Propriétés magnétiques des spinelles à base de vanadium**

Cette partie est consacrée à la présentation des propriétés magnétiques des composés de type  $AV_2O_4$ . Nous y distinguerons 3 cas : A est un cation non-magnétique (en se basant sur l'exemple du composé  $ZnV_2O_4$ ), A est un cation magnétique ne présentant pas d'effet Jahn-Teller (avec l'exemple du composé  $MnV_2O_4$ ) et dans le dernier cas, A est un cation magnétique présentant un effet Jahn-Teller (avec l'exemple du composé  $FeV_2O_4$ ). Cependant avant de développer ces exemples, le cas d'un spinelle à base d'ions  $Cr^{3+}$  ( $ZnCr_2O_4$ ) sera brièvement présenté, ce dernier permettant d'introduire un premier exemple du comportement magnétique d'un composé à structure spinelle en absence de degré de liberté orbitalaire.

#### **5.1.2.a. Spinelles à base d'ions $Cr^{3+}$**

Les ions  $Cr^{3+}$  possèdent une configuration électronique de la couche de valence de type  $3d^3$ , conduisant en environnement octaédrique à une configuration électronique  $t_{2g}^3 e_g^0$ . Lorsque ces ions (d'anisotropie Heisenberg) sont placés sur le réseau pyrochlore de la structure spinelle, le système est géométriquement frustré en présence d'interactions antiferromagnétiques.

Un exemple de spinelle à base de chrome est le composé  $ZnCr_2O_4$ , dans lequel les ions  $Cr^{3+}$  sont les seuls cations magnétiques et interagissent selon des interactions fortement antiferromagnétiques (avec une température de Curie Weiss  $\theta_{CW} = -390$  K [228]). La frustration magnétique est telle dans ce type de système (spins Heisenberg sur un réseau pyrochlore avec un couplage antiferromagnétique) que les études théoriques suggèrent l'absence d'un ordre magnétique jusqu'à 0 K [229,230], malgré la présence de ces fortes corrélations. Un ordre magnétique est tout de même observé expérimentalement en dessous d'une température de  $T_N = 12.5$  K [228,231]. Cette mise en ordre est permise par une distorsion de la structure (de

cubique  $Fd\bar{3}m$  à quadratique  $I\bar{4}m2$  [232]), qui lève la dégénérescence des interactions à l'intérieur d'un tétraèdre (parmi les six couplages, deux sont caractérisés de « forts » et quatre de « faibles » ou inversement [233]), et diminue la frustration. L'ordre magnétique ainsi observé est représenté en FIGURE 5.3, il est caractérisé par un couplage antiferromagnétique le long d'un hexagone (formés par les arêtes de six tétraèdres reliés entre eux), et d'une somme nulle des spins sur un tétraèdre.

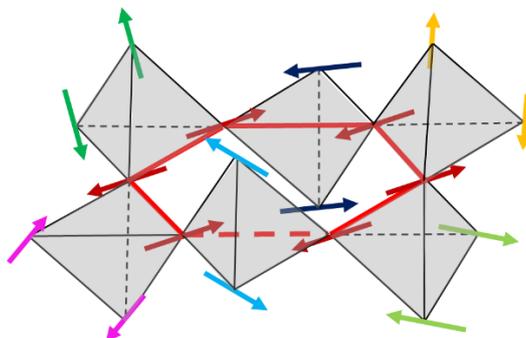


FIGURE 5.3. Mise en ordre magnétique des ions  $Cr^{3+}$  sur un hexagone dans le composé  $CrV_2O_4$ .

#### 5.1.2.b. Spinelles à base d'ions $V^{3+}$ : cas de $ZnV_2O_4$ (cation A non magnétique)

Les ions  $V^{3+}$  sont caractérisés par une configuration électronique de la couche de valence  $3d^2$  (pour l'ion libre), qui donne une configuration  $t_{2g}^2e_g^0$  lorsque les ions  $V^{3+}$  sont placés en environnement octaédrique. La différence avec les ions  $Cr^{3+}$  apparaît alors : dans le cas des ions  $V^{3+}$ , il y a deux électrons à placer dans des orbitales triplement dégénérées, ce qui engendre un degré de liberté orbitalaire qui n'existe pas dans le cas des ions  $Cr^{3+}$ .

Le premier cas de composé à base vanadium étudié dans la suite de cette partie est celui du  $ZnV_2O_4$ , ce dernier contenant sur le site A des ions  $Zn^{2+}$  qui sont non-magnétiques. Ce composé est caractérisé par deux transitions à basse température (à 40 et 50 K [234]), visibles notamment dans les mesures de susceptibilité magnétique (cf. FIGURE 5.4).

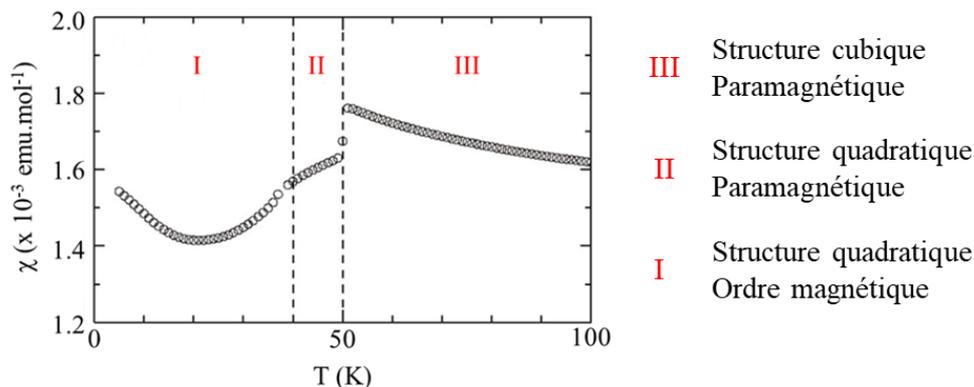


FIGURE 5.4. Évolution de la susceptibilité magnétique avec la température mesurée pour le composé  $ZnV_2O_4$  (d'après [234]).

La première transition observée à 50 K est une transition structurale de la structure cubique  $Fd\bar{3}m$  vers une structure quadratique  $I4_1/amd$  [235-237], associée à une distorsion tétragonale

de l'environnement autour des ions  $V^{3+}$  correspondant à une contraction de l'octaèdre le long de l'axe  $c$ . La structure quadratique alors adoptée par le composé  $ZnV_2O_4$  correspond à la moitié de la maille cubique, et est définie selon  $(a_{\text{cub}}/\sqrt{2}, a_{\text{cub}}/\sqrt{2}, a_{\text{cub}})$ , où  $a_{\text{cub}}$  est le paramètre de maille de la structure cubique. La définition de la structure quadratique à partir de la structure cubique, ainsi que les coordonnées des atomes sont données en FIGURE 5.5.

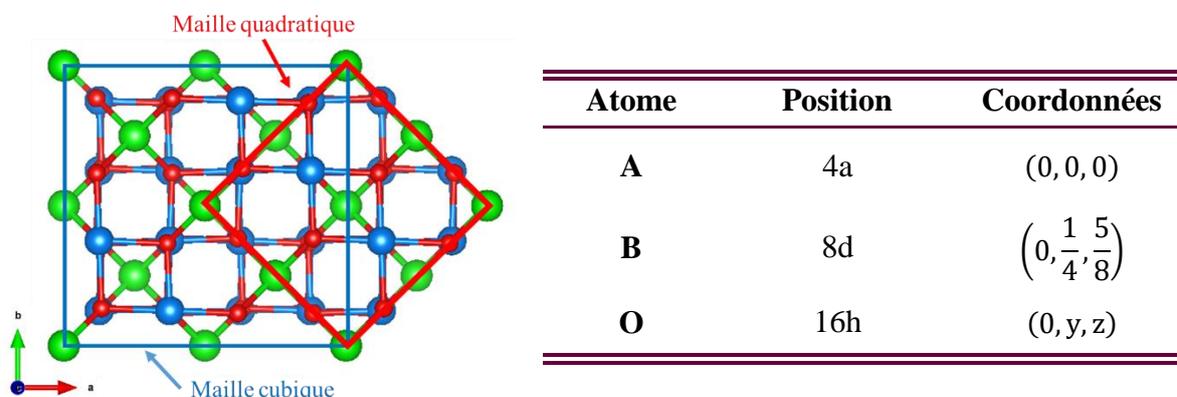


FIGURE 5.5. Obtention de la structure quadratique à partir de la structure spinelle cubique, ainsi que les coordonnées des atomes dans cette structure.

Cette transition structurale a pour conséquence une modification du schéma de champ cristallin et du remplissage des orbitales  $d$  (schématisé en FIGURE 5.6). Au-dessus de cette transition, la dégénérescence des orbitales  $d$  est levée par le champ cristallin octaédrique, en trois orbitales  $t_{2g}$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ) et 2 orbitales  $e_g$  ( $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$ ). En dessous de la température de transition, en présence de la distorsion tétragonale (effet Jahn-Teller avec compression selon l'axe  $c$ ), la dégénérescence des orbitales  $t_{2g}$  est levée avec la stabilisation de l'orbitale  $d_{xy}$  et la déstabilisation des deux orbitales  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$ . La dégénérescence des orbitales  $e_g$  est également levée. Cet effet, décrit ici pour un octaèdre isolé, est un effet coopératif : dans la structure spinelle, les octaèdres  $VO_6$  étant reliés par les arêtes, lorsqu'un octaèdre est déformé il tend à imposer la même déformation à ses voisins.

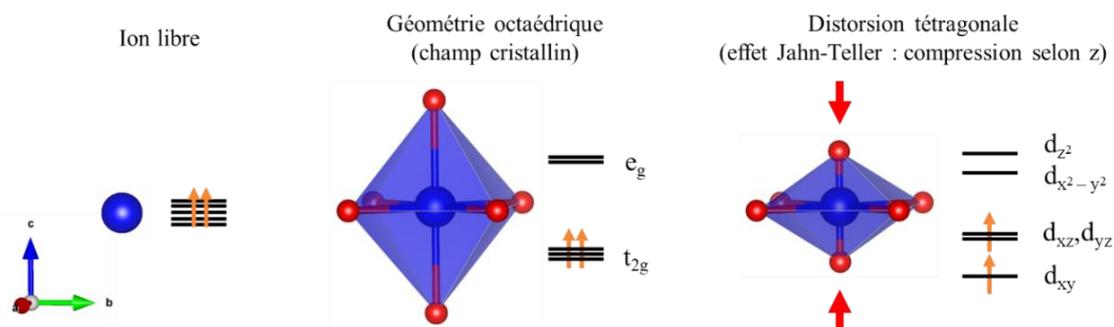


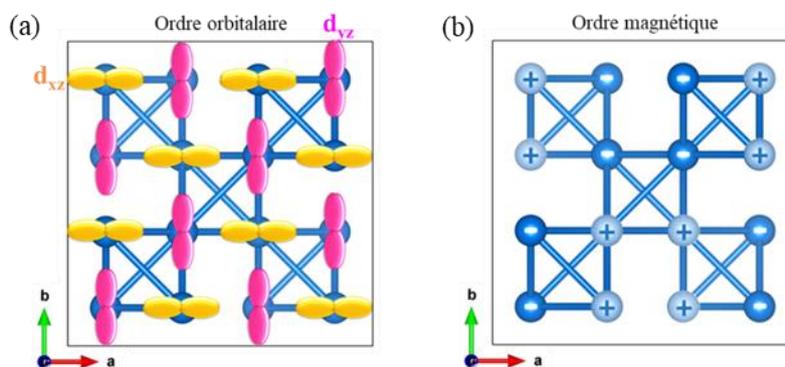
FIGURE 5.6. Schématisation de la distorsion tétragonale autour des ions  $V^{3+}$  à l'origine de la levée de dégénérescence des orbitales  $t_{2g}$  (l'effet est exagéré ici).

Cette transition structurale est associée à une mise en ordre orbitaire [238,239]. À la suite de la distorsion structurale, l'orbitale  $d_{xy}$  stabilisée est occupée par un électron, et le second électron peut occuper a priori l'une ou l'autre des orbitales  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$ . La mise en ordre orbitaire (illustrée en FIGURE 5.7) correspond à la sélection par l'électron de l'une des deux orbitales  $d_{xz}$  ou  $d_{yz}$ . Cette mise en ordre, illustrée à la FIGURE 5.7, s'effectue dans les plans  $ab$

(perpendiculaire à l'axe  $c$ ), et consiste en des chaînes d'orbitales de même nature le long des directions  $\langle 110 \rangle$  et  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ .

Cependant, la nature exacte de la mise en ordre orbitaire ne fait pas consensus. Deux modèles ont été principalement proposés, en fonction de l'ordre dans lequel sont traités les différents termes (effet Jahn-Teller, interaction d'échange et couplage spin-orbite). Le premier (présenté ci-dessus et proposé par Tsunetsugu et Motome [238,239]) correspond à un ordre « antiferro-orbitaire ». On peut ici noter que dans le cadre de ce modèle, le groupe d'espace de la structure est abaissé à  $I4_1/a$  avec la perte du miroir et du plan de glissement diamant. Dans le second modèle (proposé par Tchernyshyov [240]), la présence d'un couplage spin-orbite important donne lieu à une hybridation des orbitales  $d_{yz}$  et  $d_{xz}$  selon  $1/2(d_{yz} \pm id_{xz})$ . La nature « ferro-orbitaire » du couplage entre ces orbitales permet ainsi que conserver le groupe d'espace  $I4_1/amd$ . Dans ce composé, les mesures expérimentales suggèrent cependant la présence d'un ordre « antiferro-orbitaire » [234].

La seconde transition observée à 40 K est une transition magnétique vers un ordre antiferromagnétique [235], dont la structure magnétique consiste en des chaînes antiferromagnétiques (les spins  $y$  sont orientés de façon colinéaire à la direction  $\langle 001 \rangle$ ) le long des directions  $\langle 101 \rangle$  et  $\langle 011 \rangle$ . La FIGURE 5.7 illustre cet ordre magnétique. Il a été proposé (par Tsunetsugu et Motome [238,239]) que cette mise en ordre magnétique soit une conséquence directe de la mise en ordre orbitaire. En effet dans le modèle d'interactions de Kugel-Khomskii [241], la présence de chaînes d'orbitales de même nature dans les directions  $\langle 110 \rangle$  et  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$  augmente le couplage antiferromagnétique dans ces mêmes directions [242].



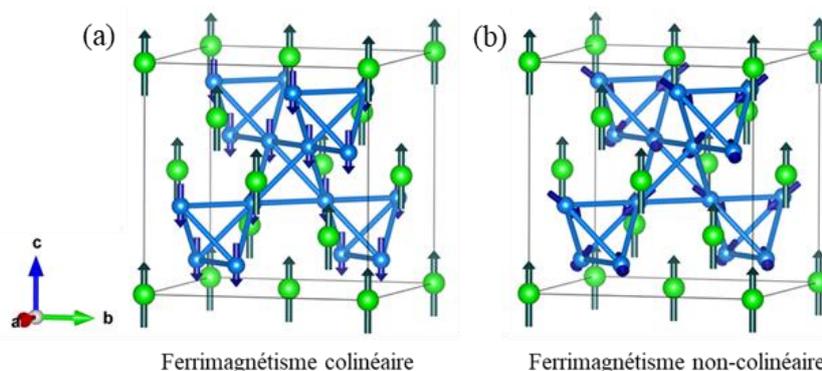
**FIGURE 5.7.** (a) Mise en ordre orbitaire et (b) mise en ordre magnétique proposées dans le composé  $ZnV_2O_4$ .

### 5.I.2.c. Spinelles à base d'ions $V^{3+}$ : cas de $MnV_2O_4$ (cation A magnétique sans effet Jahn-Teller)

Dans le second cas présenté ici, celui du composé  $MnV_2O_4$ , un ion magnétique sans effet Jahn-Teller ( $Mn^{2+}$  de configuration électronique  $3d^5$ ) est placé sur le site A de la structure spinelle. Le couplage magnétique entre les sites A et B étant relativement faible (les orbitales  $e_g$  des ions  $V^{3+}$  étant vides [243]), l'ajout d'un cation magnétique sur le site A permet d'étudier l'effet d'une perturbation supplémentaire par rapport au système  $ZnV_2O_4$  présenté ci-dessus.

Le composé  $\text{MnV}_2\text{O}_4$  présente deux transitions à basse température [244-246] :

- une première à une température de 56 K de nature purement magnétique correspondant à une transition d'un état paramagnétique vers un ordre ferrimagnétique colinéaire (les spins des ions  $\text{V}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$  sont orientés selon la direction  $\langle 001 \rangle$  et couplés antiferromagnétiquement).
- une seconde transition est observée à une température de 53 K, et correspond à une transition structurale (de la structure cubique  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$  vers une structure quadratique  $\text{I4}_1/\text{a}$  [247]) associée à une transition magnétique vers un ordre ferrimagnétique non-colinéaire, dans lequel les spins des ions  $\text{V}^{3+}$  sont tournés d'environ  $60^\circ$  par rapport à l'axe  $c$  [248]. On peut remarquer ici que cette structure est semblable à un état glace de spin ordonné des ions  $\text{V}^{3+}$  tel qu'observé dans le composé à structure pyrochlore  $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  [198]. Ces deux structures magnétiques sont représentées en FIGURE 5.8. Il a été proposé que cette transition structurale soit également associée à une mise en ordre orbitale selon un ordre « antiferro-orbitaire ». [249,250]), telle qu'illustrée en FIGURE 5.7.



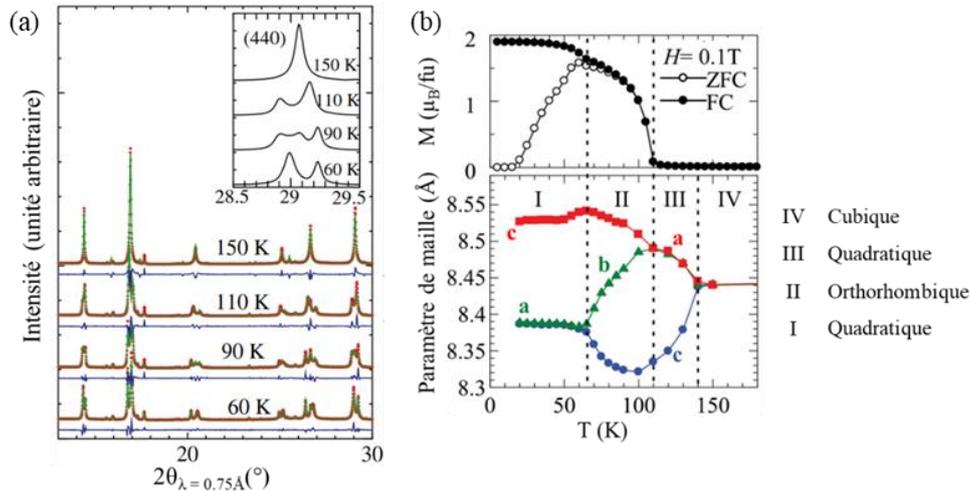
**FIGURE 5.8.** Ordres magnétiques observés dans le composé  $\text{MnV}_2\text{O}_4$  : (a) ferrimagnétique colinéaire en dessous de 56 K, et (b) ferrimagnétique non-colinéaire en dessous de 53 K.

#### 5.1.2.d. Spinelles à base d'ions $\text{V}^{3+}$ : cas de $\text{FeV}_2\text{O}_4$ (cation A magnétique avec un effet Jahn-Teller)

Le dernier cas présenté dans cette partie est celui de  $\text{FeV}_2\text{O}_4$ , qui possède une complexité supplémentaire apportée par le cation magnétique  $\text{Fe}^{2+}$  (de configuration électronique  $3d^6$ ) pouvant présenter une distorsion Jahn-Teller. À cause de cette dernière, l'évolution de la structure avec la température est beaucoup plus complexe pour ce composé que pour les autres systèmes présentés précédemment, avec la présence de trois transitions structurales (cf. FIGURE 5.9 [250,251]) :

- une première transition est observée à une température de 140 K. Elle correspond à une transition de la structure cubique  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$  vers une structure quadratique  $\text{I4}_1/\text{amd}$  (avec une compression selon l'axe  $c$ ) et est directement liée à l'effet Jahn-Teller des ions  $\text{Fe}^{2+}$ .
- une seconde transition est observée à une température de 110 K, qui correspond à une transition vers une structure orthorhombique et qui est conjointe avec une transition magnétique vers un ordre ferrimagnétique colinéaire [250,252].
- enfin, une troisième transition est observée à une température de 60 K, elle correspond à une transition vers une structure quadratique (avec une elongation selon l'axe  $c$ ). Cette dernière

transition est due à l'effet Jahn-Teller autour des ions  $V^{3+}$  (avec compression des octaèdres selon l'axe  $a$ ). Cependant, en présence d'une distorsion autour des ions  $Fe^{3+}$  une élongation globale selon la direction  $c$  est observée. Cette transition structurale coïncide avec une transition magnétique d'un ordre ferrimagnétique colinéaire vers un ordre ferrimagnétique non-colinéaire [252] (semblable à celui observé dans le cas du composé  $MnV_2O_4$ ), et il a également été proposé que cette transition soit associée avec une mise en ordre des orbitales de type « ferro-orbitaire » [248,252].



**FIGURE 5.9.** (a) Évolution du diffractogramme de neutrons mesuré à différentes températures sur le composé  $FeV_2O_4$  [251], et (b) mise en parallèle de l'évolution structurale avec une mesure d'aimantation en fonction de la température [250].

### 5.1.3. Motivation de l'étude

Plusieurs travaux se sont intéressés à des spinelles à haute entropie à base d'ions  $Fe^{3+}$  [253,254], d'ions  $Al^{3+}$  [253] et d'ions  $Cr^{3+}$  [253,255]. Les différentes compositions sont rassemblées dans la TABLE 5.2. À ce jour, aucune n'étude ne s'est intéressée aux spinelles à base d'ions  $V^{3+}$ .

Ion sur le site B	Composition	Référence
$Fe^{3+}$	$(MgFeCoNiCu)Fe_2O_4$	[253]
	$(MgCoNiCuZn)Fe_2O_4$	
	$(MnFeCoNiCu)Fe_2O_4$	
	$(MgMnCoNiCu)Fe_2O_4$	
$Al^{3+}$	$(MgFeNiZnCd)Fe_2O_4$	[254]
	$(MgCoNiCuZn)Al_2O_4$	[253]
$Cr^{3+}$	$(MgFeCoNiCu)Cr_2O_4$	[253,255]
	$(MgCoNiCuZn)Cr_2O_4$	
	$(MgMnCoNiCu)Cr_2O_4$	

**TABLE 5.2.** Composition de spinelles à haute entropie avec désordre introduit sur le site A.

Le travail effectué dans le cadre de cette thèse constitue une étude préliminaire sur la famille des spinelles à haute entropie à base de vanadium. Cette étude tentera de répondre à trois questions : Est-il possible de synthétiser des spinelles à haute entropie à base de vanadium ? Est-ce que les mises en ordre magnétique et orbitaire résistent au désordre ? et si oui, avec quelle structure ?

Dans la suite de ce paragraphe, nous présenterons les voies de synthèse mises en place pour la synthèse des composés  $(\text{MgCoNiCuZn})\text{V}_2\text{O}_4$  et  $(\text{MgMnFeCoZn})\text{V}_2\text{O}_4$ , puis l'étude du comportement magnétique de ce deuxième composé.

## 5.II. Synthèse du composé $(\text{MgCoNiCuZn})\text{V}_2\text{O}_4$

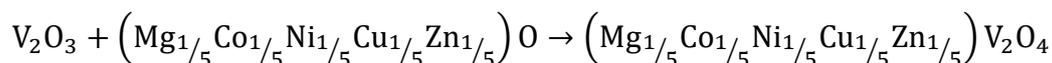
### 5.II.1. Choix de la composition

La première composition étudiée lors de ce travail est le  $(\text{MgCoNiCuZn})\text{V}_2\text{O}_4$ . Cette composition a été choisie en lien avec le premier composé stabilisé par l'entropie  $(\text{MgCoNiCuZn})\text{O}$ , l'idée étant d'étudier si le « cation »  $(\text{MgCoNiCuZn})^{2+}$  peut être introduit dans différentes structures pour donner un nouveau composé stabilisé par l'entropie.

Au niveau des composés parents, les composés  $\text{MgV}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoV}_2\text{O}_4$  et  $\text{ZnV}_2\text{O}_4$  présentent tous les trois une structure spinelle directe [256,257]. Un exemple de synthèse de la spinelle  $\text{CuV}_2\text{O}_4$  a également été rapporté [258], mais pour obtenir ce composé, il est nécessaire de réaliser la synthèse à haute température (1500 °C). Enfin, des essais (infructueux) de synthèses du composé  $\text{NiV}_2\text{O}_4$  ont été rapportés par Griffith [258], et ce à partir des précurseurs  $\text{NiO}$  et de  $\text{V}_2\text{O}_3$  sous flux d'argon et pour des températures allant jusqu'à 1500 °C.

### 5.II.2. Synthèse en tube scellé

Les premiers essais de synthèse ont été réalisés par voie solide en tubes scellés sous pression partielle d'argon. La synthèse en tube scellé est nécessaire pour conserver le vanadium au degré d'oxydation + III. Les précurseurs utilisés sont l'oxyde de vanadium  $\text{V}_2\text{O}_3$  et le composé  $(\text{MgCoNiCuZn})\text{O}$  préalablement synthétisé (par un traitement à 1000 °C pendant 12 h selon le protocole de la référence [26]). L'oxyde de vanadium commercial ne contenant pas uniquement le  $\text{V}_2\text{O}_3$ , ce dernier est soumis à un recuit préalable sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$  à 900 °C pendant 12 h afin de réduire les différents oxydes de vanadium IV et V. La réaction de synthèse du composé  $(\text{MgCoNiCuZn})\text{V}_2\text{O}_4$  est alors la suivante :



Les différents essais de synthèse ont été réalisés en utilisant des températures de traitement thermique comprises entre 1000 et 1200 °C (la température maximale étant limitée par l'utilisation de tube en silice). Une trempe est réalisée après chaque recuit permettant de figer le système à son état « haute température ».

Le diffractogramme de rayons X obtenu après plusieurs recuits à 1200 °C (la composition du système n'évoluant plus) est donné en FIGURE 5.10. Malgré la présence d'une phase majoritaire de structure spinelle, l'échantillon contient une quantité importante des précurseurs n'ayant pas réagi ( $V_2O_3$  et une phase de structure NaCl).

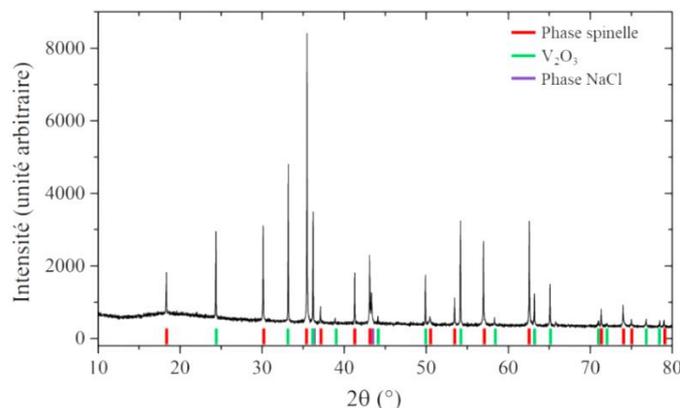


FIGURE 5.10. Diffractogramme de rayons X mesuré pour le composé  $(MgCoNiCuZn)V_2O_4$  après synthèse (2 traitements de 48 h à 1200 °C).

### 5.II.3. Synthèse par SPS

Afin d'atteindre des températures de synthèse plus élevées, plusieurs essais de synthèse par SPS (spark plasma sintering) ont été réalisés à différentes températures entre 1200 et 1600 °C. Cette voie de synthèse présente également l'avantage d'être réalisée en environnement réducteur (avec un moule et des pistons en graphite, et l'utilisation d'une surpression d'argon). Avant le frittage au SPS, un premier recuit à 900 °C pendant 36 h (correspondant aux conditions de synthèse du composé  $ZnV_2O_4$  [257]) est réalisé en tube scellé pour stabiliser le zinc dans le composé  $ZnV_2O_4$ . Le programme de température et de pression utilisé lors de la synthèse est donné en FIGURE 5.11. Une surpression d'argon a été utilisée afin de limiter la volatilisation du zinc.

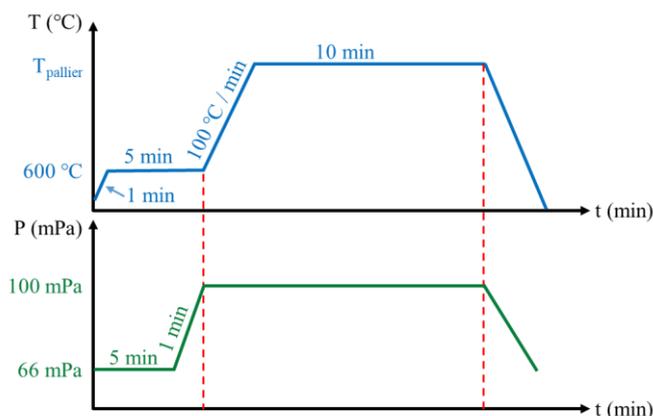
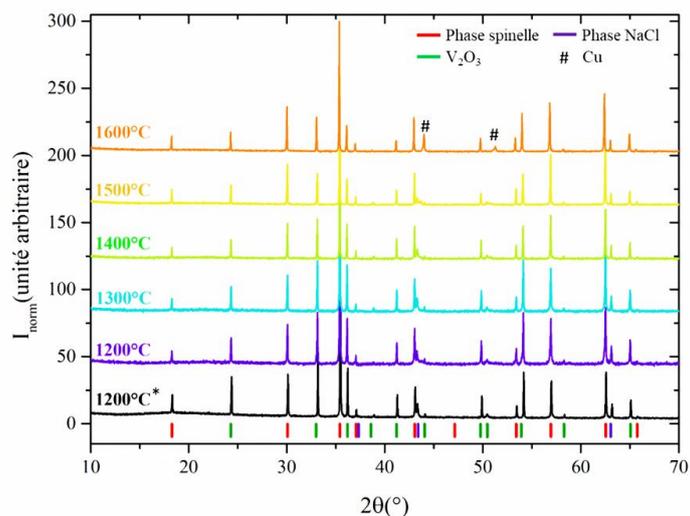


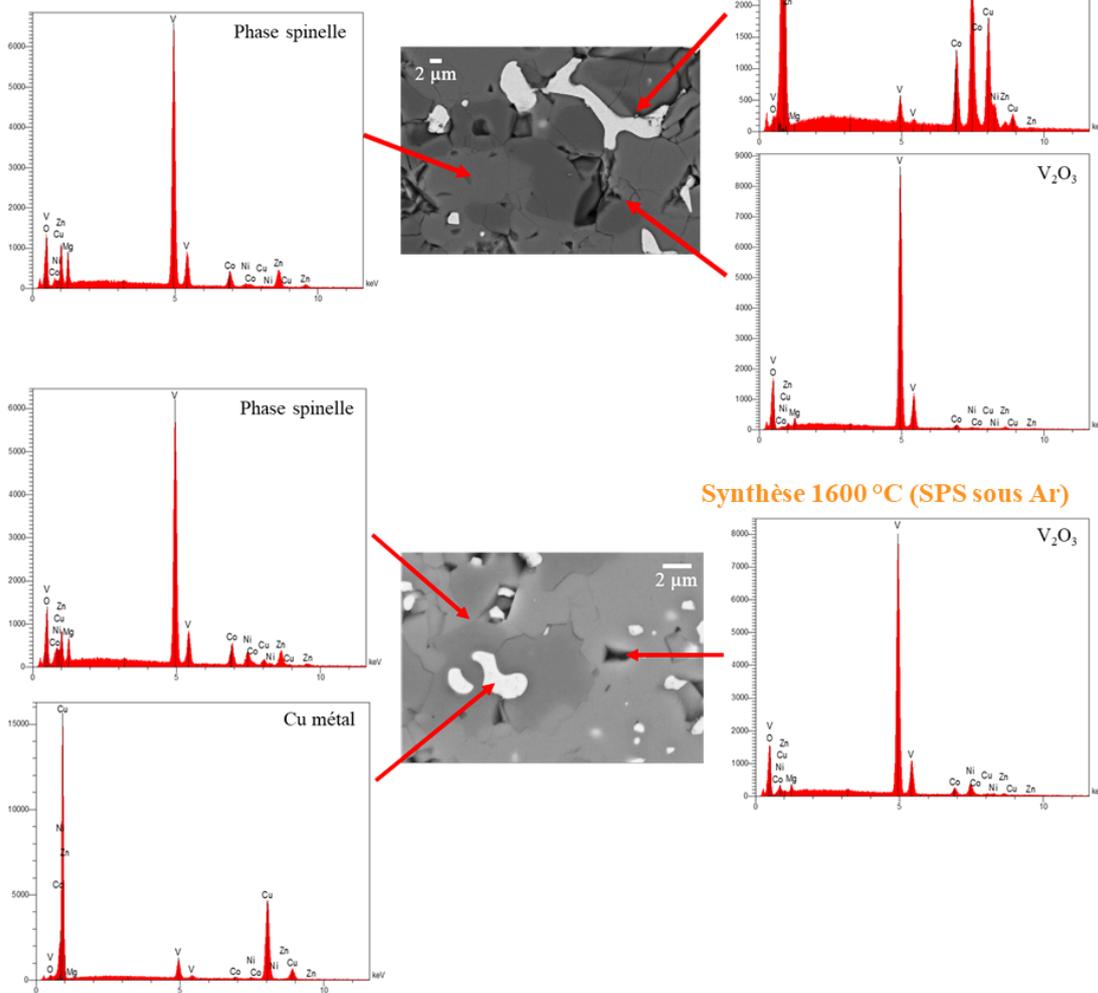
FIGURE 5.11. Programme de température et de pression utilisé pour les synthèses du composé  $(MgMnFeCoZn)V_2O_4$  par SPS.

Les diffractogrammes de rayons X mesurés après synthèses aux différentes températures sont donnés en FIGURE 5.12, et des images de microscopie électronique à balayage (en mode BSE) associées à une analyse de spectroscopie EDS sont données en FIGURE 5.13.



**FIGURE 5.12.** Résultats des synthèses du composé  $(MgCoNiCuZn)V_2O_4$  par SPS à différentes températures entre 1200 et 1600 °C (sous argon), et pour comparaison la synthèse par frittage « traditionnel » en tube scellé à 1200 °C (indiquée par un \*).

Synthèse 1200 °C (SPS sous Ar)



**FIGURE 5.13.** Images de microscopie MEB (en mode BSE), associées aux spectres EDS correspondants, pour les échantillons  $(MgCoNiCuZn)V_2O_4$  après synthèse à 1200 et à 1600 °C.

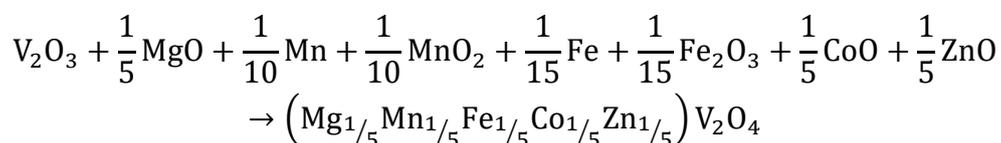
Ces analyses montrent qu'après synthèse à une température de 1200 °C, l'échantillon contient une phase spinelle (avec les éléments Mg, Co et Zn, ainsi que du V), une phase de structure NaCl (avec du Ni, du Cu, ainsi que du Co), ainsi que de l'oxyde de vanadium V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Après synthèse à 1600 °C, l'échantillon contient une phase spinelle (avec, en plus du V, du Mg, Co, Ni et du Zn), du Cu métallique, ainsi que de l'oxyde de vanadium V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ces essais de synthèses par SPS, montrent qu'il est a priori possible d'introduire du Ni dans la phase spinelle, à condition d'utiliser une température de synthèse suffisante, c'est-à-dire au-dessus de 1500 °C. Ces essais montrent également que le cuivre est problématique dans ce choix de composition, ce dernier étant réduit en Cu métallique dans les conditions de synthèse mises en place ici pour conserver le vanadium au degré d'oxydation +III.

### 5.III. Synthèse et étude du composé (MgMnFeCoZn)V<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Le second composé étudié lors de ce travail est le (MgMnFeCoZn)V<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, dont la composition chimique a été choisie pour s'assurer de la possibilité d'obtenir un composé à haute entropie, puis d'en étudier le comportement magnétique. En effet, tous les composés parents possédant une structure spinelle directe [245,257,259], il n'y a pas de pénalité enthalpique associée, dès lors aucune stabilisation par l'entropie n'est attendue pour cette composition.

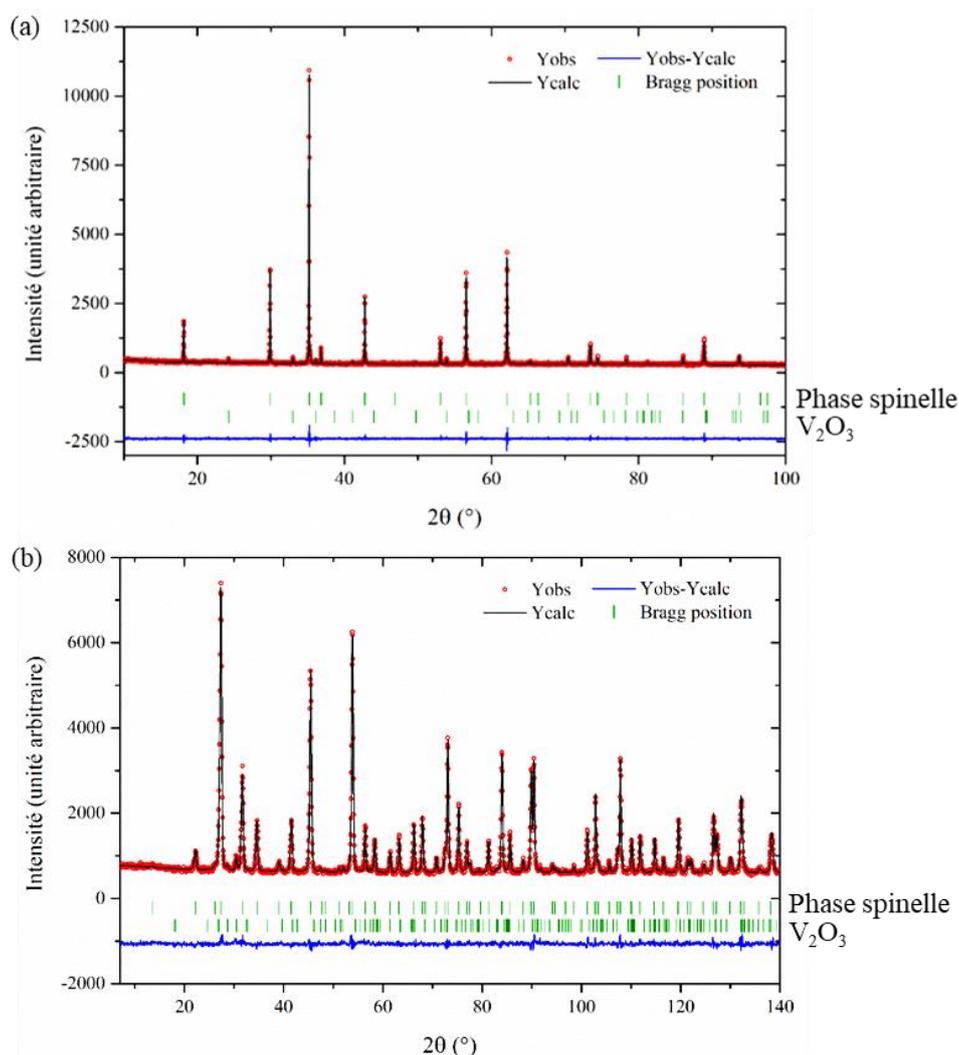
#### 5.III.1. Synthèse et caractérisation structurale

Le composé (MgMnFeCoZn)V<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a été synthétisé par réaction à l'état solide en tube scellé sous pression partielle d'argon. Les précurseurs ont été choisis pour apporter la bonne stoechiométrie en oxygène à l'intérieur du tube scellé. Ces derniers sont : l'oxyde de vanadium V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> préparé à partir du composé commercial tel que décrit précédemment, les oxydes de magnésium et de zinc (MgO et ZnO) commerciaux. L'oxyde de cobalt CoO a été obtenu par réduction de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> à 900 °C pendant 16 h sous flux d'argon. Les sources de fer et de manganèse utilisées sont respectivement un mélange de Fe et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de Mn et MnO<sub>2</sub>, dont les proportions sont calculées pour former in situ « FeO » et « MnO ». La réaction de synthèse de (MgMnFeCoZn)V<sub>2</sub>O<sub>4</sub> à partir de ces précurseurs est la suivante :



La FIGURE 5.14 montre le diffractogramme de rayons X mesuré après un recuit de 72 h à 1200 °C. Ce dernier indique la présence d'une phase spinelle majoritaire de paramètre de maille  $a = 8.452 \text{ \AA}$ , ainsi que la présence d'une phase secondaire isostructurale à V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> estimée à 2-3 %. Aucune amélioration n'a été observée en effectuant des recuits supplémentaires. La quantité de phase secondaire étant relativement faible, nous avons décidé de conserver cet échantillon pour réaliser une première étude de ses propriétés structurales et magnétiques.

L'affinement structural réalisé à partir des données de diffraction de rayons X et de neutrons est présenté en FIGURE 5.14, et les informations obtenues grâce à cet affinement (paramètre de maille, position  $x$  de l'atome d'oxygène sur site 48f, facteurs d'agitation thermique  $B_{iso}$ ) ainsi que les facteurs de confiance sont regroupés dans la TABLE 5.3. Le vanadium donnant principalement un signal incohérent lors des mesures de diffractions de neutrons ( $b_{coh} = -0.38$  fm et  $b_{inc} = 5.1$  fm [79]), le facteur d'agitation thermique du vanadium a été déterminé uniquement à partir des données de diffraction des rayons X.



**FIGURE 5.14.** Affinement structural des diffractogrammes (a) de rayons X et (b) de neutrons (acquisition sur HRPT avec  $\lambda = 1.15$  Å) sur poudre pour le composé  $(MgMnFeCoZn)V_2O_4$ . Les facteurs de confiance correspondants sont respectivement  $R_P = 27.8$ ,  $R_{WP} = 20.5$  et  $\chi^2 = 1.37$  ;  $R_P = 12.3$ ,  $R_{WP} = 10.6$  et  $\chi^2 = 1.50$ .

a (Å)	x(O <sub>48f</sub> )	$B_{iso}$			Facteurs de confiance (DRX / Neutrons)		
		M <sub>8a</sub>	V <sub>16d</sub>	O <sub>32e</sub>	R <sub>P</sub>	R <sub>WP</sub>	$\chi^2$
8.452	0.261	0.582	0.283	0.458	27.8	20.5	1.37
					12.3	10.6	1.50

**TABLE 5.3.** Résultats de l'affinement structural du composé  $(MgMnGeCoZn)V_2O_4$ .

La présence de défauts d’anti-site (inversion entre les sites octaédrique et tétraédrique), conjointe avec la présence de  $V_2O_3$  comme phase secondaire, est l’une des principales problématiques rencontrées lors de l’élaboration de spinelles à base de  $Fe^{2+}$  (et notamment dans le composé  $FeV_2O_4$  [260,261]). Pour étudier cette possibilité dans le composé  $(MgMnFeCoZn)V_2O_4$ , une seconde série d’affinements a été réalisée à partir des données de diffraction de neutrons à 300 K présentées en FIGURE 5.14 ainsi qu’à partir de celles réalisées sur le même instrument à 25 et 1.5 K. Lors de ces affinements, les facteurs d’agitation thermique des sites A et B ont été fixés à des valeurs plausibles (respectivement 0.5 ; 0.25 et 0.2 à 300, 25 et 1 K), et les taux d’occupation de ces deux sites ont été affinés. Pour toutes les températures, une augmentation du taux d’occupation du site B (celui du vanadium) est observée, avec dans le même temps une diminution du taux d’occupation sur le site A. Ce résultat suggère la présence d’un élément avec une longueur de diffusion plus importante que celle du vanadium sur le site B, ainsi qu’une longueur de diffusion moyenne sur le site A plus faible que celle calculée à partir de la formule chimique attendue. Les longueurs de diffusion cohérente mises en jeu ici sont regroupées dans la TABLE 5.4.

Élément	V	Fe	$B_{moy}$
$b_{coh}$ (fm)	-0.38	11.22	3.85

**TABLE 5.4.** Longueur de diffusion cohérente des différents éléments constitutifs du composé  $(MgMnFeCoZn)V_2O_4$  ( $B_{moy}$  correspond à la valeur moyenne pour les cations du site A [79])

Ces observations pourraient être le signe d’une substitution partielle sur le site octaédrique du vanadium par du fer (occupant normalement le site tétraédrique). Cependant, l’effet observé étant très faible cette conclusion reste à confirmer par d’autres caractérisations. Pour étudier d’avantage cet aspect, des mesures de spectroscopie Mössbauer (le fer étant actif en spectroscopie Mössbauer) et/ou de diffraction résonnante (au seuil du vanadium et du fer) pourraient être mises en place.

### **5.III.2. Mesures d’aimantation**

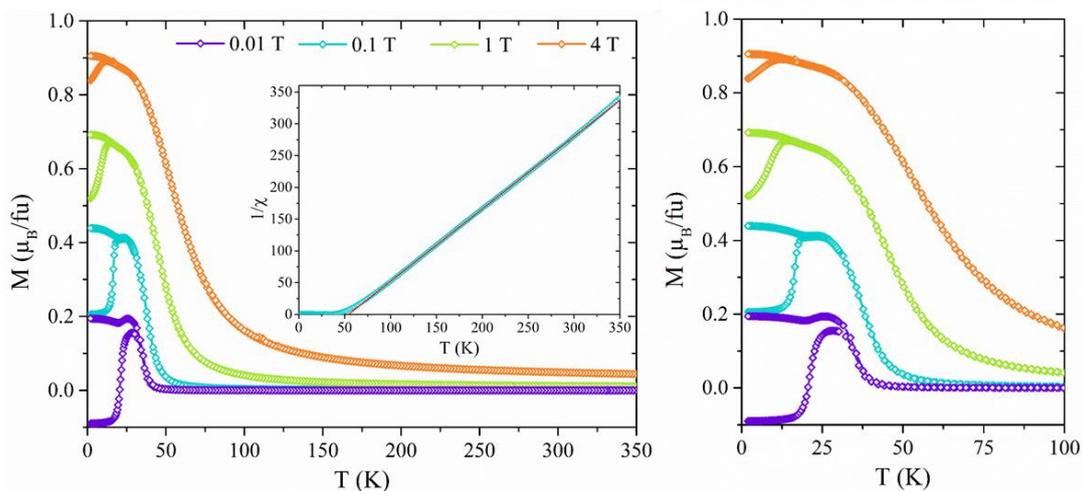
La FIGURE 5.15 montre les courbes d’aimantation en fonction de la température mesurées entre 350 et 2 K, selon les protocoles ZFC et FC, pour différentes valeurs du champ magnétique (0.01, 0.1, 1 et 4 T).

Ces courbes montrent l’existence de 2 transitions. Tout d’abord une augmentation rapide de l’aimantation est observée en dessous de  $T_1 = 40$  K, caractéristique d’une transition d’un état paramagnétique vers un ordre ferrimagnétique. De plus, une irréversibilité entre les mesures ZFC et FC est observée à une température de  $T_2 \sim 20$  K. Bien que l’origine de cette irréversibilité reste inconnue, on peut noter qu’un comportement semblable est observé dans les composés parents, tel que le  $FeV_2O_4$  (cf. FIGURE 5.9). Dans le cas de ce dernier, cette anomalie correspond à la transition de l’état ferrimagnétique colinéaire à ferrimagnétique non-colinéaire (avec une modification de la direction d’anisotropie des ions  $V^{3+}$  et la mise en ordre

« ferro-orbitaire ») [252]. Les valeurs d'aimantation négative observées lors de la mesure à 0.01 T ont été expliquées par la présence de domaines ferrimagnétiques « gelés » dans l'échantillon.

Enfin, un traitement des données par la loi de Curie-Weiss a été réalisé entre 100 et 350 K (montré en insert de la FIGURE 5.15). La température de Curie Weiss ainsi obtenue est de  $\theta_{CW} = 56$  K, signe d'interactions globalement ferromagnétiques dans l'échantillon. Le moment magnétique effectif calculé est de  $\mu_{\text{eff}} = 5.1 \mu_B$  par unité formulaire, ce qui est en bon accord avec la valeur attendue en ne considérant que le moment de spin (c'est-à-dire avec extinction du moment orbital par le champ cristallin) ainsi que des cations dans une configuration haut spin. Le moment magnétique attendu peut alors être calculé selon l'équation (5.1), et donne selon les hypothèses mentionnées ci-dessus une valeur de  $5.5 \mu_B$ .

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{1}{5} \mu(\text{Mn}^{2+})^2 + \frac{1}{5} \mu(\text{Fe}^{2+})^2 + \frac{1}{5} \mu(\text{Co}^{2+})^2 + 2\mu(\text{V}^{3+})^2} \quad (5.1)$$



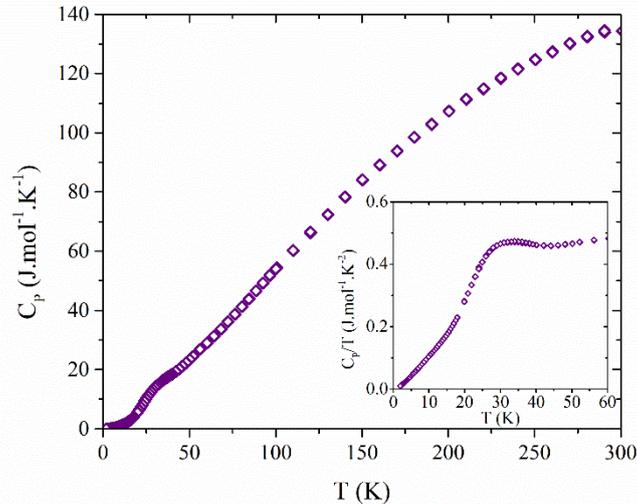
**FIGURE 5.15.** Courbes d'aimantation en fonction de la température mesurées pour le composé  $(\text{MgMnFeCoZn})\text{V}_2\text{O}_4$  sous différents champs magnétiques (0.01, 0.1, 1 et 4 T). L'aimantation négative observée pour la mesure selon le protocole ZFC à 0.01 T a été expliquée par la présence de domaines ferrimagnétiques « gelés » dans l'échantillon.

### 5.III.3. Mesures de chaleur spécifique

Afin de confirmer les transitions observées dans les courbes d'aimantation, une mesure de chaleur spécifique a été réalisée sur le composé  $(\text{MgMnFeCoZn})\text{V}_2\text{O}_4$  entre 2 et 300 K et en champ nul. Le résultat obtenu est donné en FIGURE 5.16. Cette mesure montre la présence d'une anomalie large dans la chaleur spécifique autour de 40 K, correspondant à la transition vers l'état ferrimagnétique observé dans les courbes d'aimantation.

La largeur de cette transition est beaucoup plus importante que celle observée pour les composés parents (tels que  $\text{FeV}_2\text{O}_4$  [262] ou  $\text{MnV}_2\text{O}_4$  [263]), ce qui peut être un effet du

désordre chimique. Un effet semblable a été observé par exemple dans le composé  $(\text{MgCoNiCuZn})\text{O}$  [22], pour lequel, malgré un ordre à longue distance (confirmé par des mesures de susceptibilité magnétique DC et AC et par diffraction de neutrons), aucune anomalie n'a été observée lors des mesures de chaleur spécifique.



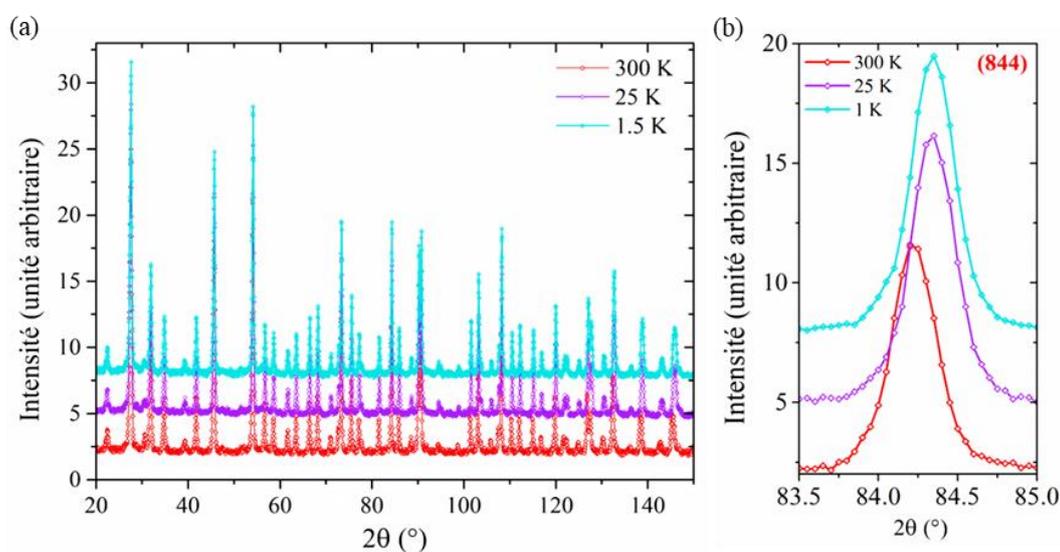
**FIGURE 5.16.** Chaleur spécifique mesurée en champ nul sur le composé  $(\text{MgMnFeCoZn})\text{V}_2\text{O}_4$ .

Dans l'hypothèse où l'irréversibilité observée autour de 25 K (dans les mesures d'aimantation) correspond à une transition d'un ordre ferrimagnétique colinéaire vers un ordre ferrimagnétique non-colinéaire, cette dernière devrait être visible lors de la mesure de chaleur spécifique [264-266]. Il n'est cependant pas possible d'exclure la présence d'une telle transition dans le composé  $(\text{MgMnFeCoZn})\text{V}_2\text{O}_4$ . En effet, les transitions observées en chaleur spécifique sont ici élargies à cause du désordre, et l'entropie correspondant à la première transition ne semble pas totalement relâchée à 25 K. Il est ainsi difficile de résoudre ces deux transitions et de conclure sur l'existence d'un signal liée à l'irréversibilité observée à 25 K.

#### **5.III.4. Mesures de diffraction de neutrons**

Des mesures de diffraction de neutrons ont été réalisées sur le diffractomètre HRPT (SINQ) avec deux objectifs. Le premier était de caractériser la structure et d'étudier la présence de distorsion par rapport à la structure spinelle cubique, et ce à plusieurs températures (300, 25 et 1.5 K). Cette première série de mesures a été réalisée en utilisant une longueur d'onde de  $\lambda = 1.155 \text{ \AA}$ , et les résultats obtenus sont donnés en FIGURE 5.17. Le deuxième objectif de ces mesures était de confirmer et de caractériser l'ordre magnétique observé sur les mesures présentées précédemment. Trois acquisitions ont ainsi été réalisées : une première à 70 K dans l'état paramagnétique pour servir de référence, une seconde à 25 K après la transition paramagnétique vers ferrimagnétique (i.e. entre  $T_1$  et  $T_2$ ), et une dernière à 1.5 K en dessous de l'irréversibilité ZFC/FC observée lors des mesures d'aimantation (i.e. en dessous de  $T_2$ ). Cette seconde série de mesures a été réalisée en utilisant une longueur d'onde de  $\lambda = 2.45 \text{ \AA}$ , et les résultats correspondants sont donnés en FIGURE 5.18.

Les mesures réalisées à une longueur d'onde de  $1.155 \text{ \AA}$  n'ont permis de mettre évidence aucune distorsion de la structure spinelle cubique. La FIGURE 5.17 montre l'exemple de l'évolution de la raie (844) qui devrait être dédoublée en cas de transition structurale vers une structure quadratique. Deux affinements ont été réalisés sur les données à 25 et 1.5 K en considérant soit la structure cubique (groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$ ) soit la structure quadratique définie à la FIGURE 5.5 (groupe d'espace  $I4_1/amd$ ). Les affinements ont fourni des résultats semblables, et les deux structures permettent de reproduire correctement les données (aucune anomalie n'a été observée parmi les paramètres structuraux), de plus l'utilisation de la structure quadratique n'apporte pas d'amélioration significative des facteurs de confiance. Aucune conclusion définitive ne peut alors être établie sur l'existence d'une distorsion de la structure, cependant si une telle distorsion existe, elle est très faible.

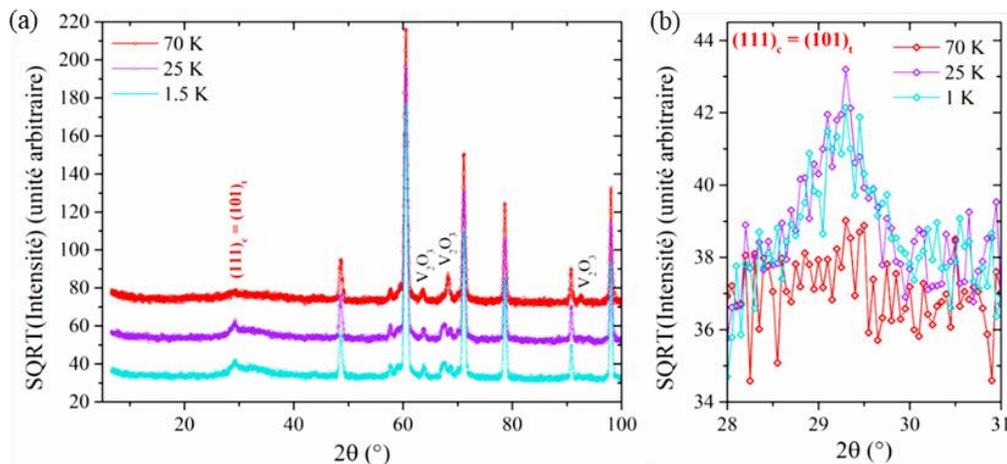


**FIGURE 5.17.** (a) Diffractogrammes de neutrons mesurés sur le composé  $(MgMnFeCoZN)V_2O_4$  (sur HRPT,  $\lambda = 1.155 \text{ \AA}$ ) à 300, 25 et 1.5 K, avec (b) l'évolution avec la température de la raie (844).

Les diffractogrammes obtenus lors de la seconde série de mesures réalisée à  $2.45 \text{ \AA}$  sont donnés en FIGURE 5.18. Ces derniers montrent un nombre important de différences entre la mesure à 70 K et celles effectuées à 25 et 1.5 K. Bien que la plupart des dédoublements de pics soient dus à une transition structurale de l'oxyde de vanadium  $V_2O_3$ , présent comme phase secondaire dans l'échantillon et dont la structure passe de corindon (rhomboédrique  $R\bar{3}c$ ) à monoclinique ( $C2/c$ ) [267], une augmentation significative de l'intensité de la raie (111) est observée en  $2\theta = 29.2^\circ$ .

Pour simplifier la comparaison avec les composés parents, les raies de diffraction seront dans la suite indexées en utilisant la structure quadratique définie précédemment (de volume moitié par rapport à la structure cubique). La raie  $(111)_c$  dans la structure cubique devient ainsi la raie  $(101)_t$  dans la structure quadratique. Deux observations principales peuvent être faites à partir de ces données. La première est l'augmentation de l'intensité de la raie  $(101)$  en  $2\theta = 29.2^\circ$ , et la seconde est l'absence d'intensité des raies magnétiques  $(001)$  et  $(100)$ , respectivement attendues en  $2\theta = 16.7^\circ$  et  $2\theta = 23.7^\circ$ . Les observations précédentes peuvent permettre une

comparaison qualitative vis-à-vis des structures magnétiques des composés parents. Dans le composé  $\text{ZnV}_2\text{O}_4$ , l'ordre magnétique est caractérisé par un vecteur de propagation  $\vec{k} = (100)$ , les pics magnétiques sont alors observés pour les indices de Miller  $(hkl)_M$  respectant :  $(hkl)_M = (hkl)_N + \vec{k}$ , où  $(hkl)_N$  sont les indices autorisés par le groupe d'espace de la structure (nucléaire). Les principaux pics de Bragg magnétiques sont alors les raies (100) et (111). Pour le composé  $\text{FeV}_2\text{O}_4$ , la structure magnétique est caractérisée par un vecteur de propagation  $\vec{k} = \vec{0}$ , et le signal magnétique se traduit principalement par une augmentation de l'intensité de la raie (101).



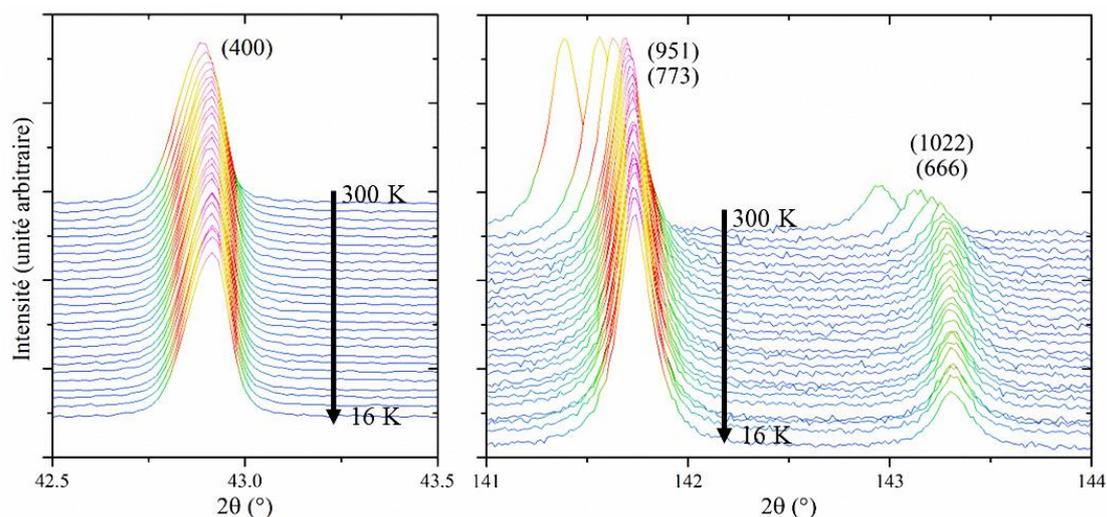
**FIGURE 5.18.** (a) Diffractogrammes de neutrons mesurés sur le composé  $(\text{MgMnFeCoZn})\text{V}_2\text{O}_4$  (sur HRPT,  $\lambda = 2.45\text{\AA}$ ) à 70, 25 et 1.5 K, avec (b) l'évolution de la raie (111).

Dans le cas du composé  $(\text{MgMnFeCoZn})\text{V}_2\text{O}_4$ , les observations semblent montrer l'existence d'une structure magnétique semblable à celle du composé  $\text{FeV}_2\text{O}_4$ . Cependant, la qualité des données n'est pas suffisante pour réaliser un affinement de la structure magnétique, qui permettrait alors de déterminer les moments magnétiques mis en jeu, ainsi que leur orientation exacte (ferrimagnétique colinéaire ou non-colinéaire, ainsi que l'angle caractéristique dans ce second cas).

### 5.III.5. Mesures de diffraction des rayons X en température

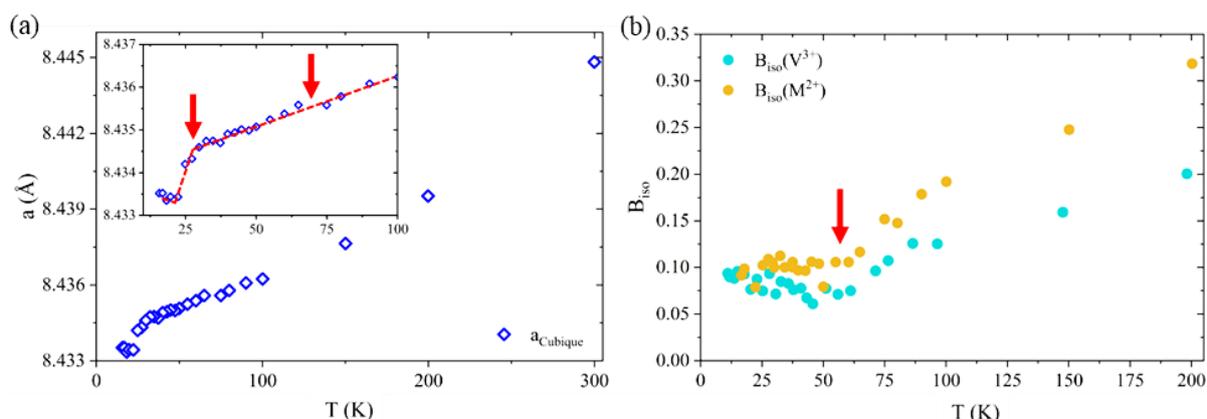
Les mesures de diffraction de neutrons présentées dans la partie précédente ne nous ont pas permis de mettre en évidence l'existence d'une distorsion de la structure spinelle cubique. Il faut noter que pour des raisons pratiques, le nombre de températures de mesure était fortement limité dans le cadre de mesures de diffraction de neutrons. Nous avons alors réalisé des mesures de diffraction des rayons X en température (entre 300 K et 16 K) sur le composé  $(\text{MgMnFeCoZn})\text{V}_2\text{O}_4$  afin de pouvoir caractériser la structure à un plus grand nombre de températures différentes, d'étudier ainsi l'évolution des paramètres structuraux et pouvoir alors observer des anomalies plus finement que lors de l'étude par diffraction de neutrons présentées précédemment. Cette étude structurale par diffraction des rayons X a été menée par Sebastian Bette de l'Institut Max Planck pour la recherche sur l'état solide (Stuttgart).

La FIGURE 5.19 montre l'évolution avec la température de certaines raies de diffraction. Aucun dédoublement ou élargissement de pic n'est clairement visible sur cette figure. L'étude de ces données a été approfondie davantage pour étudier si aucune anomalie n'apparaît lors de l'affinement. Cependant, cette analyse ayant été effectuée à l'aide de mesures de diffraction de rayons X de laboratoire et les effets observés étant très faibles, les résultats présentés ci-après nécessiteront d'être confirmés par d'autres caractérisations.



**FIGURE 5.19.** *Diffractogrammes de rayons X mesurés sur le composé  $(\text{MgMnFeCoZn})\text{V}_2\text{O}_4$  à plusieurs températures comprises entre 300 et 16 K.*

Dans un premier temps, les affinements ont été effectués en utilisant la structure spinelle cubique (groupe d'espace  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ ). Les résultats obtenus pour le paramètre de maille, ainsi que pour les facteurs de Debye Waller (concernant le vanadium et les cations du site A) sont donnés en FIGURE 5.20. L'utilisation de rayons X de laboratoire lors de ces mesures ne permet pas l'obtention d'informations fiables sur l'évolution des paramètres structuraux (coordonnées et facteur de Debye Waller) pour les atomes d'oxygène.

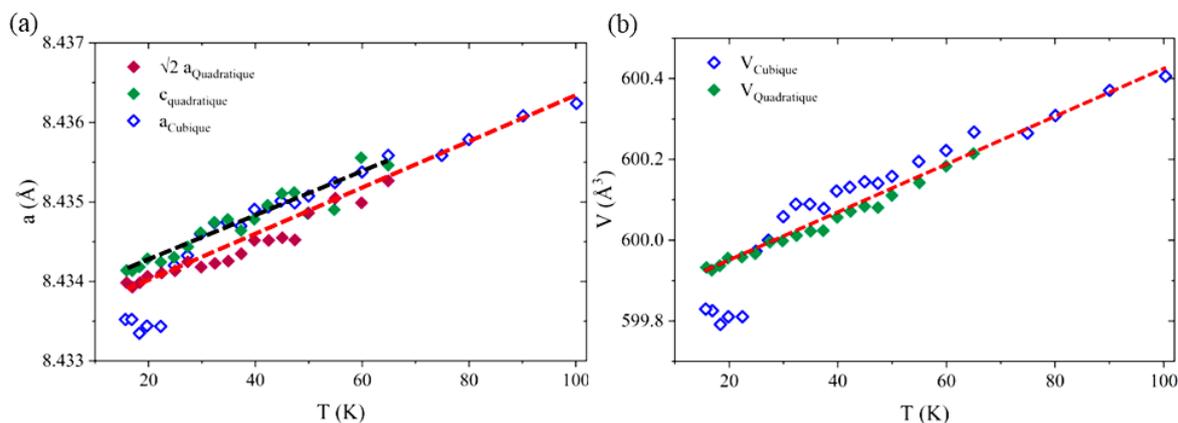


**FIGURE 5.20.** *Évolution (a) du paramètre de maille et (b) des facteurs de Debye Waller pour le composé  $(\text{MgMnFeCoZn})\text{V}_2\text{O}_4$  et dans l'hypothèse d'une structure spinelle cubique.*

La FIGURE 5.20 montre la présence d'un changement dans l'évolution du paramètre de maille autour de 60 K, suivi d'un changement plus brutal autour de 25 K. Ici encore, ces résultats doivent être considérés avec précaution au vu de l'amplitude des variations observées. Un

changement de comportement est également observé autour de 60 K dans l'évolution des facteurs de Debye Waller. Ces derniers semblent en effet contenir deux composantes : une composante dynamique (c'est-à-dire qui varie avec la température, et qui traduit de l'agitation thermique) et une composante statique (indépendante de la température). Cette deuxième composante traduit l'existence d'un désordre statique dans l'échantillon et est à l'origine du plateau observé dans l'évolution des facteurs d'agitation thermique avec la température. L'existence d'un désordre statique pourrait ici être le signe d'une transition structurale.

Pour comprendre si ces anomalies proviennent d'une transition structurale, des affinements ont été réalisés en dessous de 65 K en considérant la structure quadratique décrite précédemment (de groupe d'espace  $I4_1/amd$  et de volume moitié par rapport à la structure cubique). L'évolution des paramètres de maille en fonction de la température ainsi que celle du volume de la maille sont données en FIGURE 5.21. Une évolution linéaire du volume de la maille avec la température est alors obtenue sur toute la gamme de température entre 16 et 100 K, et semble confirmer l'existence d'une transition structurale autour de 65 K, caractérisée par élongation selon la direction  $c$ .



**FIGURE 5.21.** Comparaison de l'évolution (a) du paramètre de maille et (b) du volume du composé  $(MgMnFeCoZn)V_2O_4$  dans les hypothèses d'une structure cubique et quadratique.

En conclusion, une transition structurale (cubique vers quadratique) semble avoir lieu dans le composé  $(MgMnFeCoZn)V_2O_4$  à une température d'environ 65 K. Cependant, la distorsion de la maille donnant lieu à cette transition est très faible. Bien qu'aucun dédoublement ou élargissement significatif des raies n'a été mis en évidence lors de cette étude, le changement de comportement dans l'évolution des facteurs de Debye Waller suggère la présence d'une telle transition structurale. La distorsion à l'oeuvre ici étant très faible, cela peut expliquer qu'aucune anomalie associée n'ait été observée lors de la mesure de chaleur spécifique.

### **5.III.6. Conclusions et perspectives**

L'étude des propriétés du composé  $(MgMnFeCoZn)V_2O_4$  a montré l'existence de trois transitions. Une première transition structurale (d'une structure quadratique vers une structure

cubique) autour 65 K, qui correspond à une élongation globale selon l'axe  $c$ . La structure quadratique en dessous de cette température ressemble à la structure quadratique « basse température » observée dans le composé  $\text{FeV}_2\text{O}_4$ , où elle correspond à une compression de l'environnement octaédrique  $\text{VO}_6$  selon l'axe  $x$ . L'étude des deux systèmes dilués contenant du fer sur le site A  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{V}_2\text{O}_4$  [264] et  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{V}_2\text{O}_4$  [266] a montrée des résultats similaires pour des valeurs de  $x$  supérieures à 30 %, avec une unique transition structurale cubique vers quadratique « basse température » (avec élongation selon l'axe  $c$ ), et la disparition des phases quadratique « haute température » (avec compression selon l'axe  $c$ ) et orthorhombique.

Une seconde transition, d'un état paramagnétique vers un ordre ferrimagnétique, a été mise en évidence par des mesures d'aimantation puis confirmée lors de la mesure de chaleur spécifique dans le composé  $(\text{MgMnFeCoZn})\text{V}_2\text{O}_4$  autour d'une température de 40 K. Une dernière transition a été observée dans les mesures d'aimantation par une irréversibilité entre les mesures ZFC et FC. L'origine de cette irréversibilité reste à confirmer, mais l'existence conjointe de ces deux transitions rappelle le comportement des deux composés parents  $\text{FeV}_2\text{O}_4$  [250,251] et  $\text{MnV}_2\text{O}_4$  [244-246], ainsi que celui du système  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{V}_2\text{O}_4$  [268] (pour  $0.3 \leq x \leq 0.6$ ), dans lesquels la première transition correspond à une mise en ordre magnétique vers un état ferrimagnétique colinéaire, et la seconde à la transition de ce dernier vers un état ferrimagnétique non-colinéaire (avec changement de la direction du moment magnétique des ions  $\text{V}^{3+}$ ) associée à la mise en ordre orbitaire.

Les mesures de diffraction de neutrons ne nous ont malheureusement pas permis de confirmer que ce même scénario ait lieu dans le composé  $(\text{MgMnFeCoZn})\text{V}_2\text{O}_4$ . Le schéma global observé est semblable à celui du composé  $\text{FeV}_2\text{O}_4$  [252] (augmentation de l'intensité à basse température pour la raie  $(101)_t$  et l'absence de la raie  $(100)_t$ ), et suggère alors la présence d'un ordre ferrimagnétique de même nature. Il serait ainsi nécessaire de réaliser à nouveau des mesures sur un échantillon de meilleure qualité, afin de pouvoir réaliser un affinement de la structure magnétique et déterminer les moments magnétiques mis en jeu. Cette étape permettrait également d'observer si une transition d'un ordre ferrimagnétique colinéaire vers un ordre ferrimagnétique non-colinéaire est bien à l'origine de l'irréversibilité observée autour de 25 K.

Les caractérisations réalisées lors de cette étude ont permis de montrer que l'ordre magnétique observé dans les composés  $\text{FeV}_2\text{O}_4$  et  $\text{MnV}_2\text{O}_4$  semble résister au désordre. Cependant, ce travail ne correspond qu'à une étude préliminaire de ce système, et nous n'avons pas eu l'occasion de réaliser les caractérisations qui nous permettraient de répondre à l'une de questions principales adressées au début de ce travail, à savoir : est-ce que la mise en ordre orbitaire résiste au désordre ? et si oui, quelle est la nature de l'ordre orbitaire observé dans le composé  $(\text{MgMnFeCoZn})\text{V}_2\text{O}_4$  ?

Une étude structurale poussée par diffraction de rayons X sur synchrotron ou aux neutrons (à l'aide d'un instrument possédant à la fois une haute résolution et un flux de neutrons important), permettrait de déterminer avec précision le groupe d'espace (qui diffère entre un ordre « ferro- » et « antiferro-orbitaire »), ainsi que les paramètres structuraux des atomes d'oxygène. Ces

informations permettraient une étude fine de la distorsion de l'environnement octaédrique autour des ions  $V^{3+}$ , pouvant à son tour être reliée à la nature de l'ordre orbitalaire. Une étude semblable a été menée par Nii *et al.* sur les composés  $FeV_2O_4$  et  $MnV_2O_4$  [250]. On peut ici noter que des mesures de dichroïsme circulaire magnétique des rayons X (associées à des mesures de spectroscopie d'absorption X) ont été réalisées par Kang *et al.* sur le composé  $FeV_2O_4$  [269] pour étudier l'ordre orbitalaire, et elles ont permis d'apporter une preuve supplémentaire à l'ordre « ferro-orbitaire » prédit lors de l'étude structurale.

## 5.IV. Conclusion partielle du chapitre

Au cours de ce travail, nous avons synthétisé avec succès un premier composé à haute entropie de structure spinelle et à base de vanadium de composition  $(MgMnFeCoZn)V_2O_4$ , puis nous avons effectué une étude préliminaire de ses propriétés structurales et magnétiques. Ces dernières semblent comparables à celles des composés parents  $FeV_2O_4$  et  $MnV_2O_4$ , mais nécessiteront des caractérisations supplémentaires pour déterminer les structures magnétiques (en dessous de 40 et de 25 K), ainsi que pour étudier la mise ordre orbitalaire (son existence et sa nature).

Sur l'aspect de l'élaboration de nouvelles compositions, nous avons également obtenu un résultat encourageant lors des essais de synthèse du composé  $(MgCoNiCuZn)V_2O_4$ . En effet, même si ce dernier n'a pas été obtenu sous forme monphasé, nous avons pu introduire 1/5<sup>ème</sup> de nickel sur le site A lors d'une synthèse par SPS à 1600°C. Ce résultat pourra ainsi être utilisé lors de l'élaboration de nouvelles compositions.

Ce travail restant au stade d'étude préliminaire, les perspectives sont nombreuses, notamment du point de vue de l'exploration des possibles compositions chimiques. D'autres cations pourraient être envisagés sur le site A, notamment  $Ca^{2+}$ , pour lequel le composé  $CaV_2O_4$  possède une structure orthorhombique isostructurale à  $CaFe_2O_4$  [270]. Ce dernier apporterait alors une pénalité enthalpique au système, qui pourrait alors permettre l'obtention d'un composé stabilisé par l'entropie. Une autre possibilité serait d'introduire du désordre de charge, en substituant un ou deux cations 2+ par un mélange 1+/3+ (tel que  $Li^+/Ga^{3+}$  ou  $Li^+/Al^{3+}$ ).

Il serait également intéressant de faire varier le nombre et la nature des cations magnétiques présents dans ce système et d'en étudier l'impact sur les propriétés magnétiques. De plus, la présence d'ions  $Fe^{2+}$  dans le composé  $(MgMnFeCoZn)V_2O_4$  semble y jouer un rôle important, elle est notamment à l'origine de la structure quadratique avec élongation selon la direction c. L'étude des composés  $(MgMnCdCoZn)V_2O_4$  et  $(MgMnCoZn)V_2O_4$  pourrait apporter des informations supplémentaires permettant de comprendre le rôle effectif joué par l'ion  $Fe^{2+}$  dans les propriétés magnétiques.

# CHAPITRE 6

## ÉTUDE DE GRENATS À HAUTE ENTROPIE À BASE DE DYSPROSIUM

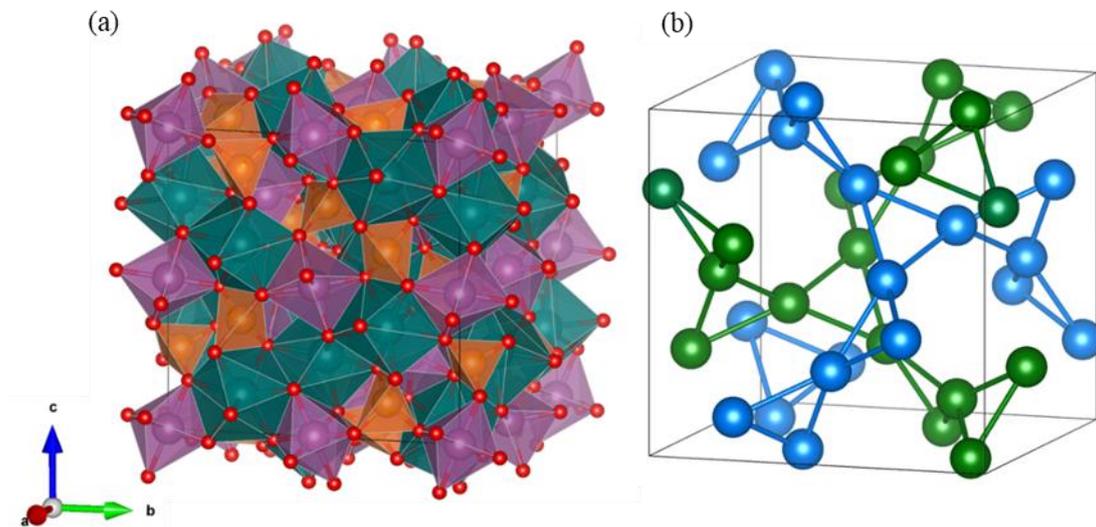
---

6.I. Introduction.....	166
6.I.1. Structure grenat.....	166
6.I.2. Effet magnétocalorique et intérêt des grenats .....	167
6.I.2.a. Description de l'effet magnétocalorique .....	167
6.I.2.b. Effet magnétocalorique dans les grenats de terre rare.....	168
6.I.3. Comportement magnétique des grenats à base de Dy <sup>3+</sup> .....	170
6.I.4. Motivations de l'étude .....	171
6.II. Synthèse de quelques grenats à base de dysprosium .....	172
6.II.1. Choix des compositions .....	172
6.II.2. Conditions de synthèse .....	174
6.II.3. Résultats des synthèses .....	174
6.III. Étude du composé Dy <sub>3</sub> (ScInGaMgZr) <sub>2</sub> Ga <sub>3</sub> O <sub>12</sub> .....	176
6.III.1. Caractérisation structurale .....	176
6.III.2. Mesures d'aimantation .....	177
6.III.3. Caractérisation de l'effet magnétocalorique.....	177
6.III.4. Anisotropie et ordre magnétique .....	179
6.IV. Conclusion partielle du chapitre.....	182

## 6.I. Introduction

### 6.I.1. Structure grenat

Les grenats sont des oxydes de formule chimique générale  $A_3B_2C_3O_{12}$ , cristallisant dans une structure cubique appartenant au groupe d'espace  $Ia\bar{3}d$  (groupe d'espace n° 230). Cette structure, représentée en FIGURE 6.1, contient trois environnements cationiques : dodécaédrique (cubique déformé) autour des cations de type A, octaédrique déformé autour des cations de type B et tétraédrique déformé autour des cations de type C. Dans cette structure, chaque oxygène est ainsi lié à deux cations de type A, un cation de type B et un cation de type C. Les coordonnées des atomes sont rassemblées dans la TABLE 6.1. Dans la structure grenat, les cations de type A forment deux sous-réseaux hyperkagomé (réseau de triangles reliés par les sommets et équivalant à trois dimensions du réseau kagomé présenté dans le CHAPITRE 1) imbriqués, représentés en FIGURE 6.1.



**FIGURE 6.1.** (a) Structure grenat  $A_3B_2C_3O_{12}$  dans laquelle les atomes A, B, C, O sont respectivement représentés en vert, violet, orange et rouge (b) représentation des deux sous-réseaux hyperkagomé de la structure grenat formés par les cations de type A.

Atome	Position de Wyckoff	Symétrie du site	Coordonnées
A	24c	222	$(\frac{1}{8}, 0, \frac{1}{4})$
B	16a	$\bar{3}$ .	(0,0,0)
C	24d	$\bar{4}$ ..	$(\frac{3}{8}, 0, \frac{1}{4})$
O	96h	1	(x, y, z)

**TABLE 6.1.** Coordonnées des atomes dans la structure grenat, ainsi que les positions de Wyckoff et les symétries ponctuelles associées.

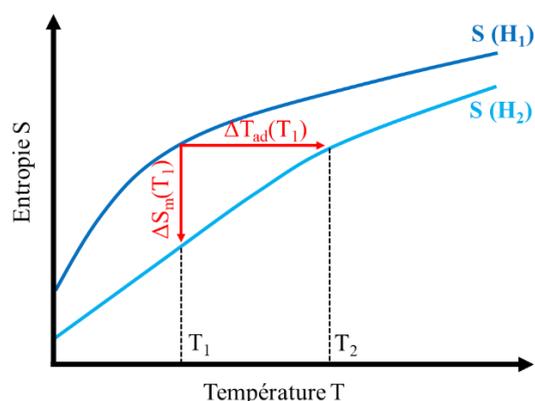
Dans la suite de ce chapitre, nous nous intéresserons à des grenats de terre rare, et plus particulièrement des grenats à base de dysprosium, c'est-à-dire dans lesquels le site cubique A

sera occupé par un ion  $Dy^{3+}$ . Le site tétraédrique sera occupé par des ions  $Ga^{3+}$  ou  $Al^{3+}$ , et le désordre sera introduit sur le site octaédrique par cinq cations dont la moyenne des états de valence est +3. Ces nouveaux composés à haute entropie sont ainsi dérivés des composés  $Dy_3Al_5O_{12}$ ,  $Dy_3Ga_5O_{12}$  et  $Dy_3M_2Ga_3O_{12}$  (avec  $M = Sc$  et  $In$ ), qui ont déjà fait l'objet d'une étude semblable à celle mise en œuvre lors de ce travail, avec une partie « fondamentale » sur la compréhension de leur comportement magnétique (mise en ordre et anisotropie magnétique [271]), ainsi qu'une partie sur l'étude de leur propriétés magnétocaloriques [272].

## **6.I.2. Effet magnétocalorique et intérêt des grenats**

### **6.I.2.a. Description de l'effet magnétocalorique**

L'effet magnétocalorique est une propriété intrinsèque que possèdent les matériaux magnétiques et qui se manifeste par une variation réversible de température lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique [273]. Cet effet est caractérisé par deux grandeurs (représentées FIGURE 6.2) : la variation adiabatique de température ( $\Delta T_{ad}$ ) et la variation isotherme d'entropie magnétique ( $\Delta S_{mag}$ ) du matériau lorsqu'il est soumis à un changement du champ magnétique. Plusieurs facteurs jouent sur l'importance de cet effet, tels que la valeur du moment magnétique mis en jeu ou encore la valeur du champ magnétique appliqué. Plus ces deux valeurs sont élevées, et plus l'effet magnétique le sera [274].



**FIGURE 6.2.** Schéma de principe de l'effet magnétocalorique, montrant l'évolution de l'entropie pour deux champs magnétiques  $H_1$  et  $H_2$ .

L'effet magnétocalorique est en particulier rencontré lors du processus de désaimantation adiabatique dans les matériaux paramagnétiques [87]. Dans un premier temps, le matériau est dans l'état paramagnétique, et un champ magnétique extérieur est appliqué. Les spins vont alors s'aligner avec ce dernier, ce qui entraîne une diminution de l'entropie magnétique du système. En conditions adiabatiques, la conservation de l'entropie totale du système se traduit par la conversion de l'entropie magnétique vers de l'entropie vibrationnelle, provoquant une augmentation de la température. À l'inverse, lors d'une diminution adiabatique du champ magnétique, le phénomène inverse se produit : les spins initialement orientés selon le champ magnétique peuvent alors s'orienter aléatoirement, l'entropie magnétique doit alors augmenter, et par conséquent, la température du système diminuer.

Une application particulièrement intéressante de l'effet magnétocalorique et du processus de désaimantation adiabatique se trouve dans les systèmes cryogéniques, où les matériaux présentant un effet magnétocalorique adapté permettent de remplacer les fluides cryogéniques tels que l'hélium liquide. À l'heure actuelle, des sels paramagnétiques sont utilisés dans ce type de système, comme par exemple le sulfate de gadolinium  $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ , qui permet de refroidir jusqu'à des températures de l'ordre de 250 mK [275]. Cependant, l'utilisation de ces sels présente de nombreux inconvénients [276], tels que leur faible stabilité chimique, leur faible résistance à la corrosion, ou encore leur faible conductivité thermique.

#### 6.I.1.b. Effet magnétocalorique dans les grenats de terre rare

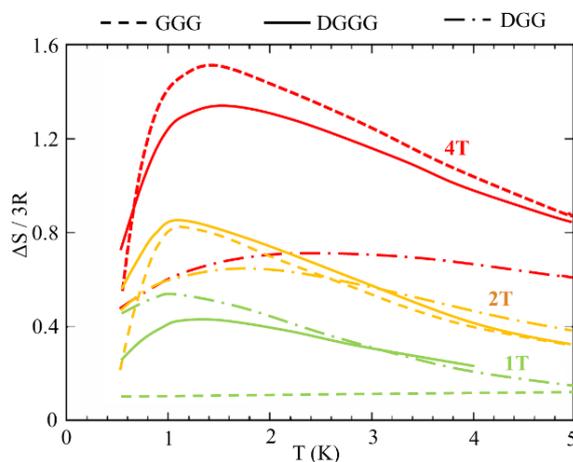
Les matériaux magnétiquement frustrés combinent deux caractéristiques intéressantes pour l'application présentée précédemment [277] : la présence de corrélations magnétiques importantes, conjointement avec une absence de mise en ordre jusqu'aux très basses températures (de l'ordre de celle de l'hélium liquide). Ainsi les grenats à base de terre rare, et plus particulièrement à base de gadolinium (tels que le  $Gd_3Ga_5O_{12}$ ) ont été proposés comme étant de bons candidats pour l'utilisation dans de tels dispositifs [278].

L'entropie magnétique contenue dans un système avec un ion magnétique (caractérisé par son moment angulaire total  $J$ ) étant donnée par  $S_{mag} = R \ln(2J + 1)$ , il semble alors intéressant de maximiser la valeur de  $J$ . Les premières études réalisées sur les grenats de terre rare se sont ainsi concentrées sur les composés à base de gadolinium [279]. En effet, les ions  $Gd^{3+}$  présentent à la fois un moment angulaire total élevé ( $J = 7/2$ ), donnant un réservoir d'entropie magnétique utile élevé ( $S_{mag} = R \ln 8$ ), mais également un moment orbital nul ( $L = 0$ ). En conséquence, il n'y a pas ou peu d'interaction de champ cristallin dans ces composés (l'anisotropie est de type Heisenberg), et donc pas de levée de dégénérescence du multiplet fondamental associée, qui diminuerait l'entropie accessible.

Le grenat le plus étudié, et dont l'étude a déjà permis le développement de plusieurs systèmes de refroidissement, est le  $Gd_3Ga_5O_{12}$  [278,280]. En effet, outre les propriétés apportées par la présence d'ions  $Gd^{3+}$  (énoncées ci-dessus), ce composé présente plusieurs autres avantages, tels qu'une absence de mise en ordre jusqu'à des température de l'ordre de 25 mK [281], une très bonne stabilité chimique et une conductivité thermique plus élevée que les sels de gadolinium mentionnés précédemment [282]. Cependant les propriétés magnétocaloriques du  $Gd_3Ga_5O_{12}$  (et d'une manière générale, des composés à base de gadolinium) ne sont intéressantes que pour des valeurs élevées du champ magnétique (supérieures à 5 T). Or, la nécessité d'utiliser des champs magnétiques intenses est un frein majeur pour l'utilisation des composés à base de gadolinium dans des systèmes sans fluides cryogéniques, et donc sans aimants supraconducteurs.

À la suite du composé  $Gd_3Ga_5O_{12}$ , des études se sont intéressées à la substitution du gadolinium par d'autres terres rares (et en particulier par du terbium et du dysprosium), avec les systèmes  $(Gd_{1-x}Tb_x)_3Ga_5O_{12}$  [283] et  $(Gd_{1-x}Dy_x)_3Ga_5O_{12}$  [284]. Une amélioration significative des propriétés magnétocaloriques a ainsi été observée pour les faibles valeurs du champ

magnétique. La FIGURE 6.3 illustre la différence de comportement observée entre les composés  $Dy_3Ga_5O_{12}$  et  $Gd_3Ga_5O_{12}$  (ainsi que pour le composé intermédiaire  $(Dy_{1/2}Gd_{1/2})_3Ga_5O_{12}$ ), et montre qu'à faible champ magnétique (pour 1 T) la variation d'entropie magnétique est plus importante pour le composé à base de dysprosium que pour celui à base de gadolinium.



**FIGURE 6.3.** Évolution de l'entropie magnétique pour les composés  $Gd_3Ga_5O_{12}$  (GGG),  $Dy_3Ga_5O_{12}$  (DGG) et  $(Dy_{1/2}Gd_{1/2})_3Ga_5O_{12}$  (DGGG) en fonction de la température pour des champs magnétiques de 1, 2 et 4 T (d'après [284]).

Il semble ainsi exister un compromis à trouver sur le choix de la terre rare (son moment orbitalaire total et son anisotropie). Ainsi les ions  $Gd^{3+}$  possèdent un moment orbitalaire total  $J$  élevé (le plus élevé de la série des terres rares) et une anisotropie Heisenberg conduisant à une entropie magnétique disponible élevée, mais qui nécessite l'utilisation de champs magnétiques intenses pour être restituée. D'un autre côté, les ions  $Dy^{3+}$  (ou  $Tb^{3+}$ ) possèdent un moment orbitalaire plus faible que les ions  $Gd^{3+}$  (même si ces valeurs restent parmi les plus élevées de la classification périodique) et une anisotropie finie (Ising, XY), la dégénérescence du multiplet fondamental y est alors levée par le champ cristallin. Dans le cas d'un doublet fondamental, bien séparé du premier état excité, pouvant alors être décrit par un pseudo-spin 1/2, l'entropie magnétique disponible n'est plus que de  $S_{mag} = R \ln 2$ . Cependant les premières études réalisées sur ces composés semblent montrer que l'utilisation d'ions  $Dy^{3+}$  ou  $Tb^{3+}$  permettrait de travailler avec des champs magnétiques plus faibles.

En complément des études réalisées sur les propriétés magnéto-caloriques des composés  $RE_3Ga_5O_{12}$ , d'autres travaux ont étudié l'impact d'une modification de la composition chimique sur les deux autres sites de la structure grenat, avec notamment la substitution des ions  $Ga^{3+}$  par des ions  $Al^{3+}$  sur le site tétraédrique [285] ou encore avec diverses substitutions sur le site octaédrique [272,286,287]. La pression chimique entraînée par ces substitutions permet de modifier différentes propriétés magnétiques par rapport au système de référence ( $RE_3Ga_5O_{12}$ ), telles que le schéma de champ cristallin, la distance entre les ions magnétiques, et ainsi les contributions relatives des interactions magnétiques mises en jeu (interaction d'échange et interaction dipolaire [271]). Bien qu'un effet des différentes substitutions sur les propriétés magnéto-caloriques ait été expérimentalement observé, sa compréhension reste actuellement limitée.

Une étude par Mukherjee *et al.* [272] s'est notamment intéressée à l'impact de différentes substitutions sur les sites tétraédrique et octaédrique sur les propriétés magnétocaloriques des composés  $RE_3B_2C_3O_{12}$  (avec  $RE = Gd, Tb, Dy$  et  $Ho$  ;  $B = Ga, Sc, In, Te$  et  $C = Ga, Al, Li$ ). La FIGURE 6.4 illustre les résultats de cette étude pour les composés à base de gadolinium, pour lesquels une légère amélioration des propriétés magnétocaloriques est observée dans les composés substitués ( $Gd_3Sc_2Ga_3O_{12}$  et  $Gd_3In_2Ga_3O_{12}$ , et  $Gd_3Sc_2Al_3O_{12}$ ) comparativement au  $Gd_3Ga_5O_{12}$ .

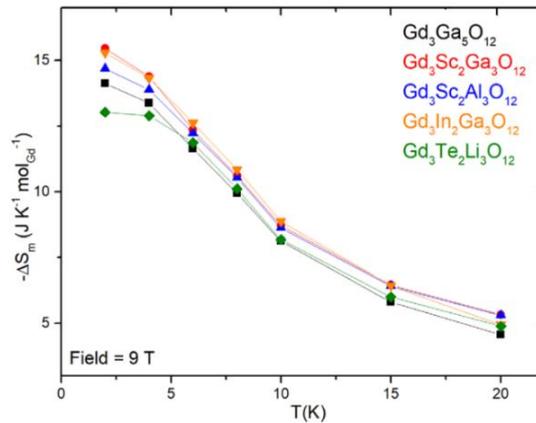


FIGURE 6.4. Évolution de l'entropie magnétique avec la température pour quelques composés à structure grenat dérivés de  $Gd_3Ga_5O_{12}$  pour un champ magnétique de 9 T (d'après [272]).

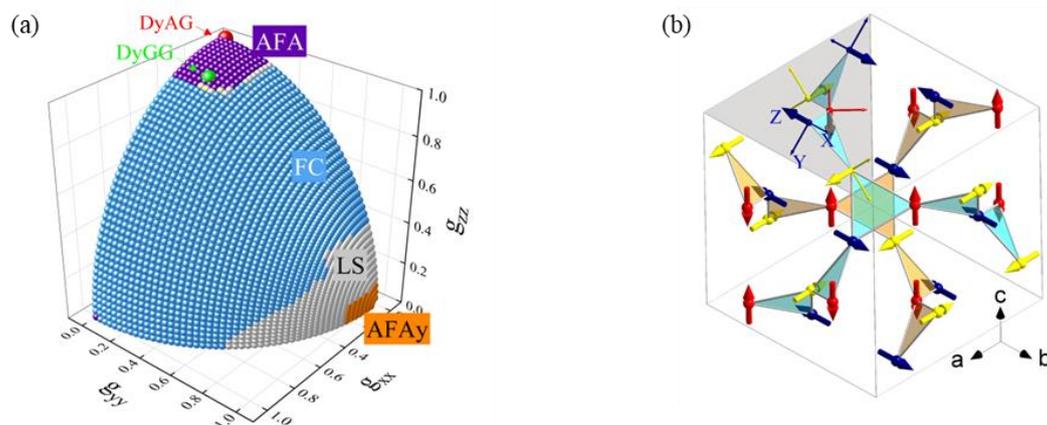
### 6.I.3. Comportement magnétique des grenats à base de $Dy^{3+}$

Dans ce paragraphe, nous exposerons brièvement le comportement magnétique des deux composés parents  $Dy_3Al_5O_{12}$  et  $Dy_3Ga_5O_{12}$ . À noter que pour la suite, les directions locales X, Y et Z seront utilisées : dans cette structure, elles sont respectivement définies selon les directions  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  et  $\langle 001 \rangle$ .

Dans les grenats de terres rares, deux interactions sont en compétition : l'interaction dipolaire et l'interaction d'échange. En fonction de l'anisotropie magnétique de la terre rare, différents ordres magnétiques ont ainsi été prédits [271], et le diagramme de phase magnétique proposé dans le cas des grenats à base de dysprosium est donné en FIGURE 6.5. Ce dernier fait apparaître un ordre magnétique de nature antiferromagnétique rencontré pour des spins d'anisotropie Ising selon la direction locale Z (noté AFA), un autre ordre antiferromagnétique semblable mais prédit pour des spins Ising selon la direction Y (noté AFA<sub>Y</sub>) et un ordre ferrimagnétique (noté FC) pour des anisotropies intermédiaires. Une phase désordonnée (notée LS) a également été prédite pour ces systèmes. Un ordre de type AFA a été expérimentalement observé dans les deux composés  $Dy_3Al_5O_{12}$  et  $Dy_3Ga_5O_{12}$  [271,288,289]. Dans cet ordre magnétique (illustré en FIGURE 6.5), les moments magnétiques sont dirigés selon la direction locale Z (c'est-à-dire selon l'une des 3 directions du cubes), et forment des chaînes antiferromagnétiques le long de ces trois directions. Bien que le même ordre magnétique soit observé dans ces deux composés, certaines différences sont à noter.

Dans le composé  $Dy_3Al_5O_{12}$ , les ions  $Dy^{3+}$  présentent une anisotropie Ising selon l'axe local Z [290]. L'interaction dipolaire est principalement responsable de la mise en ordre [288], et

permet seule de prédire la température de Néel observée expérimentalement ( $T_N = 2.49$  K [288,289]). Le cas du  $\text{Dy}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  est plus complexe, l'anisotropie magnétique des ions  $\text{Dy}^{3+}$  est quasi-planaire de type XZ ( $g_x = 4.6$ ,  $g_y = 2.4$  et  $g_z = 14$  [271]). Bien qu'un ordre AFA soit également observé dans ce composé, le moment magnétique mis en jeu dans ce dernier est réduit par rapport au  $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  ( $3 \mu_B$  dans le  $\text{Dy}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  contre  $7 \mu_B$  dans le  $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  [271]), ce qui est expliqué par la différence d'anisotropie magnétique des ions  $\text{Dy}^{3+}$  entre ces deux composés. De plus, à cause de la compétition entre l'interaction dipolaire et l'interaction d'échange (et de la frustration qui en découle), cet ordre magnétique apparait expérimentalement avec une température de Néel beaucoup plus faible ( $T_N = 0.37$  K [291]).



**FIGURE 6.5.** (a) Diagramme de phase magnétique calculé pour les composés à structure grenat en fonction de l'anisotropie magnétique (exprimée en termes de tenseur de Landé). Les notations AFA, FC, LS et AFA<sub>y</sub> correspondent aux différents ordres magnétiques. (b) Structure magnétique multiaxiale AFA des  $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  et  $\text{Dy}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  projetée selon la direction  $\langle 111 \rangle$ , les deux sous-réseaux hyperkagomé sont représentés en bleu et en orange.

#### 6.1.4. Motivations de l'étude

Ce travail constitue une étude préliminaire sur la famille des grenats à haute entropie. L'étude globale dans laquelle il s'inscrit est motivée par trois aspects :

- l'étude de la versatilité chimique de ce système, avec tout d'abord une réflexion autour de nouvelles compositions chimiques dans lesquelles le désordre serait introduit sur un ou plusieurs sites de manière contrôlée, puis la synthèse des compositions identifiées.
- l'étude des propriétés magnétiques des compositions synthétisées avec succès.
- l'amélioration de l'effet magnétocalorique par rapport aux composés parents.

Assez peu d'études se sont intéressées jusqu'ici aux grenats à haute entropie [292-294], et seulement 4 compositions ont été rapportées, toutes avec le désordre chimique sur le site A (ces dernières sont rassemblées dans la TABLE 6.2). Ce travail est donc l'occasion d'étudier la possibilité de synthétiser de nouvelles compositions avec le désordre introduit sur le site octaédrique (les substitutions sur le site tétraédrique n'ont pas été considérées lors de cette première étude).

Compositions	Références
$(\text{GdDyHoErY})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	[292]
$(\text{SmGdDyHoY})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	[292]
$(\text{GdTbDyHoYLu})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	[293]
$(\text{EuDyYErLu})_3(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)_5\text{O}_{12}$	[294]

TABLE 6.2. Compositions de grenats à haute entropie rapportées dans la littérature.

L'étude du comportement magnétique des composés synthétisés permettra ensuite, de façon similaire au travail présenté dans le CHAPITRE 4 sur les composés à structure pyrochlore, d'évaluer l'impact du désordre sur l'anisotropie et la mise en ordre magnétique dans le système des grenats, et ainsi d'explorer le diagramme de phase magnétique donné en FIGURE 6.5.

Enfin, deux aspects propres aux composés à haute entropie pourraient être exploités dans le développement de nouveaux matériaux avec des propriétés magnétocaloriques intéressantes. D'une part, le désordre chimique et la frustration d'interaction causée par ce dernier pourraient diminuer la température de mise en ordre ou de gel du système. Or cette dernière limitant la température minimale d'utilisation dans des systèmes cryogéniques, il est intéressant de diminuer la température de mise en ordre afin de pouvoir utiliser ces composés à très basse température. D'autre part, l'introduction de désordre dans ces nouveaux composés et la distorsion structurale locale qui en découle pourraient permettre de modifier l'anisotropie de la terre rare, et notamment de s'éloigner de l'anisotropie Ising. En effet, en présence d'une telle anisotropie, seul l'un des spins de chaque triangle peut être orienté selon le champ magnétique (les deux autres spins lui étant perpendiculaires). Ainsi, en s'éloignant de l'anisotropie Ising vers une anisotropie de type quasi-planaire par exemple, davantage de spins par maille seraient sensibles au champ magnétique, ce qui devrait améliorer les propriétés magnétocaloriques du matériau.

Ainsi, dans ce chapitre nous nous focaliserons sur les grenats à base de dysprosium, ces derniers présentant des propriétés magnétocaloriques prometteuses pour de faibles valeurs du champ magnétique, avec les trois questions suivantes : Quels cations peut-on choisir dans la composition chimique de nouveaux grenats à haute entropie avec désordre sur le site octaédrique ? Quel est l'impact du désordre sur le comportement magnétique (sur l'anisotropie et la mise en ordre magnétique) et, in fine, sur ses propriétés magnétocaloriques ?

## 6.II. Synthèse de quelques grenats à base de dysprosium

### 6.II.1. Choix des compositions

La structure grenat est une structure très versatile acceptant une grande variété de cations différents, avec de nombreuses combinaisons de valences possibles entre les 3 sites cationiques.

La FIGURE 6.6 résume les éléments ayant déjà été utilisés pour former des composés à structure grenat, elle s'appuie grandement sur les résultats rapportés dans la référence [295].

H																	He
Li <sup>+</sup>	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>											Al <sup>3+</sup>	Si <sup>4+</sup>	P	S	Cl	Ar
K	Ca <sup>2+</sup>	Sc <sup>3+</sup>	Ti <sup>4+</sup>	V <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Ga <sup>3+</sup>	Ge <sup>4+</sup>	As <sup>5+</sup>	Se	Br	Kr
Rb	Sr <sup>2+</sup>	Y <sup>3+</sup>	Zr <sup>4+</sup>	Nb <sup>5+</sup>	Mo	Tc	Ru	Rh <sup>3+</sup>	Pd	Ag	Cd <sup>2+</sup>	In <sup>3+</sup>	Sn <sup>4+</sup>	Sb <sup>5+</sup>	Te <sup>5+</sup>	I	Xe
Cs	Ba	La /Lu	Hf <sup>4+</sup>	Ta <sup>5+</sup>	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi <sup>3+</sup>	Po	At	Rn
		La <sup>3+</sup>	Ce <sup>3+</sup>	Pr <sup>3+</sup>	Nd <sup>3+</sup>	Pm	Sm <sup>3+</sup>	Eu <sup>3+</sup>	Gd <sup>3+</sup>	Tb <sup>3+</sup>	Dy <sup>3+</sup>	Ho <sup>3+</sup>	Er <sup>3+</sup>	Tm <sup>3+</sup>	Yb <sup>3+</sup>	Lu <sup>3+</sup>	

**FIGURE 6.6.** Éléments pouvant former une structure grenat  $A_3B_2C_3O_{12}$ , avec en vert les éléments préférant le site A (cubique), en violet, le site B (octaédrique) et en orange, le site C (tétraédrique).

Dans un premier temps, nous avons décidé de n'introduire le désordre que sur un seul site cationique et ainsi choisi d'introduire cinq cations sur le site octaédrique en ne conservant qu'un seul cation sur le site tétraédrique. Comme pour les composés à structure pyrochlore présentés aux CHAPITRES 4 et 5, nous souhaitons dans un premier temps ne considérer que des cations non magnétiques sur les sites tétraédrique et octaédrique pour ainsi étudier l'impact du désordre sur les propriétés magnétiques de la terre rare dans un premier cas « simple ».

Pour le site tétraédrique, notre choix s'est porté séparément sur les deux cations  $Ga^{3+}$  et  $Al^{3+}$ . Pour le site octaédrique, la classification périodique ne contenant pas 5 cations trivalents non magnétiques et de tailles compatibles avec ce site (seuls les 4 cations suivants correspondent à ces critères :  $Ga^{3+}$ ,  $Sc^{3+}$ ,  $In^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ), nous avons décidé de choisir 3 cations parmi les 4 cités précédemment et d'y ajouter un mélange aliovalent formé d'un cation divalent et d'un cation tétravalent. Les choix possibles selon les critères énoncés précédemment sont  $Mg^{2+}$  et  $Zn^{2+}$  pour les cations divalents et  $Ti^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Hf^{4+}$  et  $Sn^{4+}$  pour les cations tétravalents.

Bien que les ions  $Mg^{2+}$  puissent entrer à la fois sur les sites octaédriques et cubiques (cf. FIGURE 6.6), la seconde situation est essentiellement rencontrée dans le cas particulier des grenats à base de silicium. Nous avons alors préféré choisir les ions  $Mg^{2+}$  plutôt que les ions  $Zn^{2+}$ , à cause de la volatilité du zinc. Pour cette même raison, nous avons écarté les ions  $Sn^{4+}$  lors de notre choix de compositions, et nous avons ainsi réalisé des essais de synthèses avec les deux autres cations ( $Zr^{4+}$  et  $Ti^{4+}$ ).

Des essais de synthèse ont été réalisés sur les quatre compositions suivantes :  $Dy_3(ScInGaMgZr)_2Ga_3O_{12}$ ,  $Dy_3(ScInGaMgZr)_2Al_3O_{12}$ ,  $Dy_3(ScInGaMgTi)_2Ga_3O_{12}$  et  $Dy_3(ScInGaMgTi)_2Al_3O_{12}$ . Aucune étude ne mentionnant la possibilité de préparer des grenats de terre rare avec un mélange de cations (MgTi) ou (MgZr) sur le site octaédrique, et la formation d'une phase grenat étant en compétition avec la formation d'une phase pyrochlore  $Dy_2Ti_2O_7$  ou fluorine  $(Dy_{1-x}Zr_x)O_{1-\delta}$ , introduire ces cations dans une structure grenat devrait apporter une

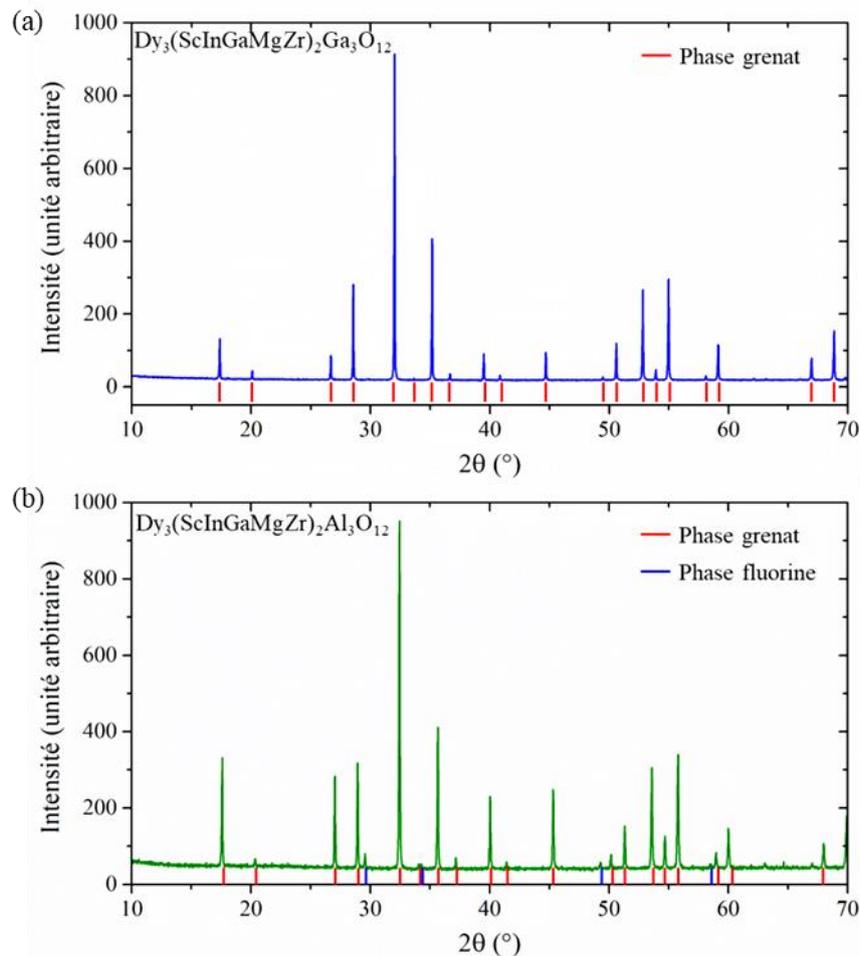
pénalité enthalpique au système, qui pourrait alors peut-être permettre d'obtenir un composé stabilisé par l'entropie.

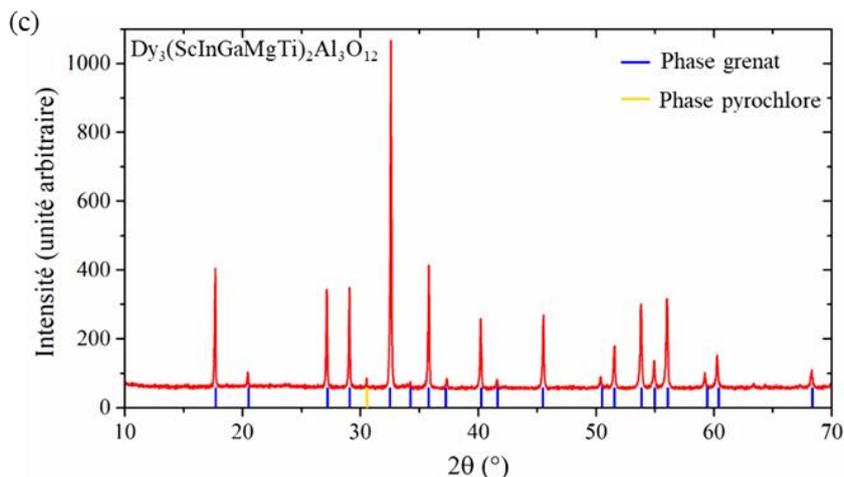
### **6.II.2. Conditions de synthèse**

Les quatre composés mentionnés dans la partie précédente ont été préparés par synthèse à l'état solide à partir des oxydes binaires correspondants (selon le protocole général présenté au CHAPITRE 2). Deux premiers recuits ont été réalisés à 1200 °C et 1400 °C pendant 48 h avec un broyage intermédiaire. Une stabilisation par l'entropie pouvant être espérée dans ces systèmes, une trempe a été réalisée après le second traitement thermique à 1400 °C pour figer le système dans son état « haute température ».

### **6.II.3. Résultats des synthèses**

Les diffractogrammes mesurés après synthèse pour trois des quatre composés synthétisés sont regroupés dans la FIGURE 6.7. Le résultat de la synthèse du composé  $\text{Dy}_3(\text{ScInGaMgTi})_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$  étant semblable à celui du composé  $\text{Dy}_3(\text{ScInGaMgTi})_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$  et ayant mené aux mêmes conclusions, son diffractogramme n'est pas montré ici.





**FIGURE 6.7.** *Diffractogrammes de rayons X mesurés après synthèse pour les composés  $Dy_3(ScInGaMgZr)_2Ga_3O_{12}$ ,  $Dy_3(ScInGaMgZr)_2Al_3O_{12}$  et  $Dy_3(ScInGaMgTi)_2Ga_3O_{12}$ .*

Lors de ce travail, le composé  $Dy_3(ScInGaMgZr)_2Ga_3O_{12}$  a pu être obtenu sous forme monophasée avec une structure grenat (de paramètre de maille  $a = 12.48 \text{ \AA}$ ). L'affinement structural correspondant (à partir des diffractogrammes de rayons X et de neutrons) est donné dans la partie suivante dédiée à l'analyse de ce composé. Pour étudier une possible stabilisation par l'entropie, un essai de décomposition a été réalisé en effectuant un recuit de deux semaines à  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ . Aucune évolution du diffractogramme de rayons X n'a été observée à la suite de ce dernier traitement, ce qui indiquerait que ce composé n'est pas stabilisé par l'entropie, ou que la température de transition est inférieure à  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ .

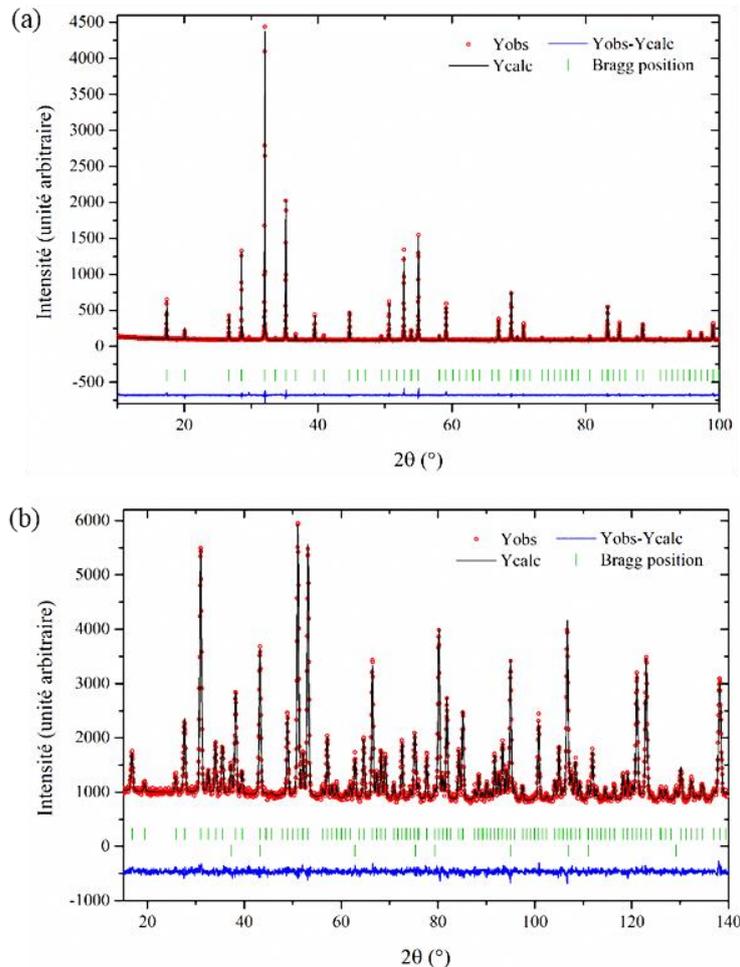
Lors de cette étude, nous n'avons pas réussi à obtenir les trois autres compositions sous forme monophasée. Malgré une phase principale de structure grenat, une phase secondaire de structure fluorine (qui pourrait correspondre à une phase de composition chimique  $Zr_{1-x}Dy_xO_{2-\delta}$ ) a été observée pour le composé  $Dy_3(ScInGaMgZr)_2Al_3O_{12}$ , et une phase pyrochlore (dont le paramètre de maille correspond à celui du composé  $Dy_2Ti_2O_7$ ) a été observée pour les composés  $Dy_3(ScInGaMgTi)_2Ga_3O_{12}$  et  $Dy_3(ScInGaMgTi)_2Al_3O_{12}$ . Dans les trois cas, une quantité de phase secondaire de 1 à 2 % a été estimée par affinement des données de diffraction des rayons X en faisant les hypothèses mentionnées ci-dessus pour la composition chimique des phases présentes. Une analyse chimique plus poussée des échantillons par microscopie électronique à balayage (couplée avec une analyse EDS) permettrait de déterminer plus précisément la composition chimique des phases secondaires. Il semblerait néanmoins plus favorable pour les ions  $Zr^{4+}$  et  $Ti^{4+}$  de former des phases secondaires respectivement fluorine et pyrochlore, plutôt que d'entrer dans la phase grenat. Ces observations laissent présager de l'existence d'une pénalité enthalpique associée à ces deux cations, et dans l'optique d'obtenir un composé stabilisé par l'entropie, il semble alors intéressant d'augmenter la température de synthèse pour atteindre la phase « haute température ». Cependant pour les composés présentés ici, la température de synthèse est limitée par la volatilité du gallium. Des essais de recuit ont néanmoins été réalisés à  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$  avec un suivi de la masse des échantillons par pesée. Aucune évolution significative de la masse des échantillons ni amélioration des diffractogrammes de rayons X n'ont été observées lors de ces recuits.

### 6.III. Étude du composé $\text{Dy}_3(\text{ScInGaMgZr})_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$

La suite de ce chapitre sera consacrée à l'étude des propriétés structurales et magnétiques du composé  $\text{Dy}_3(\text{ScInGaMgZr})_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ .

#### 6.III.1. Caractérisation structurale

Les résultats de l'affinement structural réalisé à partir des données de diffraction de rayons X et de neutrons (mesuré sur HRPT (SINQ) avec  $\lambda = 1.49 \text{ \AA}$ ) sont donnés à la FIGURE 6.8. L'affinement réalisé permet tout d'abord de confirmer la composition de l'échantillon, et en accord avec le choix des cations introduits sur le site B, aucune inversion entre les sites octaédrique et tétraédrique n'a été observée. Les informations obtenues grâce à cet affinement (paramètre de maille, position x, y et z de l'atome d'oxygène en position 96h, facteur d'agitation thermique isotrope  $B_{\text{iso}}$ ) ainsi que les facteurs de confiance sont regroupés dans la TABLE 6.3. Les valeurs assez élevées des facteurs d'agitation thermique sont vraisemblablement une conséquence du désordre chimique présent dans l'échantillon.



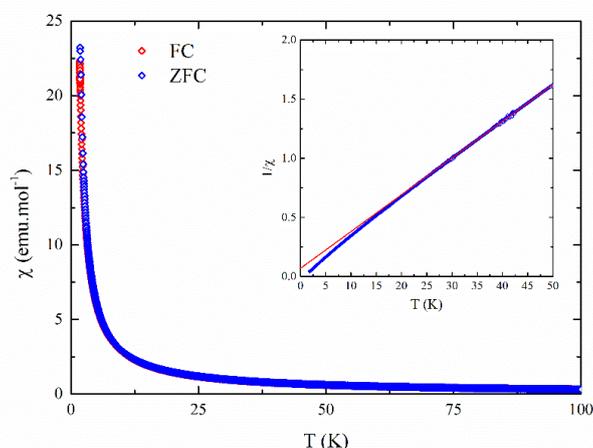
**FIGURE 6.8.** Affinement structural des diffractogrammes (a) de rayons X et (b) de neutrons (acquisition sur HRPT avec  $\lambda = 1.49 \text{ \AA}$  et à 300 K) sur poudre pour le composé  $\text{Dy}_3(\text{ScInGaMgZr})_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ . Les facteurs de confiance correspondants sont respectivement  $R_P = 17.5$ ,  $R_{WP} = 11.5$  et  $\chi^2 = 1.88$  ;  $R_P = 10.5$ ,  $R_{WP} = 9.39$  et  $\chi^2 = 1.26$ .

a (Å)	x(O <sub>96h</sub> )	y(O <sub>96h</sub> )	z(O <sub>96h</sub> )	B <sub>iso</sub>				Facteurs de confiance (DRX / Neutrons)		
				RE <sub>16a</sub>	M <sub>24c</sub>	Ga <sub>24d</sub>	O <sub>96h</sub>	R <sub>p</sub>	R <sub>wp</sub>	χ <sup>2</sup>
12.48	0.028	0.056	0.654	0.506	0.424	0.612	0.723	17.5	11.5	1.88
								10.5	9.39	1.26

**Table 6.3.** Résultats de l'affinement structural du composé Dy<sub>3</sub>(ScInGaMgZr)<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub>.

### 6.III.2. Mesures d'aimantation

Une mesure d'aimantation en fonction de la température a été réalisée entre 300 K et 1.8 K, sous un champ magnétique de 100 Oe, selon les deux protocoles ZFC et FC. Le résultat de cette mesure est donné en FIGURE 6.9.

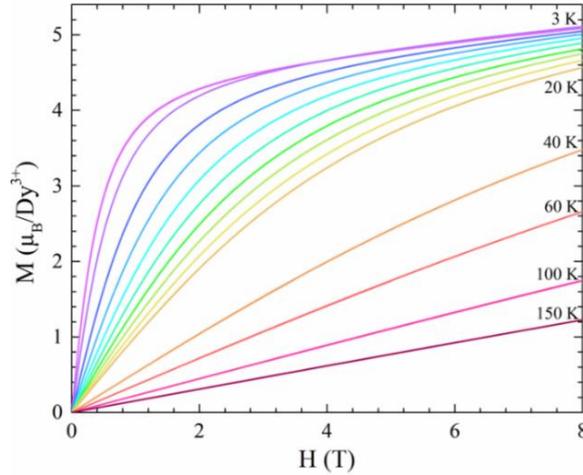


**FIGURE 6.9.** Évolution de la susceptibilité magnétique avec la température mesurée entre 1.8 et 100 K pour un champ magnétique de 100 Oe pour le composé Dy<sub>3</sub>(ScInGaMgZr)<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, avec en insert l'évolution de l'inverse de la susceptibilité avec la température.

Aucune anomalie ou irréversibilité entre les mesure ZFC et FC n'ont été observées, et le composé présente un comportement paramagnétique dans toute cette gamme de température. La susceptibilité magnétique suit ainsi une loi de Curie Weiss avec une légère déviation en dessous de 20 K (insert de la FIGURE 6.9), qui peut être expliquée par la mise en place de corrélations magnétiques. Le traitement des données par la loi de Curie Weiss a ainsi été réalisé entre 25 et 40 K, cet intervalle est limité par la mise en place des corrélations à basse température et par la présence d'un niveau de champ cristallin de basse énergie (autour de 5 meV, soit 58 K, cf. paragraphe suivant). À cause de l'intervalle réduit utilisé lors du traitement de ces données, les conclusions obtenues sont à considérer avec précaution. La température de Curie Weiss déterminée lors de ce traitement est de  $\theta_{CW} = -1.8$  K, et son signe négatif indiquerait la présence d'interactions antiferromagnétiques dans ce composé. La valeur de la température de Curie Weiss (ainsi que son signe) est semblable à celle observée pour les autres grenats à base de dysprosium [272]. Le moment effectif obtenu lors du traitement des données est de  $9.3 \mu_B$  par Dy<sup>3+</sup>, ce qui est légèrement inférieur à la valeur de  $10.7 \mu_B$  par Dy<sup>3+</sup> attendue pour l'ion libre (caractérisé par un moment angulaire total  $J = 15/2$ ). Une observation similaire a été effectuée pour les autres grenats à base de dysprosium et peut être expliquée comme un effet du champ cristallin autour des ions Dy<sup>3+</sup> [272].

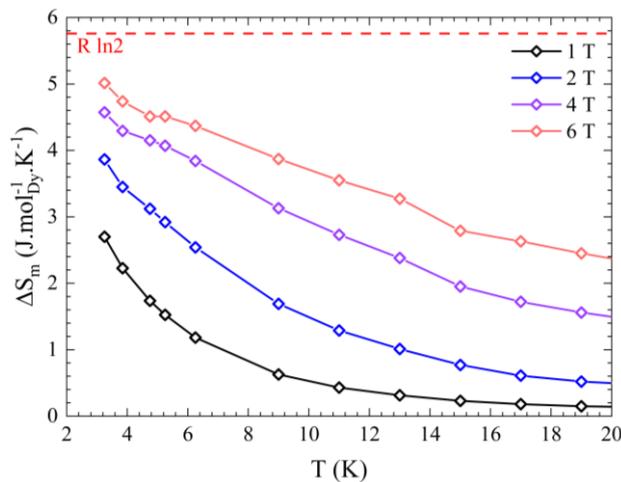
### 6.III.3. Caractérisation de l'effet magnétocalorique

Pour étudier l'effet magnétocalorique dans le composé  $\text{Dy}_3(\text{ScInGaMgZr})_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ , des courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique ont été mesurées jusqu'à 8 T pour des températures comprises entre 3 K et 150 K. Ces dernières sont données en FIGURE 6.10.



**FIGURE 6.10.** Courbes d'aimantation  $M(H)$  mesurées sur le composé  $\text{Dy}_3(\text{ScInGaMgZr})_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$  à différentes températures (entre 1.8 et 150 K) et pour des champs magnétiques allant jusqu'à 8 T.

À partir de ces données, la variation isotherme d'entropie magnétique a été calculée selon la méthode présentée dans le CHAPITRE 2 (partie 2.III.5.b) basée sur les équations de Maxwell. Les résultats obtenus pour des champs magnétiques de 1, 2, 4 et 6 T sont donnés FIGURE 6.11.



**FIGURE 6.11.** Évolution de la variation d'entropie magnétique en fonction de la température pour le composé  $\text{Dy}_3(\text{ScInGaMgZr})_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$  et pour différents champs magnétiques (2, 4 et 6 T).

Ainsi à 3.25 K (la plus basse température accessible lors de ces mesures) et pour un champ magnétique de 2 T, la variation d'entropie magnétique mesurée pour le  $\text{Dy}_3(\text{ScInGaMgZr})_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$  est de  $-\Delta S_m = 3.9 \text{ J.mol}^{-1}_{\text{Dy}} \cdot \text{K}^{-1}$ . La TABLE 6.4 rassemble les valeurs de  $-\Delta S_m$  pour différents grenats de terre rare déterminées par Mukherjee *et al.* [272], ces dernières sont malheureusement données pour une température de 2K. Pour pouvoir comparer avec les mesures réalisées ici, les valeurs à 3 K pour les différents grenats ont été estimées par

interpolation linéaire entre les données de la référence [272] à 2 et à 4 K. Ces valeurs sont également données dans la TABLE 6.4.

La valeur déterminée à 3.25 K sur le  $\text{Dy}_3(\text{ScInGaMgZr})_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$  s'avère supérieure à celle estimée à 3 K et à 2 T pour le  $\text{Dy}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  ( $3.5 \text{ J.mol}_{\text{Dy}}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ), et correspond donc à une amélioration d'au moins 10 % de la variation d'entropie magnétique dans le composé à haute entropie étudié ici. De nouvelles mesures sont prévues afin de calculer  $\Delta S_m$  à 2 K et ainsi pouvoir comparer directement avec les données disponibles sur les autres grenats.

Compositions	$\text{Dy}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$	$\text{Dy}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$	$\text{Dy}_3\text{Sc}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$	$\text{Dy}_3\text{In}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$
$-\Delta S_m(\text{J.mol}_{\text{Dy}}^{-1}.\text{K}^{-1})$ à 2 K	3.77	3.53	3.09	3.55
$-\Delta S_m(\text{J.mol}_{\text{Dy}}^{-1}.\text{K}^{-1})$ à 3 K	3.5	3.3	3.0	3.3

**TABLE 6.4.** Variation d'entropie magnétique à 2 et à 3 K et 2 T pour quelques grenats de terre rare (les données à 2 K sont issues de la référence [272], et celles à 3 K ont été estimée à partir des données à 2 K et à 4 K de la référence [272]).

Les applications visées pour ces matériaux (dans des systèmes cryogéniques sans aimants supraconducteurs) nécessitant l'utilisation de champs magnétiques faibles, il est intéressant de comparer à la variation d'entropie magnétique à 1 T. Pour ce champ magnétique, la valeur déterminée pour le composé  $\text{Dy}_3(\text{ScInGaMgZr})_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$  est de  $-\Delta S_m = 2.7 \text{ J.mol}_{\text{Dy}}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . En comparaison, elle est respectivement de  $2.4 \text{ J.mol}_{\text{Dy}}^{-1}.\text{K}^{-1}$  et d'environ  $1 \text{ J.mol}_{\text{Gd}}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour le  $\text{Dy}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  et le  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  (à 3 K et à 1 T) [284]. Le  $\text{Dy}_3(\text{ScInGaMgZr})_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$  présente ainsi une amélioration significative (environ 10 %) de la variation d'entropie magnétique par rapport au  $\text{Dy}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ , et montre le potentiel de ce composé, et plus largement des grenats à haute entropie pour des applications dans des systèmes cryogéniques.

#### **6.III.4. Anisotropie et ordre magnétique**

L'anisotropie magnétique des ions  $\text{Dy}^{3+}$  n'a été caractérisée que dans les deux composés parents  $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  et  $\text{Dy}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ . Ces derniers présentent des comportements très différents : les ions  $\text{Dy}^{3+}$  possèdent une anisotropie de type Ising selon la direction locale Z dans le  $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (caractérisée par les facteurs de Landé  $g_x = g_y < 1$  et  $g_z = 18$  [290]), alors que l'anisotropie est de type quasi-planaire XZ dans le composé  $\text{Dy}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  (caractérisée par les facteurs de Landé  $g_x = 4.6$ ,  $g_y = 2.4$  et  $g_z = 14$  [271]).

Un premier modèle simple permettant de relier l'anisotropie des ions  $\text{Dy}^{3+}$  à la déformation de l'environnement cubique autour de ces derniers a été proposé par Kibalin *et al.* [271]. Ces auteurs proposent de calculer les contributions au moment magnétique selon les trois directions locales, et ainsi déterminer l'anisotropie magnétique des ions  $\text{Dy}^{3+}$  en fonction des coordonnées des atomes d'oxygène (et plus particulièrement en fonction de la coordonnée y des atomes d'oxygène) à l'aide de simulation par un modèle de charge ponctuelle. L'évolution ainsi prédite des différentes contributions au moment magnétique selon les axes locaux X, Y et Z en fonction

de la position des atomes d'oxygène est donnée en FIGURE 6.12. Ce modèle permettant de reproduire correctement les observations expérimentales réalisées par diffusion inélastique des neutrons sur les deux composés parents  $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  et  $\text{Dy}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ , nous avons décidé de l'appliquer au composé  $\text{Dy}_3(\text{ScInGaMgZr})_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$  pour obtenir une première description de l'anisotropie des ions  $\text{Dy}^{3+}$  dans ce dernier, avant de confronter ces résultats à des données de diffusion inélastique des neutrons.

Les positions des atomes d'oxygène ainsi que le type d'anisotropie rencontrée pour les ions  $\text{Dy}^{3+}$  sont regroupés dans la TABLE 6.5, pour les deux composés parents  $\text{Dy}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  et  $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  ainsi que pour le  $\text{Dy}_3(\text{ScInGaMgZr})_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ .

Compositions	x <sub>96h</sub>	y <sub>96h</sub>	z <sub>96h</sub>	Anisotropie	Références
$\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	0.0304	0.0507	0.6490	Ising selon Z	[271]
$\text{Dy}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$	0.0299	0.0539	0.6495	Quasi-planaire XZ	[272]
$\text{Dy}_3(\text{ScInGaMgZr})_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$	0.028	0.056	0.654	/	/

TABLE 6.5. Coordonnées de l'atome d'oxygène (site 96h) et anisotropie des ions  $\text{Dy}^{3+}$  dans les composés  $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Dy}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  et  $\text{Dy}_3(\text{ScInGaMgZr})_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ .

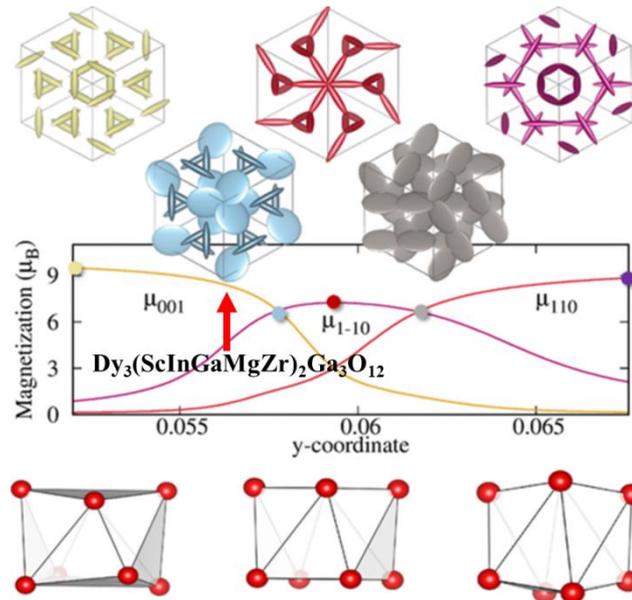


FIGURE 6.12. Prédiction de l'anisotropie des ions  $\text{Dy}^{3+}$  dans les grenats en fonction de la position de l'oxygène  $(0.03, y, 0.65)$ , avec indiquée la position attendue pour le composé  $\text{Dy}_3(\text{ScInGaMgZr})_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$  [271].

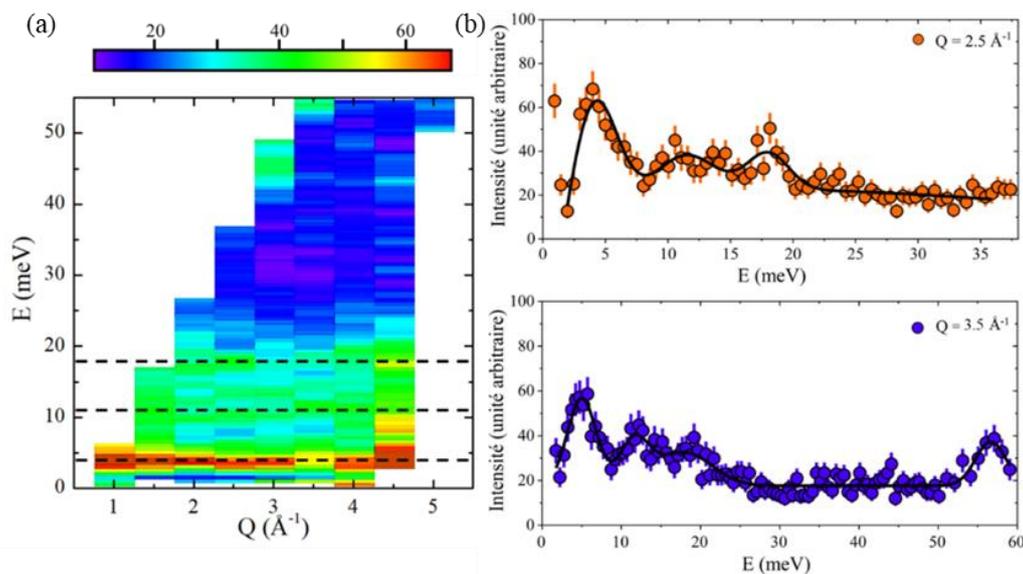
À partir des données de la TABLE 6.5, le composé  $\text{Dy}_3(\text{ScInGaMgZr})_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$  a été positionné sur la FIGURE 6.12. Une anisotropie magnétique quasi-planaire XZ proche de celle du composé  $\text{Dy}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  peut alors être prédite à partir de ce modèle, avec une contribution majoritaire selon la direction  $[001]$  (soit l'axe local Z), et une autre non négligeable selon  $[1\bar{1}0]$  (soit l'axe local X).

À noter que ce modèle ne peut cependant être utilisé qu'en première approximation. En effet, il ne prend en compte la déformation du polyèdre de coordination autour des ions  $\text{Dy}^{3+}$  qu'à

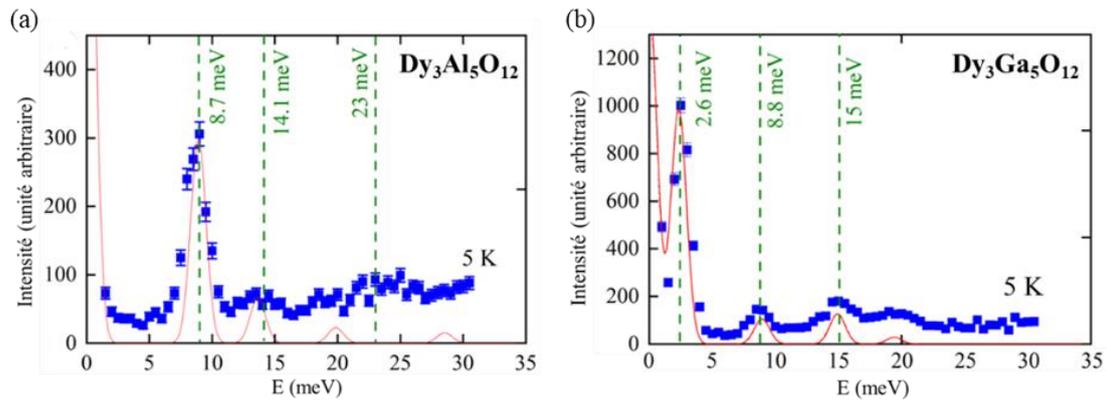
partir d'une seule coordonnée, en considérant que les coordonnées des atomes d'oxygène peuvent se mettre sous la forme  $(0.03, y, 0.65)$ . Or, dans le cas du  $\text{Dy}_3(\text{ScInGaMgZr})_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ , la déformation de l'environnement cubique semble plus complexe, et les autres coordonnées s'éloignent des valeurs  $x = 0.03$  et  $z = 0.65$  utilisées par ce modèle.

En complément de cette première approche, des mesures de diffusion inélastique des neutrons ont été réalisées sur le spectromètre EIGER (PSI) à 1.5 K. La FIGURE 6.13 montre la carte d'intensité de neutrons diffusés, ainsi que les deux coupes à  $Q = 2.5 \text{ \AA}^{-1}$  et  $Q = 3.5 \text{ \AA}^{-1}$ . Ces dernières mettent en évidence l'existence de trois niveaux de champ cristallin dans la gamme étudiée à 5, 11 et 18 meV. Ces résultats peuvent être comparés avec le schéma de champ cristallin des deux composés parents  $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  et  $\text{Dy}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ , dont les mesures de diffusion inélastique sont montrées en FIGURE 6.14. Les trois premiers niveaux de champ cristallin du composé  $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  sont à des énergies de 8.7, 15.1 et 23 meV, alors que dans le cas du  $\text{Dy}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  ces niveaux sont à des énergies de 2.6, 8.8 et 15 meV.

Ainsi le cas du  $\text{Dy}_3(\text{ScInGaMgZr})_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$  semble intermédiaire entre les deux composés parents : l'anisotropie des ions  $\text{Dy}^{3+}$  peut y être décrite à l'aide d'un facteur de Landé selon la direction Z plus élevé que selon la direction X, lui-même supérieur à celui selon la direction Y ( $g_z > g_x > g_y$ ), ce qui conforte ainsi les résultats du modèle de charge ponctuelle présenté ci-dessus. Les deux descriptions suivantes peuvent alors être utilisées : une anisotropie quasi-Ising selon l'axe local Z avec une contribution non-nulle au moment magnétique selon l'axe X ou une anisotropie quasi-planaire XZ. Ce résultat est particulièrement intéressant car le  $\text{Dy}_3(\text{ScInGaMgZr})_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$  serait, avec le  $\text{Dy}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ , les deux seuls grenats à base de dysprosium qui présenteraient une anisotropie quasi-planaire XZ. Ce type d'anisotropie magnétique est particulièrement recherchée dans les grenats car elle permet l'existence d'interactions dipolaires et donc de frustration.



**FIGURE 6.13.** (a) Carte d'intensité de neutrons diffusés mesurée sur le spectromètre sur EIGER à 1.5 K et pour  $k_f = 2.66 \text{ \AA}^{-1}$ , avec (b) deux coupes réalisées en  $Q = 2.5 \text{ \AA}^{-1}$  et  $3.5 \text{ \AA}^{-1}$ .



**FIGURE 6.14.** Schéma de champ cristallin des composés (a)  $Dy_3Al_5O_{12}$  et (b)  $Dy_3Ga_5O_{12}$  obtenu par diffusion inélastique des neutrons (ici, coupe à  $Q = 2.1 \text{ \AA}^{-1}$ ) [271].

L'absence d'ordre magnétique à longue distance jusqu'à des températures de 1.7 K observée lors de la mesure d'aimantation (présentée en FIGURE 6.9) a été confirmée par des mesures de diffraction de neutrons réalisées sur le diffractomètre HRPT. À noter, qu'une autre mesure de diffraction de neutrons a été réalisée sur le même instrument avec un insert à dilution. Lors de cette dernière, aucun ordre magnétique (ou signal de diffusion diffuse) n'a été observé jusqu'à une température de 50 mK. Cependant, les résultats d'une autre expérience réalisée dans les mêmes conditions sur le composé pyrochlore  $NdMox$  (au cours de laquelle aucun ordre magnétique n'avait été observé, bien que ce dernier ait été confirmé dans le même échantillon par plusieurs techniques) nous font questionner de la bonne thermalisation des échantillons lors de ces deux mesures, et nous empêchent de conclure sur l'absence d'ordre magnétique dans le composé  $Dy_3(ScInGaMgZr)_2Ga_3O_{12}$  jusqu'à 50 mK.

## 6.IV. Conclusion partielle du chapitre

Au cours de ce travail préliminaire, un premier grenat à haute entropie avec le désordre introduit sur le site octaédrique (de composition  $Dy_3(ScInGaMgZr)_2Ga_3O_{12}$ ) a été synthétisé avec succès, et une première étude de ses propriétés a été réalisée. Cette dernière a montré que les ions  $Dy^{3+}$  possèdent une anisotropie quasi-planaire (ou quasi-Ising) avec une composante principale du moment magnétique selon la direction locale Z, ainsi qu'une contribution finie selon la direction X. Ce résultat montre qu'à travers les composés à haute entropie, il devrait être possible de jouer sur l'anisotropie de la terre rare plus finement qu'en modifiant la nature des cations sur les sites B et C (sites octaédriques et tétraédriques). De plus, aucun ordre magnétique n'a été observé jusqu'à une température de 1.7 K, et une première mesure de diffraction de neutrons semble indiquer une absence de mise en ordre jusqu'à 50 mK, cependant cette dernière devra être confirmée par d'autres caractérisations. Une mesure d'aimantation à très basse température est d'ores et déjà prévue en ce sens. Le  $Dy_3(ScInGaMgZr)_2Ga_3O_{12}$  présente également des propriétés magnéto-caloriques intéressantes, avec une légère augmentation de la variation d'entropie magnétique (à 1 T et à 2 T) par rapport au  $Dy_3Ga_5O_{12}$

(le grenat à base de dysprosium présentant la variation d'entropie magnétique la plus élevée). Ce résultat est prometteur pour la suite de l'étude.

Comme pour la famille des spinelles à base de vanadium présentée au chapitre précédent, ce travail reste pour l'instant au stade d'étude préliminaire avec l'étude d'un seul composé, les perspectives sont donc nombreuses. Tout d'abord, d'autres mélanges de cations pourraient être introduits sur le site octaédrique en autorisant l'utilisation de cations magnétiques tels que  $\text{Cr}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ , un exemple de composition serait  $\text{Dy}_3(\text{ScInGaAlCr})_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$ . Une amélioration des propriétés magnétocaloriques a notamment été observée dans les composés  $\text{RE}_3\text{CrGa}_4\text{O}_{12}$  (avec  $\text{RE} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ ), avec une augmentation d'environ 20 % de la variation d'entropie magnétique dans le  $\text{Dy}_3\text{CrGa}_4\text{O}_{12}$  par rapport au  $\text{Dy}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  pour un champ magnétique de 2 T [286]. Il pourrait ainsi être intéressant d'introduire des ions  $\text{Cr}^{3+}$  dans la composition de nouveaux grenats à haute entropie, puis d'étudier si une telle amélioration des propriétés magnétocaloriques y est également observée. D'autre part, il pourrait également être intéressant de synthétiser des composés dans lesquels le désordre aurait été introduit sur le site tétraédrique, une composition possible serait par exemple le  $\text{Dy}_3\text{Sc}_2(\text{MnFeCoAlGa})_3\text{O}_{12}$ . Cette proposition de nouvelles compositions serait intéressante sur plusieurs aspects : étudier s'il est possible de préparer de tels composés, puis de déterminer quel est l'impact de ce type de désordre sur les propriétés magnétiques (anisotropie et ordre magnétique) et magnétocaloriques. Enfin, cette étude contient les résultats préliminaires d'un projet ANR, et sera donc poursuivie dans ce cadre.



# CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Ce travail de thèse avait pour objectif l'élaboration et l'étude des propriétés magnétiques d'oxydes à haute entropie appartenant à différentes familles de composés magnétiquement frustrés : des pyrochlores et des grenats à base de terres rares, et des spinelles à base de vanadium. Les principales motivations de cette étude étaient de réaliser un travail exploratoire sur la versatilité chimique de ces systèmes, puis d'étudier l'impact du désordre chimique (introduit sur un seul site cationique et permettant de conserver le réseau magnétique frustré intact) sur leurs propriétés magnétiques.

La première partie de ce manuscrit a porté sur la synthèse de nouveaux composés à haute entropie et stabilisés par l'entropie de structure pyrochlore ( $A_2B_2O_7$ ), dont les compositions chimiques ont été choisies de sorte à introduire le désordre sur le site B et ainsi conserver le réseau de la terre rare (site A) intact. Vingt nouvelles compositions de pyrochlores à haute entropie ont été synthétisées, avec parmi elles, huit pyrochlores stabilisés par l'entropie :  $RE_2(TiZrHfGeSn)_2O_7$  (avec  $RE = Gd-Ho$  et  $Y$ ),  $Pr_2(TiZrHfScNb)_2O_7$ , et  $RE_2(TiGeSnAlNb)_2O_7$  (avec  $RE = Er$  et  $Y$ ). Dans ces composés, la stabilisation entropique a été mise en évidence par l'existence d'une transition réversible entre un « état haute température » monophasé et un « état basse température » polyphasé (transition observée par diffraction des rayons X et par microscopie électronique à balayage). Différentes substitutions isovalentes et aliovalentes ont été réalisées dans ce système, montrant la possibilité d'y introduire des cations ne formant habituellement pas de structure pyrochlore (tel que  $Ni^{2+}$  ou  $Co^{2+}$ ). Ce travail a été complété par une étude de la possibilité d'effectuer un dopage par les ions  $Ca^{2+}$  sur le site de la terre rare, et ce à partir de l'exemple du composé  $(Dy_{1-x}Ca_x)_2(TiZrHfGeSn)_2O_7$ . Une limite de solubilité d'environ 10 % a ainsi été déterminée, et un mécanisme de compensation de charge mettant en jeu la formation de lacunes d'oxygène sur le site 48f a été confirmé par des mesures de diffraction de neutrons. Ainsi, ce système présente une grande versatilité chimique, offrant la possibilité d'y optimiser des compositions « sur-mesure » en fonction des propriétés visées.

Parmi les nouveaux pyrochlores à haute entropie synthétisés lors de ce travail, trois ont fait l'objet d'une étude plus approfondie de leurs propriétés magnétiques à basse température : le  $Dy_2(TiZrHfGeSn)_2O_7$ , le  $Tb_2(TiZrHfGeSn)_2O_7$  et le  $Nd_2(TiZrHfScNb)_2O_7$ . Ces composés ont été choisis afin de sonder la robustesse vis-à-vis du désordre chimique de trois comportements magnétiques différents.

Le premier composé, le  $Dy_2(TiZrHfGeSn)_2O_7$ , a été étudié pour tester la résistance au désordre chimique de l'état fondamental glace de spin, qui apparaissait a priori comme très robuste. Bien que la nature exacte de l'état fondamental de ce composé ne soit pas clairement comprise, ce travail a permis de mettre en évidence que le désordre introduit sur le site B a un impact significatif sur les propriétés magnétiques du réseau de la terre rare. En effet, le composé  $Dy_2(TiZrHfGeSn)_2O_7$  ne présente pas un état glace de spin canonique tel qu'observé dans le  $Dy_2Ti_2O_7$ . Cette étude nous a également permis d'établir trois scénarios possibles pour l'état

fondamental de ce composé : la ségrégation de clusters antiferromagnétiques dans une matrice glace de spin, la présence de défauts d'interaction (c'est-à-dire l'existence de liens antiferromagnétiques dans un composé présentant normalement des interactions ferromagnétiques), et l'existence de corrélations liées à la structure (001), qui est la structure de l'ordre magnétique théoriquement attendu dans les glaces de spin à très basse température.

Au contraire, le comportement magnétique du  $\text{Tb}_2(\text{TiZrHfGeSn})_2\text{O}_7$  est surprenamment proche du comportement de liquide de spin observé dans le  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  avec notamment une absence d'ordre à longue distance jusqu'à 50 mK, des corrélations semblables au composé parent, ainsi qu'une levée de dégénérescence du doublet fondamental donnant un mode autour 0.3 meV dans les mesures de diffusion inélastique des neutrons. Bien que des caractérisations supplémentaires de ce mode soient nécessaires pour conclure, il semblerait que ces résultats viennent conforter les travaux réalisés sur les composés  $\text{Tb}_2\text{ScNbO}_7$  et  $\text{Tb}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  pour montrer la résistance au désordre de l'état fondamental liquide de spin du  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ .

Enfin, le  $\text{Nd}_2(\text{TiZrHfScNb})_2\text{O}_7$ , montre également un comportement magnétique très proche de celui du  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , avec un ordre à longue distance de type « All-in All-out » mettant en jeu un moment magnétique de  $0.8 \mu_B$  par  $\text{Nd}^{3+}$ . L'existence de cette mise en ordre a été confirmée par différentes techniques : mesures d'aimantation, susceptibilité magnétique AC, chaleur spécifique et étude du signal élastique obtenu en diffusion inélastique des neutrons. Dans ce cas également, l'état fondamental semble subsister malgré le désordre. Des caractérisations complémentaires par mesures de diffusion inélastique sur monocristaux, seraient nécessaires pour déterminer si la fragmentation de l'état excité résiste également au désordre.

La seconde famille de composés étudiée est celle des spinelles à base de vanadium ( $\text{AV}_2\text{O}_4$ ). Lors de ce travail, un premier composé à haute entropie, de composition  $(\text{MgMnFeCoZn})\text{V}_2\text{O}_4$  a ainsi été synthétisé avec succès. Une première étude de ses propriétés structurales et magnétiques a été réalisée mettant en évidence un comportement très proche de celui des composés parents  $\text{FeV}_2\text{O}_4$  et  $\text{MnV}_2\text{O}_4$ , et ce malgré le désordre introduit sur le site A. Les deux résultats principaux pour ce composé sont : la faible transition structurale qui semble avoir lieu autour de 60 K (visible lors des mesures de diffraction de rayons X en fonction de la température) et correspondant à une transition d'une structure cubique vers une structure quadratique, et l'existence de deux transitions magnétiques autour de 40 K et 25 K. La première transition magnétique (vers 40 K), confirmée par des mesures d'aimantation, de chaleur spécifique et de diffraction de neutrons, correspond à une transition vers un ordre ferrimagnétique. La seconde transition magnétique (autour de 25K) pourrait correspondre à une transition d'un ordre ferrimagnétique colinéaire vers un ordre ferrimagnétique non-colinéaire (telle qu'observée dans les composés parents). Des caractérisations supplémentaires seront nécessaires pour déterminer les structures magnétiques et confirmer la nature de ces transitions, ainsi que pour étudier la mise en ordre orbitale.

Lors de la dernière partie de ce travail nous nous sommes intéressés à des grenats à base de dysprosium ( $\text{Dy}_3\text{B}_2\text{C}_3\text{O}_{12}$ ) dans lesquels le désordre a été introduit sur le site octaédrique (site B). Un nouveau grenat à haute entropie, de composition  $\text{Dy}_3(\text{ScInGaMgZr})_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ , a ainsi été synthétisé. Nous nous sommes ensuite intéressés à ses propriétés magnétiques : à l'aide de

mesures de diffusion inélastique de neutrons, nous avons montré que les ions  $\text{Dy}^{3+}$  présentent une anisotropie quasi-planaire, caractérisée par une composante principale du moment magnétique selon la direction locale Z avec une autre contribution significative selon la direction locale X. De plus aucun ordre magnétique n'a été observé jusqu'à une température de 1.7 K et une première mesure de diffraction de neutrons semble indiquer une absence de mise en ordre jusqu'à 50 mK. Cette dernière devra cependant être confirmée par d'autres caractérisations. Le  $\text{Dy}_3(\text{ScInGaMgZr})_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$  présente également des propriétés magnétocaloriques prometteuses, notamment pour de faibles valeurs du champ magnétique. L'entropie magnétique y est de  $-\Delta S_m = 2.7 \text{ J.mol}^{-1}_{\text{Dy}} \cdot \text{K}^{-1}$  à 1 T et de  $-\Delta S_m = 3.9 \text{ J.mol}^{-1}_{\text{Dy}} \cdot \text{K}^{-1}$  à 2 T, ce qui constitue une légère augmentation de la variation d'entropie magnétique par rapport au  $\text{Dy}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ , et s'avère prometteur pour la suite de l'étude de cette famille de matériaux.

Ce travail de thèse étant une première étude exploratoire sur les trois familles de matériaux présentés, les perspectives pour continuer ce travail sont nombreuses.

Tout d'abord, le nombre de compositions possibles dans les oxydes à haute entropie étant très important, et ce même à l'intérieur d'une même famille, seule une petite partie des compositions possibles a été explorée lors de ce travail. Ainsi, il pourrait être intéressant de travailler sur la synthèse d'autres compositions, en particulier dans les deux familles de composés à structure spinelle et grenat. Un aspect important de la synthèse n'ayant pas été abordé au cours de ce manuscrit est celui de la croissance de monocristaux. Au cours de ce travail, des essais de fusion et de croissance ont été réalisés par la technique de fusion de zone (au four à image), et ce pour une part importante des compositions présentées dans ce manuscrit. De nombreuses difficultés ont alors été rencontrées provenant de la complexité des compositions chimiques étudiées. Les essais sur les composés  $\text{RE}_2(\text{TiZrHfGeSn})_2\text{O}_7$  en sont un exemple représentatif : pour aboutir à cette composition avec 5 cations non magnétiques, nous avons dû introduire à la fois du germanium et de l'étain, qui sont des éléments volatils, mais également du zirconium et de l'hafnium, qui sont quant-à-eux connus pour être des éléments réfractaires (qui tendent à augmenter la température de fusion). Deux problèmes majeurs ont ainsi été rencontrés lors des essais de croissance : une température de fusion trop élevée pour nos fours à image combinée à un problème de volatilisation de certains éléments. L'utilisation de lampes de puissance plus importante (permettant d'atteindre des températures plus élevées), de pressions plus élevées (pour réduire les phénomènes de volatilisation) ou de fours laser pourraient permettre de résoudre ces difficultés.

Des perspectives peuvent également être proposées pour continuer l'étude sur le comportement magnétique des composés présentés dans ce manuscrit. En particulier, sur les trois composés à structure pyrochlore, des expériences supplémentaires de diffusion de neutrons seront nécessaires pour améliorer la compréhension de ces systèmes et ainsi pouvoir formuler des conclusions sur l'impact du désordre chimique. Pour le composé  $\text{Dy}_2(\text{TiZrHfGeSn})_2\text{O}_7$ , des mesures de diffusion de neutrons aux petits angles permettraient de conclure entre les différents scénarios proposés, et notamment de différencier entre une image homogène et hétérogène des

défauts d'interaction par rapport à la glace de spin. Pour les deux composés  $Tb_2(TiZrHfGeSn)_2O_7$  et  $Nd_2(TiZrHfScNb)_2O_7$ , il serait intéressant de pouvoir effectuer des mesures de diffusion inélastique sur des échantillons monocristallins (dès ce que ces derniers seront disponibles). Ces mesures devraient permettre de conclure sur le rôle du désordre sur la levée de dégénérescence de l'état fondamental et sur la fragmentation de l'état excité dans le cas du Nd. Enfin, des études comparables pourraient être réalisées pour des compositions similaires avec d'autres terres rares, ce qui permettrait de sonder la robustesse d'autres états fondamentaux.

De plus, pour l'ensemble de ces composés, il serait également intéressant de compléter l'étude structurale par des mesures de diffraction de rayons X au synchrotron ou de neutrons, afin de réaliser une analyse par la fonction de distribution de paires. Ce type de caractérisation pourrait permettre de détecter la présence d'une mise en ordre (structurale) à courte distance, et s'assurer que le site non magnétique est parfaitement désordonné.

Enfin, dans ce manuscrit, nous nous sommes focalisés sur l'étude des propriétés magnétiques des échantillons synthétisés. Cependant d'autres propriétés seraient intéressantes à étudier, et notamment les propriétés de conduction ionique (des ions  $O^{2-}$ ) à haute température dans les pyrochlores à haute entropie. Cette propriété est déjà intéressante dans les composés parents, avec des applications possibles comme électrolyte dans des batteries tout solide. Il est ainsi légitime de se questionner sur les propriétés de transport électrique des échantillons synthétisés lors de ce travail.

# ANNEXE 1

## LISTE DES PRÉCURSEURS

Cette première annexe regroupe la liste complète des précurseurs utilisés au cours de ce travail, leur pureté ainsi que le fournisseur correspondant.

<b>Carbonate de lithium</b>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Alfa aesar	99.998 %
<b>Oxyde de magnésium</b>	MgO	Alfa aesar	99.95 %
<b>Oxyde d'aluminium (III)</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alfa aesar	99.99 %
<b>Carbonate de calcium</b>	CaCO <sub>3</sub>	ChemPur	99.9 %
<b>Oxyde de scandium (III)</b>	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	STREM Chemicals	99.99 %
<b>Oxyde de titane (IV)</b>	TiO <sub>2</sub>	Alfa aesar	99.8 % et 99.99 %*
<b>Oxyde de titane (III)</b>	Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alfa aesar	99.8 %
<b>Oxyde de vanadium (V)</b>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Prolabo	99.5 %
<b>Oxyde de vanadium (III)</b>	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alfa aesar	99.7 %
<b>Oxyde de manganèse (IV)</b>	MnO <sub>2</sub>	Alfa aesar	99.9 %
<b>Manganèse</b>	Mn	Aldrich	99.9 %
<b>Oxyde de fer (III)</b>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alfa aesar	99.99 %
<b>Fer</b>	Fe	Alfa aesar	99.99 %
<b>Oxyde de cobalt (II,III)</b>	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Alfa aesar	99.7 %
<b>Oxyde de nickel (II)</b>	NiO	Johnson Matthey	99.9 %
<b>Oxyde de cuivre (II)</b>	CuO	Alfa aesar	99.7 %
<b>Oxyde zinc (II)</b>	ZnO	Alfa aesar	99.99 %
<b>Oxyde de gallium (III)</b>	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alfa aesar	99.99 %
<b>Oxyde de germanium (IV)</b>	GeO <sub>2</sub>	Alfa aesar	99.98 %
<b>Oxyde de yttrium (III)</b>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alfa aesar	99.99 %
<b>Oxyde de zirconium (IV)</b>	ZrO <sub>2</sub>	Alfa aesar	99.978 %
<b>Oxyde de niobium (V)</b>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Aldrich	99.99 %
<b>Oxyde de ruthénium (IV)</b>	RuO <sub>2</sub>	STREM Chemicals	99.9 %
<b>Oxyde d'indium (III)</b>	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alfa aesar	99.99 %
<b>Oxyde d'étain (IV)</b>	SnO <sub>2</sub>	Alfa aesar	99.9 %
<b>Carbonate de baryum</b>	BaCO <sub>3</sub>	Alfa aesar	99.95 %
<b>Oxyde de lanthane (III)</b>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alfa aesar	99.99 %
<b>Oxyde de cérium (IV)</b>	CeO <sub>2</sub>	Rare earth products	99.99 %
<b>Oxyde de praséodyme (III, IV)</b>	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	Alfa aesar	99.99 %
<b>Oxyde de néodyme (III)</b>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alfa aesar	99.9 % et 99.99 %*
<b>Oxyde de samarium (III)</b>	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alfa aesar	99.99 %
<b>Oxyde de europium (III)</b>	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pechiney-Saint Gobin	99.97 %

\* La seconde pureté indiquée (99.99 %) correspond aux précurseurs utilisés lors de la préparation des échantillons pour l'étude du comportement magnétique (CHAPITRE 4 et 6).

<b>Oxyde de gadolinium (III)</b>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Reacton	99.99 %
<b>Oxyde de terbium (III, IV)</b>	Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	Alfa aesar	99.9 % et 99.99 %*
<b>Oxyde de dysprosium (III)</b>	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alfa aesar	99.9 % et 99.99 %*
<b>Oxyde de holmium (III)</b>	Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alfa aesar	99.9 %
<b>Oxyde de erbium (III)</b>	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alfa aesar	99.9 %
<b>Oxyde de ytterbium (III)</b>	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alfa aesar	99.9 %
<b>Oxyde de hafnium (IV)</b>	HfO <sub>2</sub>	Alfa aesar	99.9 %
<b>Oxyde de tantale (V)</b>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Alfa aesar	99.993 %
<b>Oxyde de tungstène (VI)</b>	WO <sub>3</sub>	Alfa aesar	99.9 %

## ANNEXE 2

### LISTE DES COMPOSITIONS DE PYROCHLORES À HAUTE ENTROPIE AVEC LE DÉSORDRE INTRODUIT SUR LE SITE A

En complément de la liste des compositions de pyrochlores à haute entropie avec le désordre introduit sur le site B donnée à la TABLE 3.3, cette seconde annexe rassemble les compositions de pyrochlores à haute entropie avec le désordre introduit sur le site A rapportés entre 2019 et 2023.

Composition	Référence
<b>Désordre introduit sur le site A avec B = Ti</b>	
(SmEuGd) <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	[296]
(YbTbGdDyEr) <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	[130]
(SmYbGd) <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	
(SmYbGdEr) <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	
(SmYbGdErDy) <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	[138]
(SmYbGdErDyU) <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	
(GdEuSm) <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	
(GdEuSmNd) <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	[297]
(GdEuSmNdLaDyHo) <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	
(HoErYbTmLu) <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	[139]
<b>Désordre introduit sur le site A avec B = Zr</b>	
(LaCeNdSmEu) <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	[30]
(LaNdSmEuGd) <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	
(NdSmEuGdY) <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	
(LaSmEuGdY) <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	
(LaNdEuGdY) <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	[126]
(LaNdSmGdY) <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	
(LaNdSmEuY) <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	
(NdSmEuGd) <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	
(LaNdSmEuGd) <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	
(LaNdSmEuGdDy) <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	[127]
(LaNdSmEuGdDyHo) <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	
(NdSmGdHoEr) <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	[297]
(LaNdSmGdYb) <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	[298]
(SmEuTbDyLu) <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	[299]
(LaNdSmEuGd) <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	[300]
(EuGdYbY) <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	
(LaEuGdY) <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	[301]

$(\text{LaSmGdDyYb})_2\text{O}_7$	[302]
$(\text{LaNdSmGdEr})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	[303]
<b>Désordre introduit sur le site A avec B = Hf</b>	
$(\text{LaCePrSmEu})_2\text{Hf}_2\text{O}_7$	[304]
$(\text{GdDyErYbY})_2\text{Hf}_2\text{O}_7$	[305]
<b>Désordre introduit sur les 2 sites</b>	
$\text{Sm}_2(\text{SnTiHfZr})_2\text{O}_7$	
$\text{Gd}_2(\text{SnTiHfZr})_2\text{O}_7$	
$(\text{SmGd})_2(\text{TiHfZr})_2\text{O}_7$	
$(\text{EuGd})_2(\text{TiHfZr})_2\text{O}_7$	
$(\text{LaPr})_2(\text{SnHfZr})_2\text{O}_7$	
$(\text{EuGd})_2(\text{SnHfZr})_2\text{O}_7$	
$(\text{LaPrNd})_2(\text{HfZr})_2\text{O}_7$	
$(\text{SmEuGd})_2(\text{HfZr})_2\text{O}_7$	
$(\text{SmEuGd})_2(\text{SnHfZr})_2\text{O}_7$	
$(\text{SmEuGd})_2(\text{TiSnHfZr})_2\text{O}_7$	[296]
$(\text{SmEuGdYb})_2(\text{TiSnHfZr})_2\text{O}_7$	
$(\text{SmEuGd})_2(\text{Ti}_{1/2}\text{Sn}_{1/6}\text{Hf}_{1/6}\text{Zr}_{1/6})_2\text{O}_7$	
$(\text{SmEuGd})_2(\text{Ti}_{3/4}\text{Sn}_{1/12}\text{Hf}_{1/12}\text{Zr}_{1/12})_2\text{O}_7$	
$(\text{SmEuGd})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	
$(\text{SmEuGdYb})_2(\text{Ti}_{1/2}\text{Hf}_{1/2}\text{Zr}_{1/2})_2\text{O}_7$	
$(\text{Sm}_{3/4}\text{Yb}_{1/4})_2(\text{TiZr})_2\text{O}_7$	
$(\text{LaCePrNdSmEuGd})_2(\text{HfZr})_2\text{O}_7$	
$(\text{LaCePrNdSmEuGd})_2(\text{SnHfZr})_2\text{O}_7$	
$[(\text{SmEuGdYb})_2(\text{Ti}_{0.5}\text{Hf}_{0.25}\text{Zr}_{0.25})_2\text{O}_7]_{1-x}[(\text{ScDyTmYb})_3\text{NbO}_7]_x$ <i>avec <math>x = 0, 0.02, 0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 0.9, 0.98, 1</math></i>	[306]
$(\text{SmEuTbDyLu})_2(\text{CeZr})_2\text{O}_7$	[307]
$(\text{EuGd})_2(\text{TiZr})_2\text{O}_7$	
$(\text{EuGd})_2(\text{TiZrSn})_2\text{O}_7$	
$(\text{EuGd})_2(\text{TiZrSnHf})_2\text{O}_7$	
$(\text{SmEuGd})_2(\text{TiZr})_2\text{O}_7$	
$(\text{SmEuGd})_2(\text{TiZrSn})_2\text{O}_7$	
$(\text{SmEuGd})_2(\text{TiZrSnHf})_2\text{O}_7$	
$(\text{NdSmEuGd})_2(\text{TiZr})_2\text{O}_7$	[297]
$(\text{NdSmEuGd})_2(\text{TiZrSn})_2\text{O}_7$	
$(\text{NdSmEuGd})_2(\text{TiZrSnHf})_2\text{O}_7$	
$(\text{LaNdSmEuGd})_2(\text{TiZr})_2\text{O}_7$	
$(\text{LaNdSmEuGd})_2(\text{TiZrSn})_2\text{O}_7$	
$(\text{LaNdSmEuGd})_2(\text{TiZrSnHf})_2\text{O}_7$	
$(\text{LaNdSmEuGdDy})_2(\text{TiZr})_2\text{O}_7$	

---

$(\text{LaNdSmEuGdDy})_2(\text{TiZrSn})_2\text{O}_7$	
$(\text{LaNdSmEuGdDy})_2(\text{TiZrSnHf})_2\text{O}_7$	
$(\text{LaNdSmEuGdDyHo})_2(\text{TiZr})_2\text{O}_7$	[297]
$(\text{LaNdSmEuGdDyHo})_2(\text{TiZrSn})_2\text{O}_7$	
$(\text{LaNdSmEuGdDyHo})_2(\text{TiZrSnHf})_2\text{O}_7$	

---

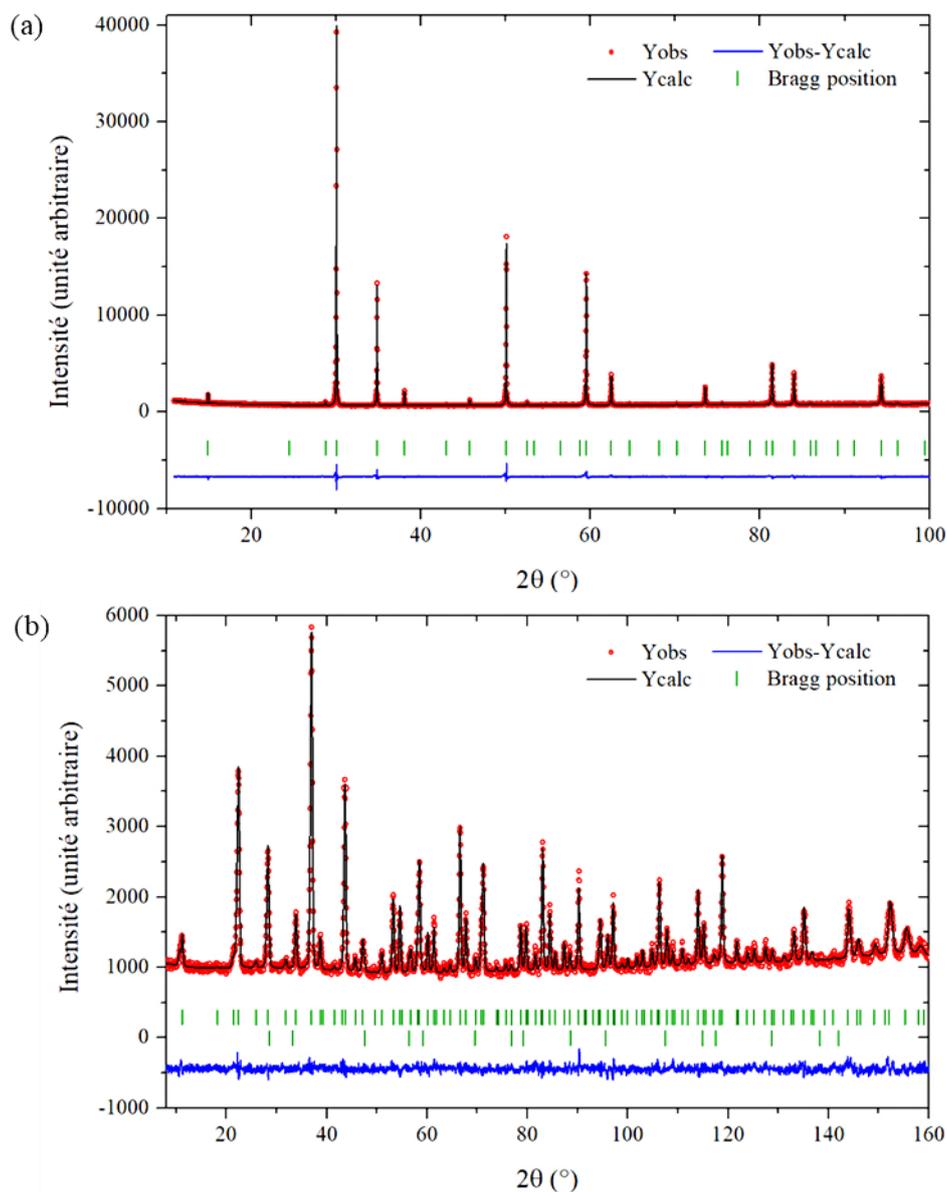
$(\text{LaGdErYbY})_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)_2\text{O}_7$	[308]
<i>avec <math>x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5</math></i>	

---

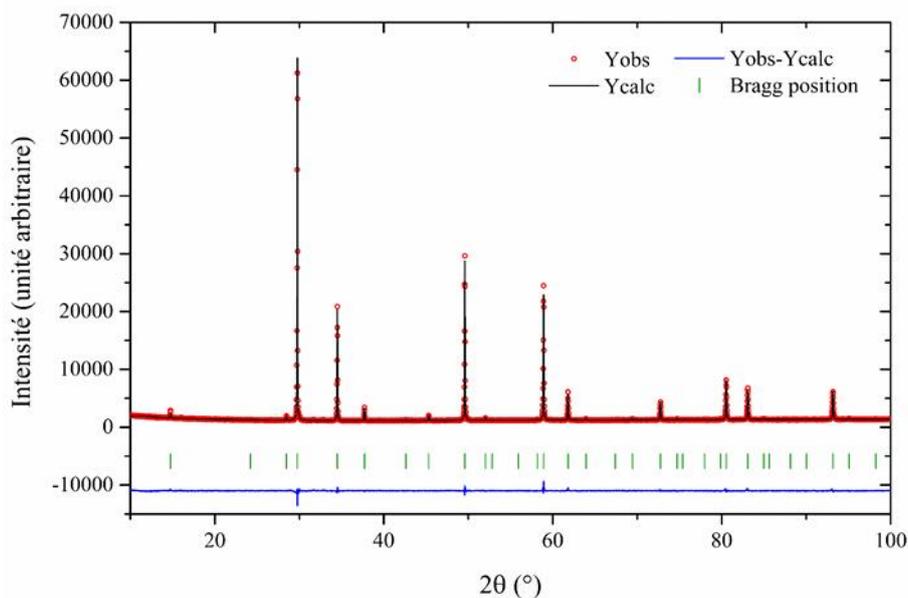
# ANNEXE 3

## FIGURES COMPLÉMENTAIRES AU CHAPITRE 3

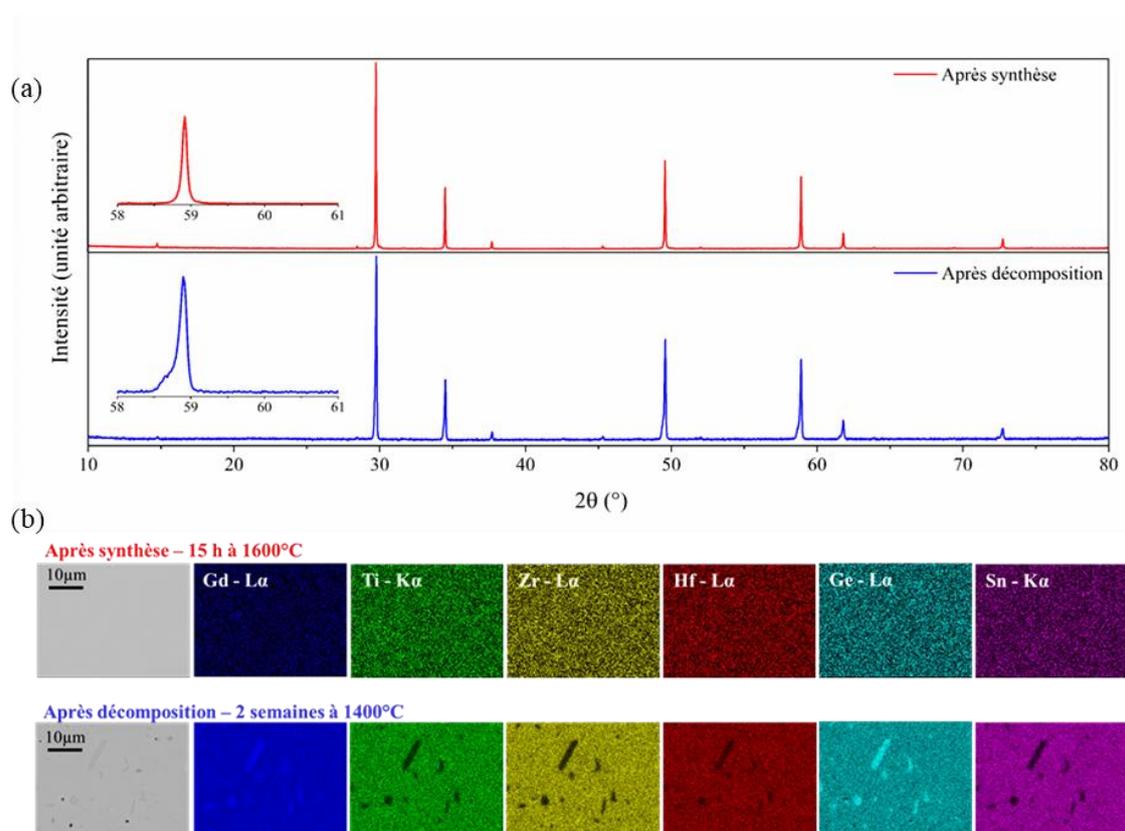
Cette troisième annexe regroupe les données de diffraction de rayons X et de neutrons, ainsi que les images de microscopie MEB non montrées dans le corps du texte du CHAPITRE 3.



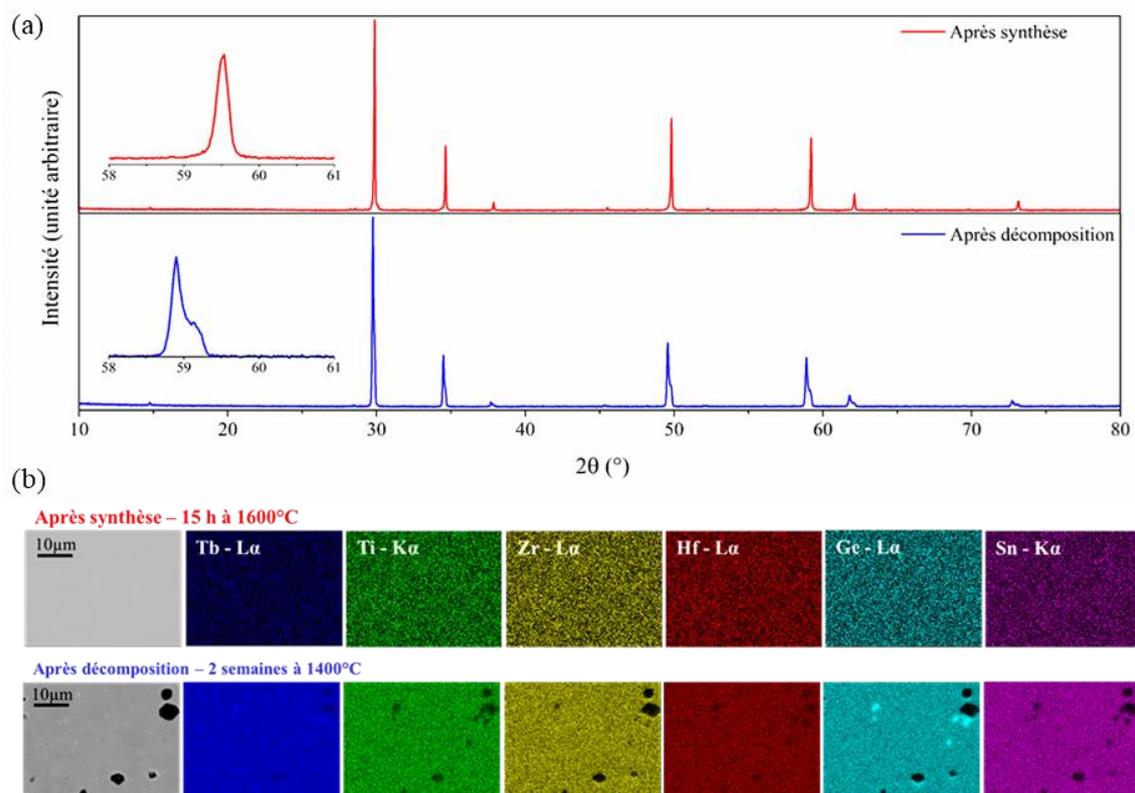
**FIGURE S3.1.** Affinement structural des diffractogrammes (a) de rayons X et (b) de neutrons (acquisition sur HRPT avec  $\lambda = 1.15 \text{ \AA}$ ) sur poudre pour le composé  $\text{Dy}_2(\text{TiZrHfGeSn})_2\text{O}_7$ . Les facteurs de confiance correspondants sont respectivement  $R_P = 21.3$ ,  $R_{WP} = 13.3$  et  $\chi^2 = 1.81$  ;  $R_P = 19.0$ ,  $R_{WP} = 14.5$  et  $\chi^2 = 1.42$ .



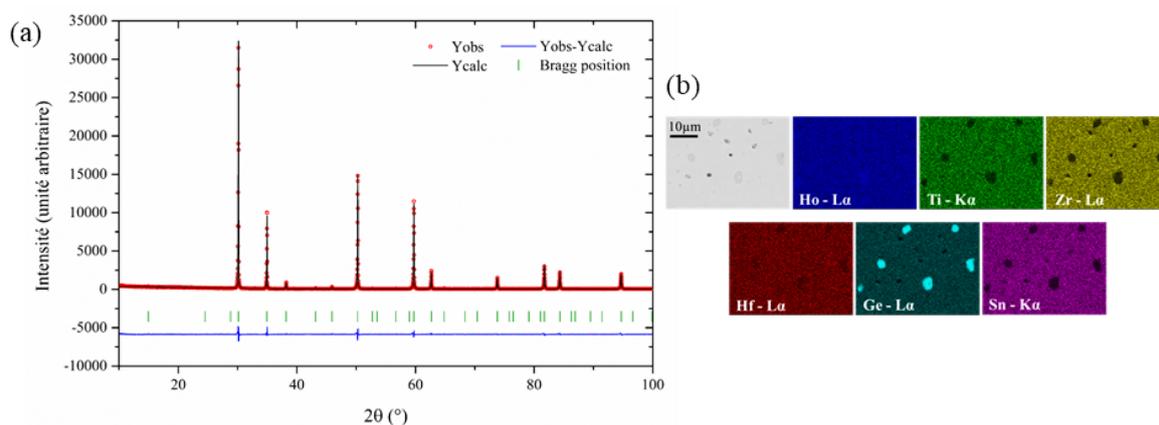
**FIGURE S3.2.** Affinement structural du diffractogramme de rayons X sur poudre pour le composé  $Gd_2(TiZrHfGeSn)_2O_7$ . Les facteurs de confiance correspondants sont respectivement  $R_P = 19.0$ ,  $R_{WP} = 11.1$  et  $\chi^2 = 2.14$ .



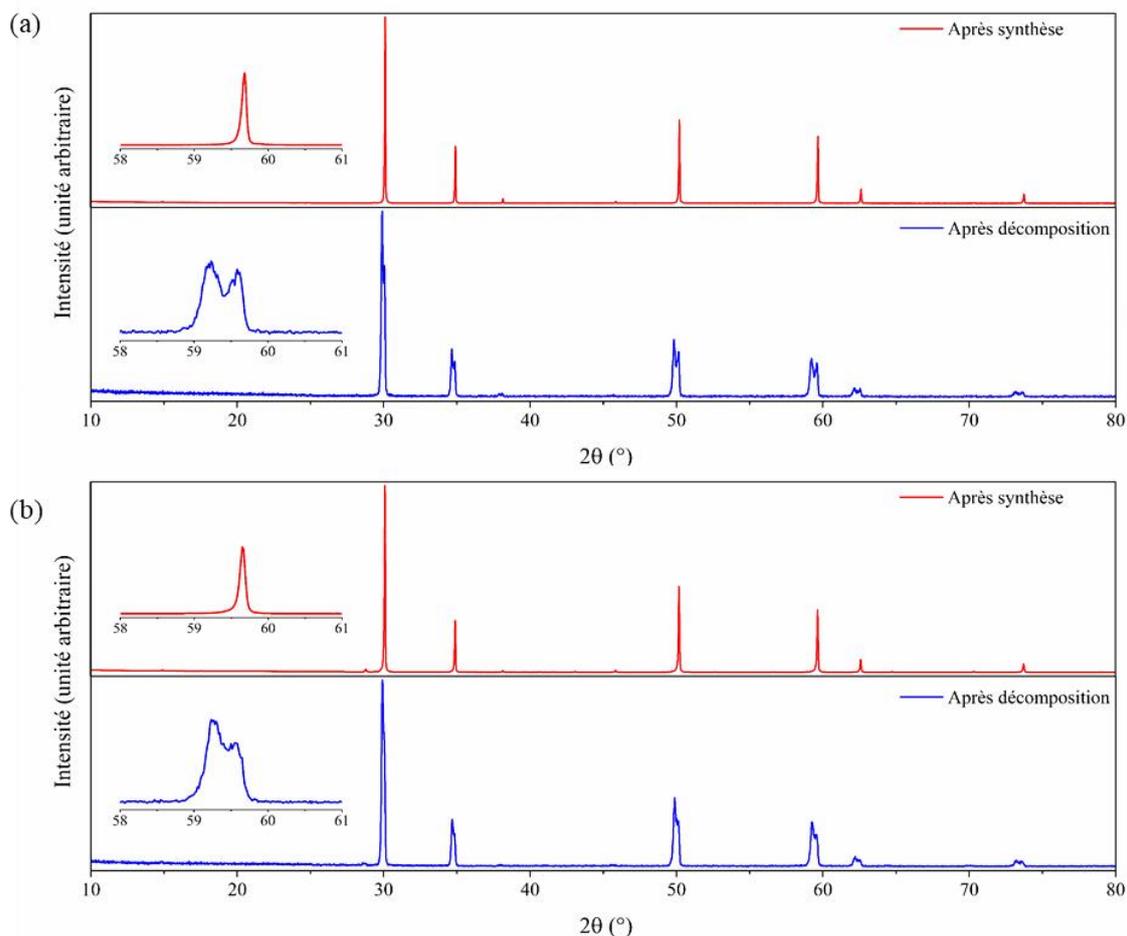
**FIGURE S3.3.** (a) Diffractogrammes de rayons X obtenus pour le composé  $Gd_2(TiZrHfGeSn)_2O_7$  au-dessus (en rouge) et en dessous (en bleu) de la température de transition et (b) images de microscopie MEB (en mode BSE et cartographique chimique) au-dessus et en dessous de la température de transition.



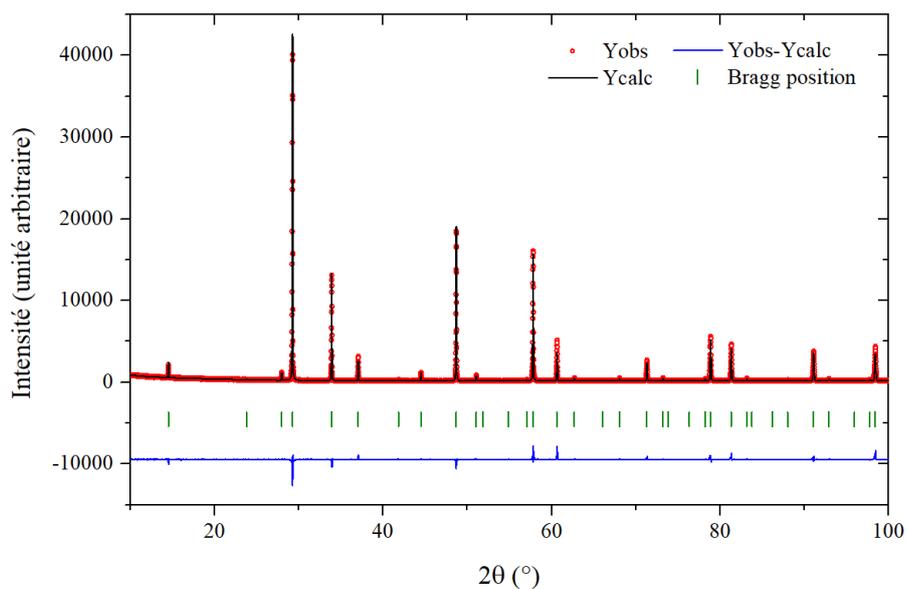
**FIGURE S3.4.** (a) Diffractogrammes de rayons X obtenus pour le composé  $Td_2(TiZrHfGeSn)_2O_7$  au-dessus (en rouge) et en dessous (en bleu) de la température de transition et (b) images de microscopie MEB (en mode BSE et cartographie chimique) au-dessus et en dessous de la température de transition.



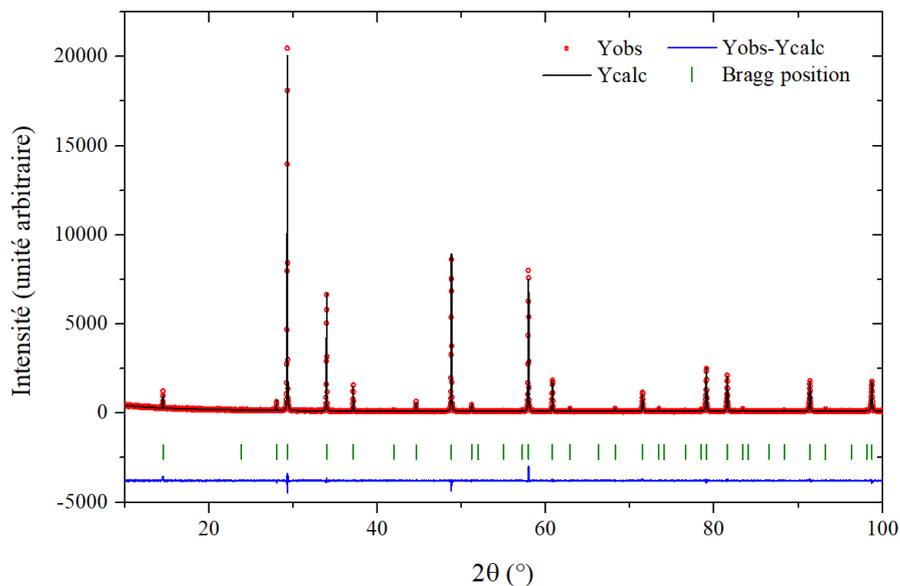
**FIGURE S3.5.** (a) Affinement structural du diffractogramme de rayons X sur poudre et (b) images BSE et cartographie chimique du composé  $Ho_2(TiZrHfGeSn)_2O_7$ . Les facteurs de confiance correspondants sont respectivement  $R_p = 13.5$ ,  $R_{wp} = 16.5$  et  $\chi^2 = 2.46$ .



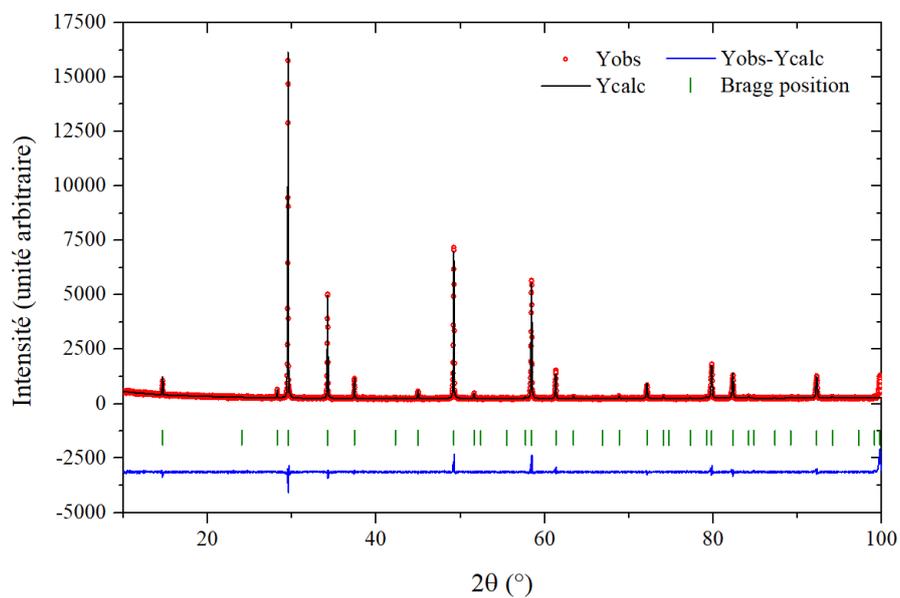
**FIGURE S3.6.** Diffractogrammes de rayons X obtenus pour les composés (a)  $\text{Ho}_2(\text{TiZrHfGeSn})_2\text{O}_7$  et (b)  $\text{Y}_2(\text{TiZrHfGeSn})_2\text{O}_7$  au-dessus (en rouge) et en dessous (en bleu) de la température de transition.



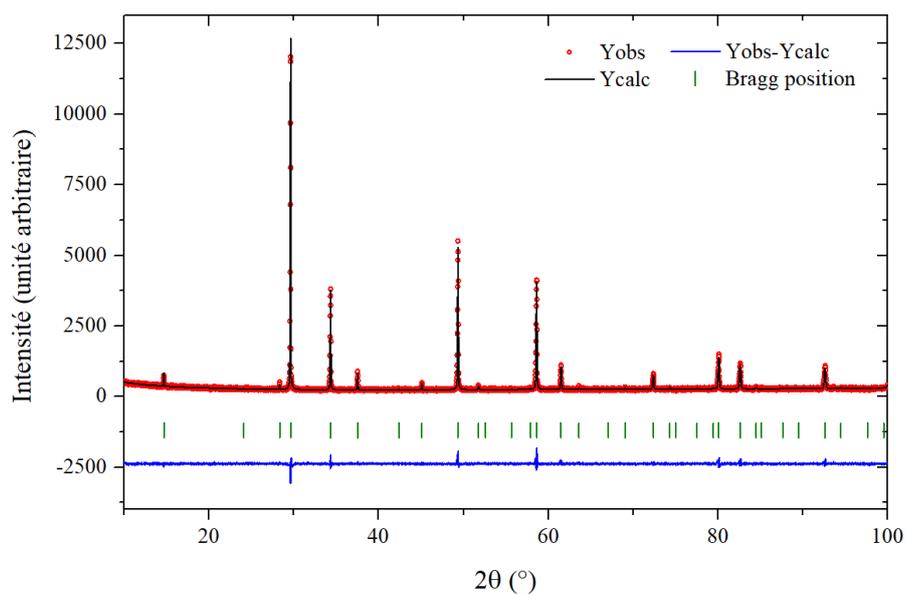
**FIGURE S3.7.** Affinement structural du diffractogramme de rayons X sur poudre pour le composé  $\text{Pr}_2(\text{TiZrHfScNb})_2\text{O}_7$ . Les facteurs de confiance correspondants sont respectivement  $R_P = 15.6$ ,  $R_{WP} = 14.2$  et  $\chi^2 = 2.14$ .



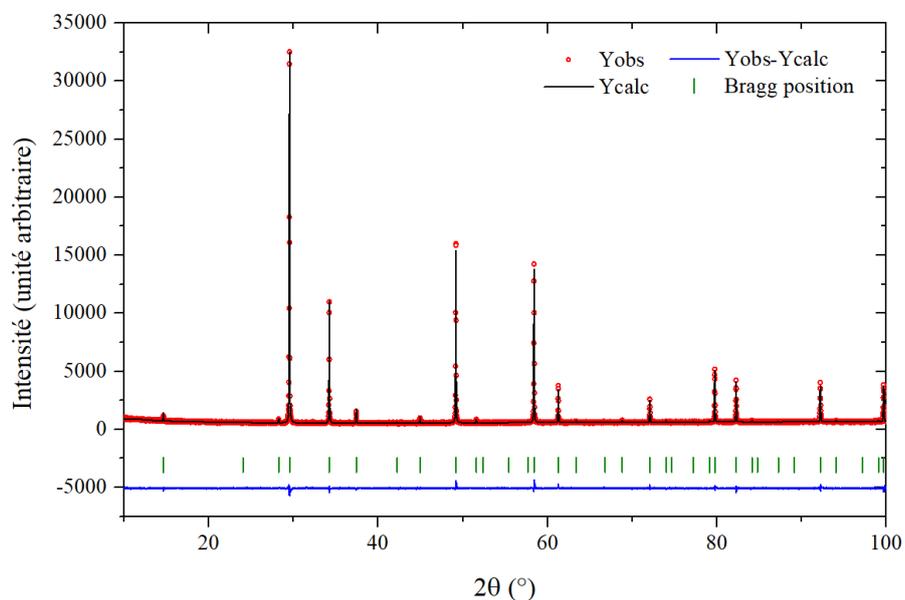
**FIGURE S3.8.** Affinement structural du diffractogramme de rayons X sur poudre pour le composé  $\text{Nd}_2(\text{TiZrHfScNb})_2\text{O}_7$ . Les facteurs de confiance correspondants sont respectivement  $R_P = 16.5$ ,  $R_{WP} = 14.5$  et  $\chi^2 = 1.43$ .



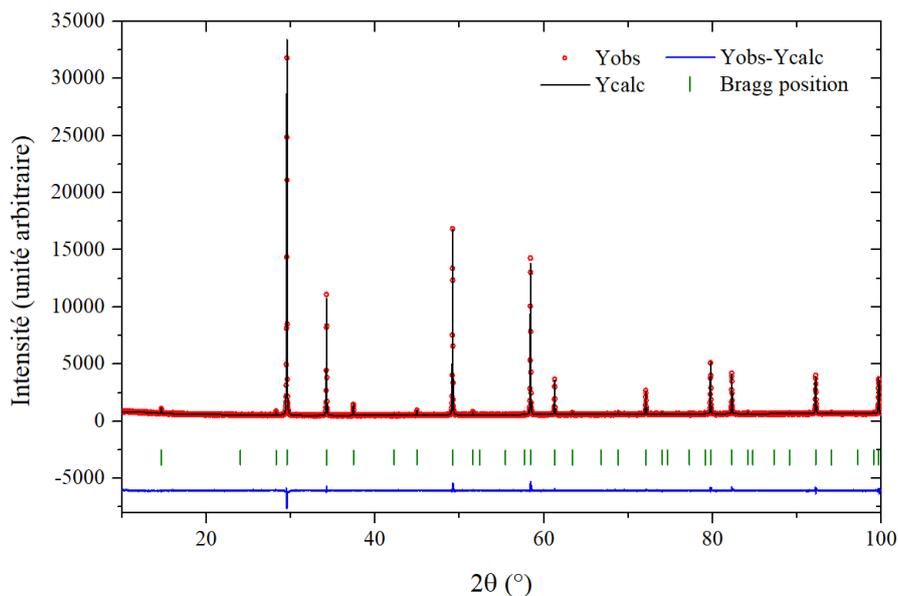
**FIGURE S3.9.** Affinement structural du diffractogramme de rayons X sur poudre pour le composé  $\text{Sm}_2(\text{TiZrHfScNb})_2\text{O}_7$ . Les facteurs de confiance correspondants sont respectivement  $R_P = 18.9$ ,  $R_{WP} = 19.5$  et  $\chi^2 = 2.04$ .



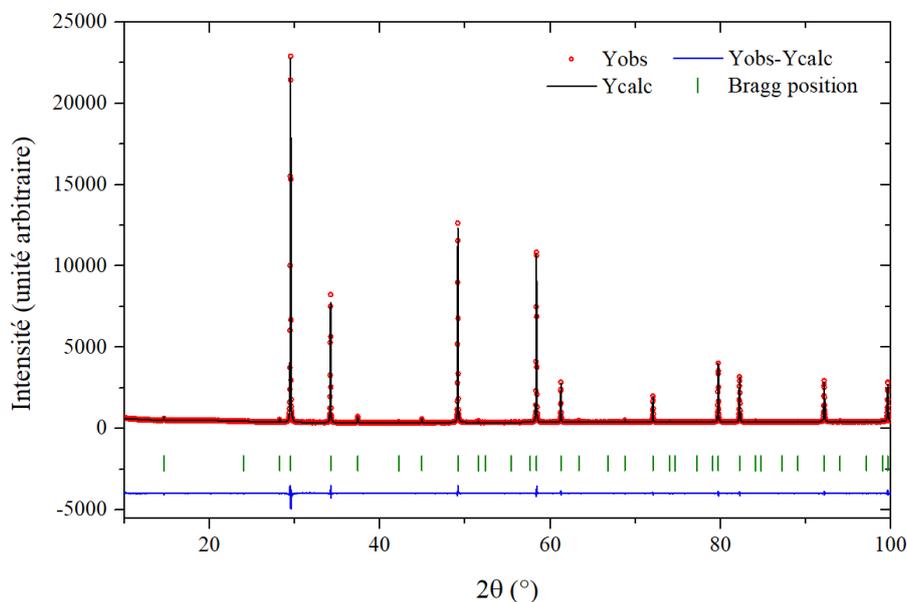
**FIGURE S3.10.** Affinement structural du diffractogramme de rayons X sur poudre pour le composé  $\text{Eu}_2(\text{TiZrHfScNb})_2\text{O}_7$ . Les facteurs de confiance correspondants sont respectivement  $R_P = 25.7$ ,  $R_{WP} = 20.7$  et  $\chi^2 = 1.86$ .



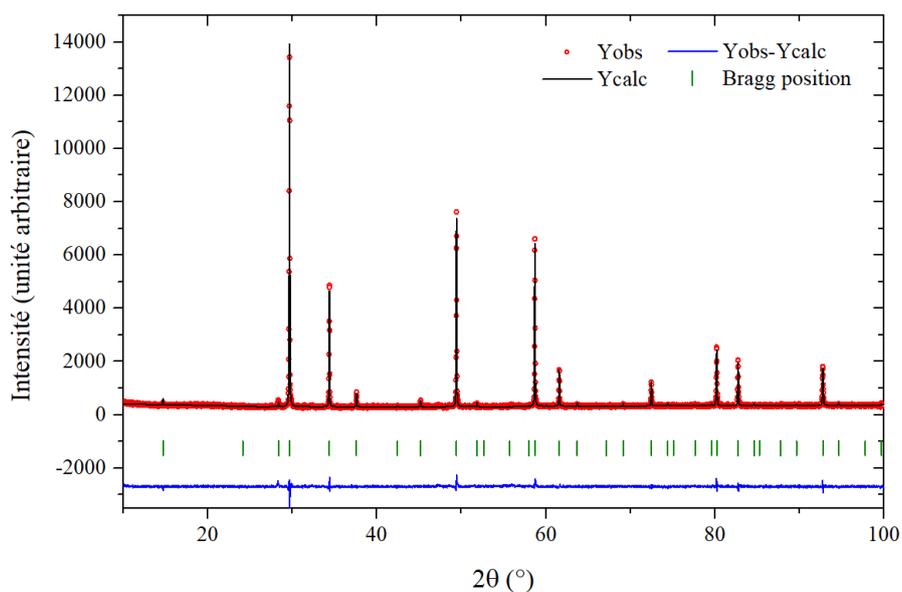
**FIGURE S3.11.** Affinement structural du diffractogramme de rayons X sur poudre pour le composé  $\text{Gd}_2(\text{SnZrHfScNb})_2\text{O}_7$ . Les facteurs de confiance correspondants sont respectivement  $R_P = 10.2$ ,  $R_{WP} = 13.2$  et  $\chi^2 = 1.67$ .



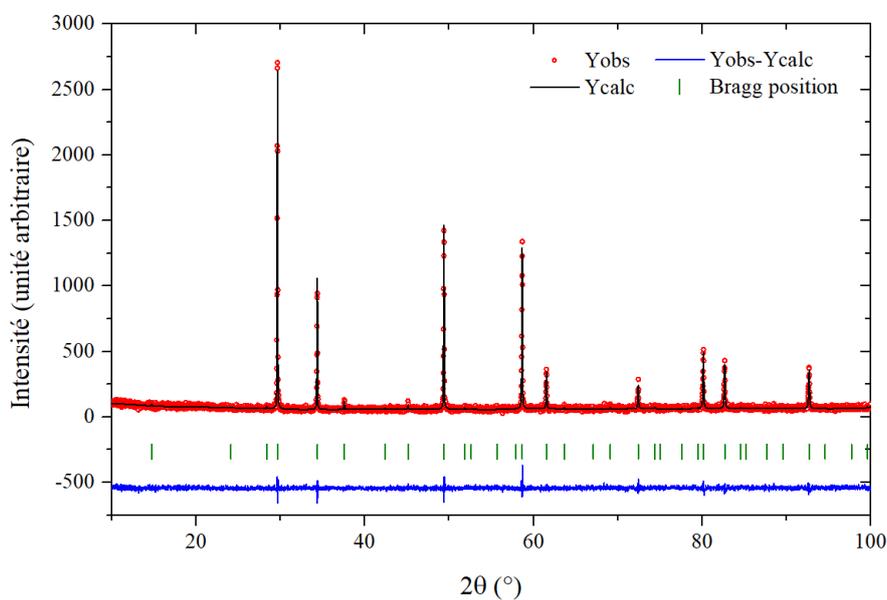
**FIGURE S3.12.** Affinement structural du diffractogramme de rayons X sur poudre pour le composé  $Gd_2(SnZrHfSc_{0.21}Nb_{0.19})_2O_{7-\delta}$ . Les facteurs de confiance correspondants sont respectivement  $R_P = 23.3$ ,  $R_{WP} = 13.6$  et  $\chi^2 = 1.71$ .



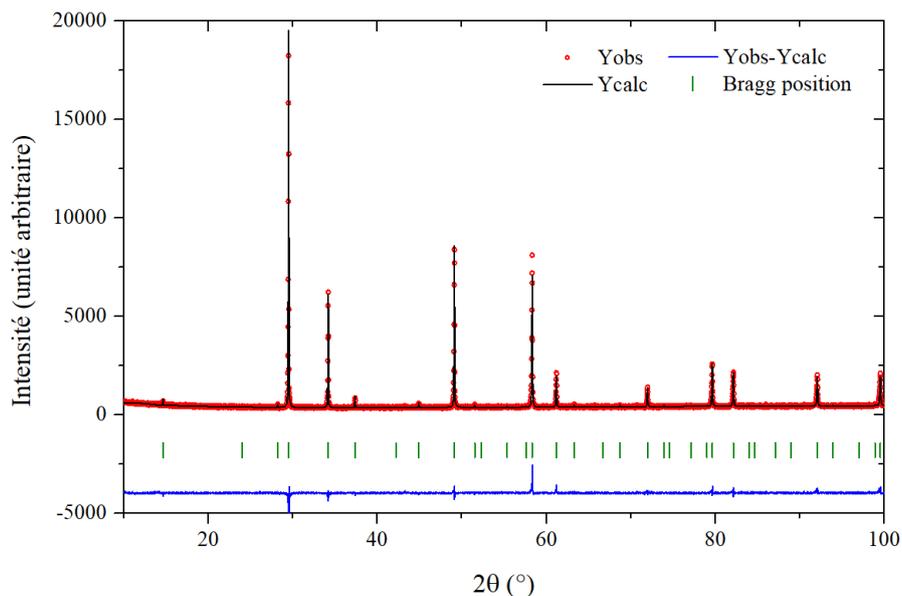
**FIGURE S3.13.** Affinement structural du diffractogramme de rayons X sur poudre pour le composé  $Gd_2(SnZrHfScTa)_2O_7$ . Les facteurs de confiance correspondants sont respectivement  $R_P = 13.1$ ,  $R_{WP} = 8.09$  et  $\chi^2 = 3.68$ .



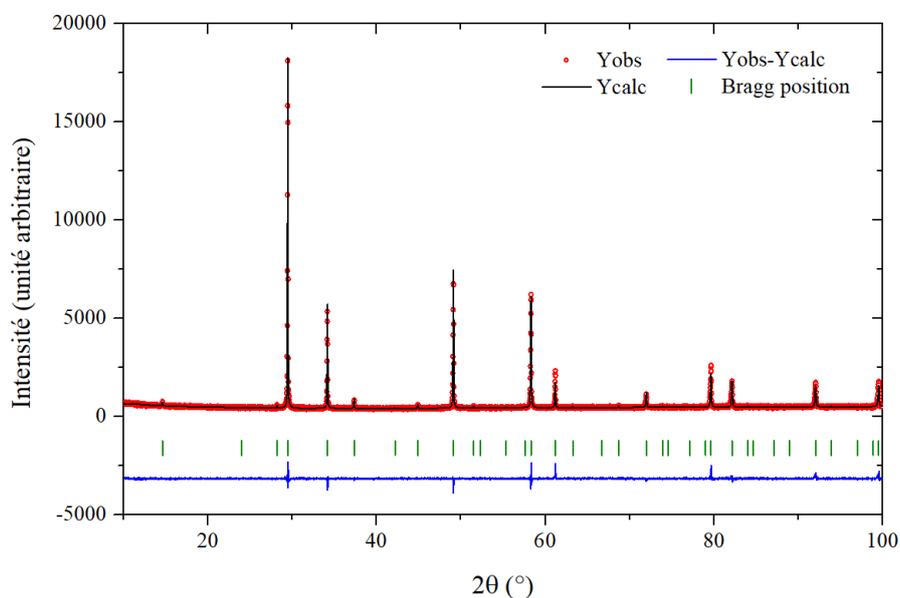
**FIGURE S3.14.** Affinement structural du diffractogramme de rayons X sur poudre pour le composé  $Gd_2(SnZrHfTiNb)_2O_7$ . Les facteurs de confiance correspondants sont respectivement  $R_P = 36.4$ ,  $R_{WP} = 19.7$  et  $\chi^2 = 1.59$ .



**FIGURE S3.15.** Affinement structural du diffractogramme de rayons X sur poudre pour le composé  $Gd_2(SnZrHfTiTa)_2O_7$ . Les facteurs de confiance correspondants sont respectivement  $R_P = 10.3$ ,  $R_{WP} = 12.9$  et  $\chi^2 = 1.30$ .



**FIGURE S3.16.** Affinement structural du diffractogramme de rayons X sur poudre pour le composé  $Gd_2(SnZrHfNi_{2/15}Nb_{4/15})_2O_7$ . Les facteurs de confiance correspondants sont respectivement  $R_P = 31.1$ ,  $R_{WP} = 19.5$  et  $\chi^2 = 2.11$ .



**FIGURE S3.17.** Affinement structural du diffractogramme de rayons X sur poudre pour le composé  $Gd_2(SnZrHfCo_{2/15}Nb_{4/15})_2O_7$ . Les facteurs de confiance correspondants sont respectivement  $R_P = 32.9$ ,  $R_{WP} = 19.5$  et  $\chi^2 = 1.96$ .

# ANNEXE 4

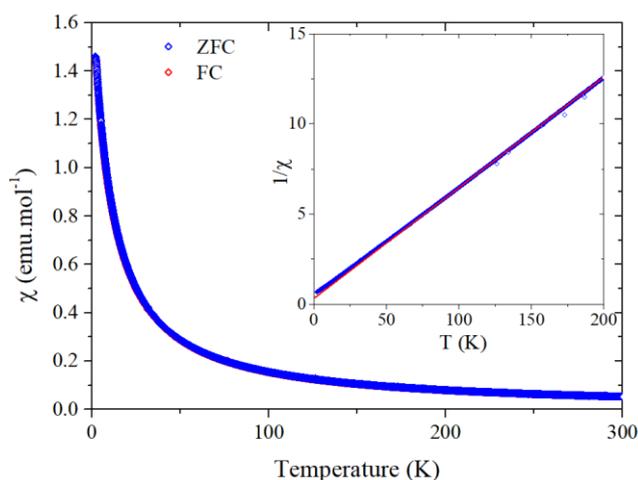
## ÉTUDE PRÉLIMINAIRE DES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE PYROCHLORES À HAUTE ENTROPIE

Cette quatrième annexe regroupe une étude des propriétés physiques (magnétiques, électriques, thermiques et optiques) des nouveaux pyrochlores à haute entropie présentés au CHAPITRE 3. Ces mesures ont été réalisées sur les composés des trois familles  $\text{RE}_2(\text{TiZrHfGeSn})_2\text{O}_7$ ,  $\text{RE}_2(\text{TiZrHfScNb})_2\text{O}_7$  et  $\text{RE}_2(\text{TiZrHfAlNb})_2\text{O}_7$ , à l'exception de la mesure du gap optique qui a également été réalisée sur l'ensemble des compositions de pyrochlore à base de gadolinium de type  $\text{Gd}_2(\text{SnZrHfXZ})_2\text{O}_7$ .

### I. Propriétés magnétiques

Une mesure d'aimantation en fonction de la température a été réalisée sur les composés  $\text{RE}_2(\text{TiZrHfGeSn})_2\text{O}_7$  et  $\text{RE}_2(\text{TiZrHfScNb})_2\text{O}_7$ . À cause de l'asymétrie des pics observée dans les diffractogrammes de rayons X des composés  $\text{RE}_2(\text{TiZrHfAlNb})_2\text{O}_7$ , que nous avons attribuée à une distribution des paramètres de maille, les propriétés magnétiques de ces composés n'ont pas été caractérisées. Les propriétés magnétiques du composé  $\text{Ho}_2(\text{TiZrHfGeSn})_2\text{O}_7$  n'ont également pas été mesurées, à cause de la présence de la phase secondaire  $\text{Ho}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  (observée dans les images de microscopie électronique).

L'évolution de l'aimantation a été mesurée entre 300 et 1.8 K, sous un champ magnétique de 100 Oe et selon les deux protocoles ZFC et FC. Un exemple de mesure, réalisée pour le composé  $\text{Gd}_2(\text{TiZrHfGeSn})_2\text{O}_7$  est donné en FIGURE S4.1. Cette mesure est une parfaite illustration du comportement observé pour l'ensemble des composés étudiés, ces derniers présentant un comportement paramagnétique, sans anomalie ou irréversibilité ZFC/FC.

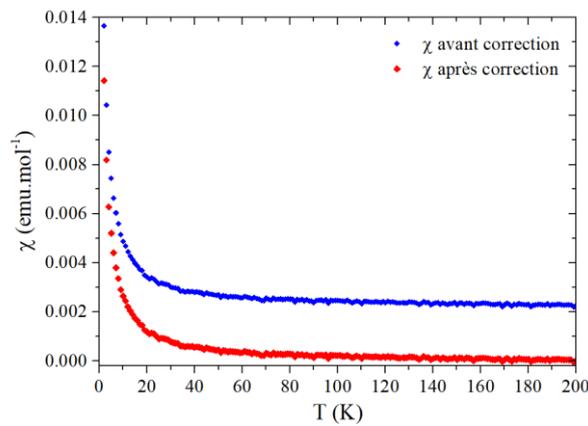


**FIGURE S4.1.** Évolution de la susceptibilité magnétique avec la température mesurée entre 1.8 et 300 K avec un champ magnétique de 100 Oe pour le composé  $\text{Gd}_2(\text{TiZrHfGeSn})_2\text{O}_7$ .

Le comportement paramagnétique observé est cohérent avec les propriétés magnétiques des composés parents, dans lesquels les corrélations magnétiques ne se développent qu'à très basse température. Ainsi, à l'exception des composés  $\text{Eu}_2(\text{TiZrHfScNb})_2\text{O}_7$  et  $\text{Sm}_2(\text{TiZrHfScNb})_2\text{O}_7$  dont le cas sera discuté indépendamment, les données ont été traitées selon une loi de Curie-Weiss dans une gamme de température adaptée en fonction de l'énergie attendue pour le premier niveau de champ cristallin. Les températures de Curie Weiss et les moments magnétiques effectifs ainsi déterminés sont rassemblés dans la TABLE S4.2 (donnée à la fin de cette annexe). Les valeurs obtenues pour les moments magnétiques sont cohérentes avec celles rapportées pour les composés parents.

Dans le cas particulier des composés  $\text{Eu}_2(\text{TiZrHfScNb})_2\text{O}_7$  et  $\text{Sm}_2(\text{TiZrHfScNb})_2\text{O}_7$ , il est nécessaire de tenir compte du paramagnétisme de Van Vleck lors du traitement des données. Ce dernier est dû à une contribution du (ou des) premiers multiplets excités proches en énergie du multiplet fondamental. Le champ magnétique appliqué lors de la mesure entraîne un mélange des fonctions d'onde, correspondant à une perturbation au 2<sup>nd</sup> ordre de l'effet Zeeman. Cette contribution est particulièrement importante pour les ions ayant une configuration électronique proche d'à demi-remplie.

Les ions  $\text{Sm}^{3+}$  sont caractérisés par un état fondamental  $J = 5/2$  et un premier état excité  $J = 7/2$  à 1200 K (soit 124 meV). La FIGURE S4.2 montre le résultat de la mesure de la susceptibilité magnétique en fonction de la température, dans laquelle la susceptibilité magnétique ne tend pas vers zéro à haute température, mais vers une constante non nulle. Ce comportement est dû au paramagnétisme de Van Vleck (causé par le premier multiplet excité).



**FIGURE S4.2.** Évolution de la susceptibilité magnétique avec la température mesurée entre 1.8 et 300 K avec un champ magnétique de 100 Oe pour le composé  $\text{Sm}_2(\text{TiZrHfScNb})_2\text{O}_7$ , avant et après correction.

Dans ce composé, le paramagnétisme de Van Vleck peut être corrigé par un terme indépendant de la température soustrait à la susceptibilité magnétique totale selon l'équation (S4.1).

$$\chi = \chi_{\text{CW}} + \chi_{\text{VV}} \quad (\text{S4.1})$$

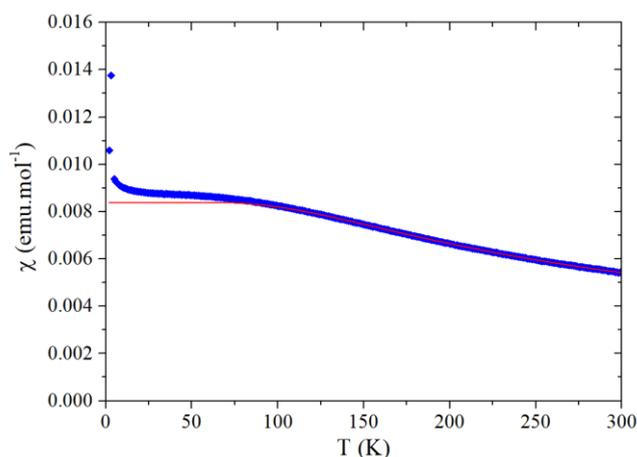
où  $\chi_{\text{CW}}$  et  $\chi_{\text{VV}}$  correspondent respectivement aux contributions de Curie Weiss et de Van Vleck de la susceptibilité magnétique. Il a été montré que dans le cas des ions  $\text{Sm}^{3+}$ , le terme de Van Vleck peut s'exprimer selon l'équation (S4.2) [309].

$$\chi_{\text{VV}} = 20 \frac{\mu_{\text{B}}^2}{7k_{\text{B}}\Delta} \quad (\text{S4.2})$$

avec  $\Delta$  l'écart en énergie entre l'état fondamental et le premier état excité (soit  $\Delta \approx 1200$  K),  $k_{\text{B}}$  la constante de Boltzmann et  $\mu_{\text{B}}$  le magnéton de Bohr.

Cette correction permet d'extraire la contribution de Curie Weiss dans la susceptibilité magnétique, qui est ensuite traitée selon la loi du même nom. Les résultats de ce traitement (pour la température de Curie Weiss et le moment magnétique effectif) sont rassemblés dans la TABLE S4.2

Les ions  $\text{Eu}^{3+}$  sont caractérisés par un état fondamental  ${}^7\text{F}_0$  avec  $J = 0$ , qui est donc non-magnétique. La FIGURE S4.3 montre l'évolution de la susceptibilité magnétique avec la température pour le composé  $\text{Eu}_2(\text{TiZrHfScNb})_2\text{O}_7$ . Dans ce composé, le signal magnétique observé provient de la contribution du paramagnétisme de Van Vleck via les états excités de basse énergie ( $J = 1, 2, 3$ , etc.).



**FIGURE S4.3.** Évolution de la susceptibilité magnétique avec la température mesurée entre 1.8 et 300 K avec un champ magnétique de 100 Oe pour le composé  $\text{Eu}_2(\text{TiZrHfScNb})_2\text{O}_7$ , avec en rouge le traitement des données selon les équations (S4.3), (S4.4) et (S4.5).

Les données ont été traitées en ne considérant que les trois premiers états excités (cf. références [310,311]), et ce à partir de l'équation suivante ([311]) :

$$\chi = \frac{N_{\text{A}}\mu_{\text{B}}^2}{3\lambda} \frac{A}{Z} \quad (\text{S4.3})$$

où  $N_{\text{A}}$  est le nombre d'Avogadro,  $\mu_{\text{B}}$  est le magnéton de Bohr, et  $\lambda$  est la constante de couplage spin orbite du composé considéré. Les grandeurs  $A$  et  $Z$  peuvent être calculées selon :

$$A = 24 + \left(13.5 \frac{\lambda}{k_{\text{B}}T} - 1.5\right) e^{-\frac{\lambda}{k_{\text{B}}T}} + \left(67.5 \frac{\lambda}{k_{\text{B}}T} - 2.5\right) e^{-\frac{3\lambda}{k_{\text{B}}T}} + \left(189 \frac{\lambda}{k_{\text{B}}T} - 3.5\right) e^{-\frac{6\lambda}{k_{\text{B}}T}} \quad (\text{S4.4})$$

$$Z = 1 + 3e^{-\frac{\lambda}{k_{\text{B}}T}} + 5e^{-\frac{3\lambda}{k_{\text{B}}T}} + 7e^{-\frac{6\lambda}{k_{\text{B}}T}} \quad (\text{S4.5})$$

avec  $k_{\text{B}}$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température. L'utilisation de ce modèle permet de bien reproduire les données expérimentales, et le traitement de ces données permet d'obtenir

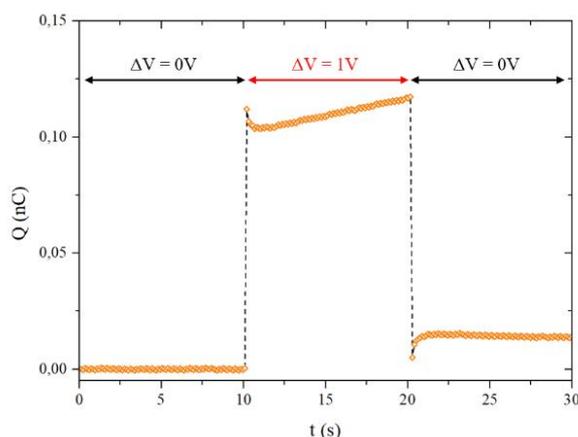
une estimation de la constante de couplage spin orbite  $\lambda = 370$  K. Cette valeur est en bon accord avec les valeurs habituellement observées dans les composés à base d'ions  $\text{Eu}^{3+}$  [311].

## II. Propriétés électriques

Les propriétés électriques ont été caractérisées par des mesures de cycle de charge/décharge. Ces dernières ont été réalisées à l'aide d'un multimètre Keithley 6517B, appareil permettant de détecter de très faibles courants, avec un bon rapport signal/bruit, jusqu'à des valeurs du courant de l'ordre de 1 pA.

La résistance des échantillons mesurée lors de ce travail étant suffisamment élevée (de l'ordre de  $10^{10} \Omega$ ) pour pouvoir négliger les résistances de contact, un montage en 2 pointes a été utilisé. Les mesures ont été réalisées sur des pastilles frittées et préalablement polies afin de présenter 2 faces parallèles. Un dépôt d'or a été effectué sur chacune des faces, et les contacts ont été réalisés à l'aide de laque d'argent et en utilisant des fils en cuivre.

Lors de la mesure, un créneau de tension de 1 V est appliqué durant un temps  $\Delta t$  (généralement 10s), et l'évolution de la charge en fonction du temps est mesurée avant, pendant et après que l'échelon de tension ait été appliqué. Les données brutes sont ensuite corrigées des courants de fuite à l'aide d'une fonction linéaire dont les paramètres sont déterminés à partir des données avant et après l'application de l'échelon de tension. La Figure S4.4 montre la courbe ainsi obtenue dans le cas du composé  $\text{Ho}_2(\text{TiZrHfGeSn})_2\text{O}_7$ , qui est un exemple caractéristique du comportement observé pour l'ensemble des échantillons.



**FIGURE S4.4.** Exemple de courbe de charge/décharge mesurée sur le composé  $\text{Ho}_2(\text{TiZrHfGeSn})_2\text{O}_7$  à l'aide d'un échelon de tension de 1 V. Les valeurs de résistance et de capacité déterminée à partir de cette courbe sont de  $R = 3.6.10^{11} \Omega$  et  $C = 1.1.10^{-10} F$ .

Cette mesure montre l'existence de deux contributions. Tout d'abord, le saut de charge observé lorsque l'échelon de tension est appliqué ou retiré est caractéristique d'un comportement capacitif. La capacité  $C$  peut être déterminée à partir de l'équation suivante :

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta V} \quad (\text{S4.6})$$

où  $\Delta Q$  est le saut de charge observé, et  $\Delta V$  est la valeur de l'échelon de tension appliqué.

La seconde contribution correspond au caractère résistif de l'échantillon et se traduit par une augmentation linéaire de la charge observée pendant la durée  $\Delta t$  au cours de laquelle l'échelon de tension est appliqué. La résistance  $R$  peut être déterminée en traitant les données de l'évolution de la charge avec le temps dans l'intervalle où l'échelon de tension est appliqué selon :

$$Q(t) = \frac{1}{R} \Delta V \cdot t \quad (\text{S4.7})$$

À partir de la capacité et de la résistance, les valeurs de la résistivité  $\rho$  et de la permittivité diélectrique relative  $\epsilon_r$  peuvent respectivement être déterminées à l'aide des deux formules suivantes :

$$\rho = R \cdot \frac{A}{e} \quad (\text{S4.8})$$

$$\epsilon_r = C \cdot \frac{e}{A \cdot \epsilon_0} \quad (\text{S4.9})$$

où  $e$  et  $A$  sont respectivement l'épaisseur et la surface de l'échantillon, et  $\epsilon_0$  est la permittivité diélectrique du vide. Les valeurs obtenues à température ambiante sont rassemblées dans la TABLE S4.2. Tous les échantillons mesurés présentent une résistance de l'ordre de  $10^{10} \Omega.m$ , ainsi qu'une contribution capacitive de l'ordre de  $100 \epsilon_0$ . Ces matériaux pourraient ainsi être intéressants en tant que condensateurs céramiques pour des applications dans des condensateurs de puissance.

### III. Propriétés thermiques

Le désordre chimique important dans les oxydes à haute entropie cause une distorsion sévère de la maille, elle-même à l'origine d'une diffusion importante des phonons qui diminue leur libre parcours moyen [23]. De faibles valeurs de conductivité thermique sont ainsi observées dans ces matériaux, proches de celles caractéristiques des matériaux amorphes. Cette propriété a déjà fait l'objet de nombreuses études dans les oxydes à haute entropie, et en particulier dans les pyrochlores à base de zirconium [30,126,133,307,312]. Par exemple, le composé  $(LaCeNdSmEu)_2Zr_2O_7$  présente une conductivité thermique de  $0.76 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  à température ambiante [30], ce qui correspond à une valeur beaucoup plus faible que celle des composés parents  $(RE_2Zr_2O_7)$ , qui est de l'ordre de  $2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

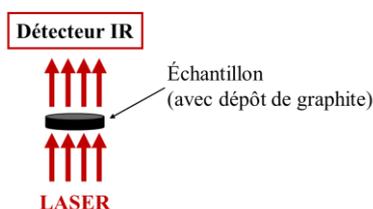
#### III.1. Principe de la mesure

Dans le cadre de ce travail, les propriétés thermiques ont été caractérisées par des mesures de diffusivité thermique, notée  $\alpha$ , et qui correspond à la vitesse avec laquelle la chaleur se propage (par conduction) dans un matériau. Elle est reliée à la conductivité thermique  $\lambda$  selon l'équation (S4.10)

$$\alpha = \frac{\lambda}{\rho C_p} \quad (\text{S4.10})$$

avec  $\rho$  la masse volumique de l'échantillon et  $C_p$  sa chaleur spécifique.

La diffusivité a été mesurée selon la méthode d'analyse par LASER Flash (LFA), à l'aide d'un appareil 457 Microflash (NETZSCH). Lors de cette mesure, un pulse LASER est envoyé sur l'une des faces de l'échantillon, la chaleur y est alors absorbée, puis se propage dans l'échantillon jusqu'à la face opposée. Un détecteur infrarouge mesure l'élévation de température sur la face opposée. Le traitement des données de l'évolution de la température de la face opposée en fonction du temps permet de déterminer la diffusivité thermique du matériau. Le principe de la mesure est schématisé en FIGURE S4.5.

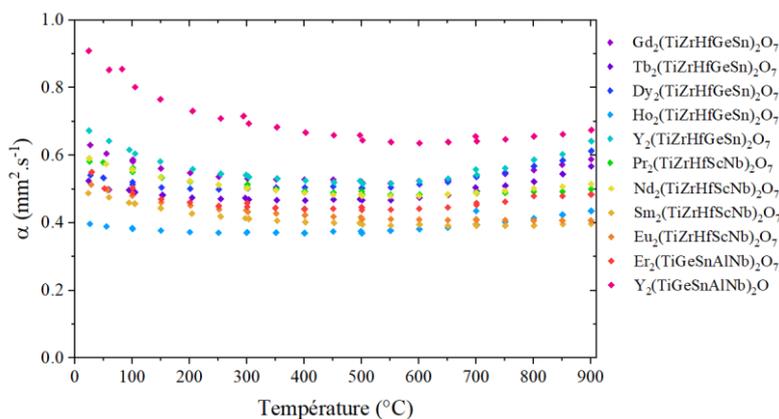


**Figure S4.5.** Schéma de principe d'une mesure par analyse par LASER Flash.

Il est ainsi nécessaire que l'échantillon soit préparé avant la mesure de sorte à présenter deux faces parallèles. Un dépôt de graphite est ensuite réalisé sur la surface de l'échantillon, afin d'en améliorer les propriétés d'absorption et d'obtenir une émissivité s'approchant du comportement d'un corps noir. Les échantillons utilisés lors de ce travail sont des pastilles frittées avec des dimensions caractéristiques de 10 mm pour le diamètre et d'une épaisseur comprise entre 1.5 et 2 mm. Les mesures ont été réalisées entre 20 et 900 °C sous flux d'argon.

### III.2. Résultat des mesures

La FIGURE S4.6 rassemble les résultats des mesures de diffusivité thermique en fonction de la température pour les différents composés  $\text{RE}_2(\text{TiZrHfGeSn})_2\text{O}_7$ ,  $\text{RE}_2(\text{TiZrHfScNb})_2\text{O}_7$  et  $\text{RE}_2(\text{TiZrHfAlNb})_2\text{O}_7$ . Les valeurs à température ambiante sont rassemblées dans la TABLE S4.2.



**Figure S4.6.** Évolution de la diffusivité thermique en fonction de la température pour les composés  $\text{RE}_2(\text{TiZrHfGeSn})_2\text{O}_7$ ,  $\text{RE}_2(\text{TiZrHfScNb})_2\text{O}_7$  et  $\text{RE}_2(\text{TiZrHfAlNb})_2\text{O}_7$ .

Comme observée dans les pyrochlores à haute entropie, la diffusivité thermique a une valeur faible, comprise entre 0.4 et 0.9 mm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>. L'évolution de la diffusivité thermique avec la température est en revanche plus surprenante : une diminution est d'abord observée jusqu'à une température de 600 °C, puis au-dessus de cette température, la diffusivité augmente.

La conductivité thermique correspond à la somme de deux contributions : l'une provenant des phonons et l'autre des électrons. Dans les matériaux isolants électriques comme ceux étudiés ici, la contribution des électrons est négligeable et la conduction thermique est donc assurée par les phonons. Dans le cadre de matériaux cristallins, la contribution du réseau diminue lorsque la température augmente à cause du processus Umklapp, qui permet d'expliquer le comportement observé en dessous de 600 °C. Plusieurs hypothèses ont été formulées pour expliquer le comportement au-dessus de 600 °C :

- tout d'abord, la mesure ayant été réalisée dans des conditions réductrices (dépôt de graphite réalisé sur l'échantillon et utilisation d'une atmosphère d'argon lors de la mesure), des lacunes d'oxygène ou des électrons peuvent avoir été générés par la réduction de l'échantillon. L'existence de ces nouveaux porteurs de charge provoquerait une augmentation de la conductivité électrique de l'échantillon, et par conséquent, selon la loi de Wiedemann-Franz (équation (S4.11)), une augmentation de la conductivité thermique.

$$\lambda = LT\sigma \quad (\text{S4.11})$$

avec  $\lambda$  la conduction thermique due aux porteurs de charge et  $\sigma$  la conductivité électrique (électronique et ionique).  $L$  est le nombre de Lorentz :  $L \approx 2.44 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega \cdot \text{K}^{-2}$ . Ce scénario n'est cependant pas réversible, or la mesure a été réalisée en augmentant puis en diminuant la température sans qu'aucune différence ne soit observée. Cette hypothèse ne permet donc pas d'expliquer les résultats obtenus.

- la contribution bipolaire à la conduction thermique pourrait également expliquer ce comportement. Cet effet correspond à la production d'un porteur de charge, via la promotion d'un électron depuis la bande de valence vers la bande de conduction, et ce grâce à l'agitation thermique. Cependant, dans le cas présent, les valeurs mesurées pour le gap sont de l'ordre de 4 eV (soit 46 000 K), ce qui est trop élevée pour qu'une contribution de ce type soit observée dans les mesures de diffusivité thermique réalisées ici.

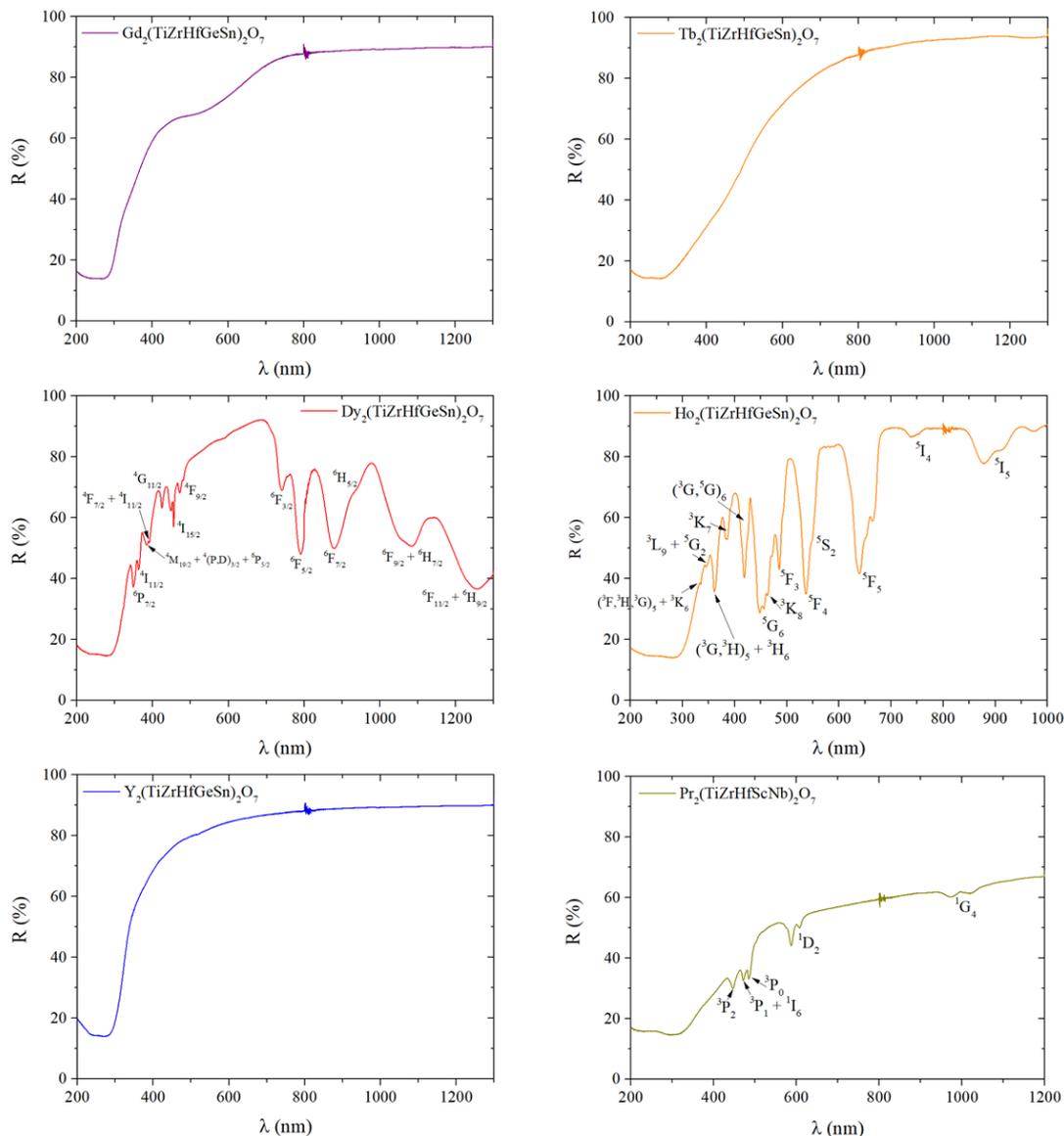
- la dernière hypothèse repose sur la possibilité de séparer en deux la contribution du réseau : une contribution pour le sous-réseau A de la terre rare (ordonné) et une pour le sous-réseau B sur lequel le désordre chimique a été introduit. Des calculs de densité d'état des phonons, combinés avec des mesures de diffusion inélastique des neutrons, ont montré que les deux sous-réseaux A et B ont des contributions bien séparées dans les pyrochlores à base de titane (RE<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) [313] et de zirconium (RE<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) [314]. Un scénario dans lequel coexistent deux voies de diffusion peut ainsi être proposé dans ces composés. La première contribution, correspondant au sous-réseau ordonné de la terre rare, présenterait un comportement usuel de la contribution des phonons qui diminue avec la température à cause du processus Umklapp. La seconde, celle du sous-réseau B, correspondrait à une contribution de type amorphe, qui augmente avec la température. La somme de ces deux contributions permettrait d'expliquer l'allure des courbes de diffusivité thermique en fonction de la température observée pour ces composés.

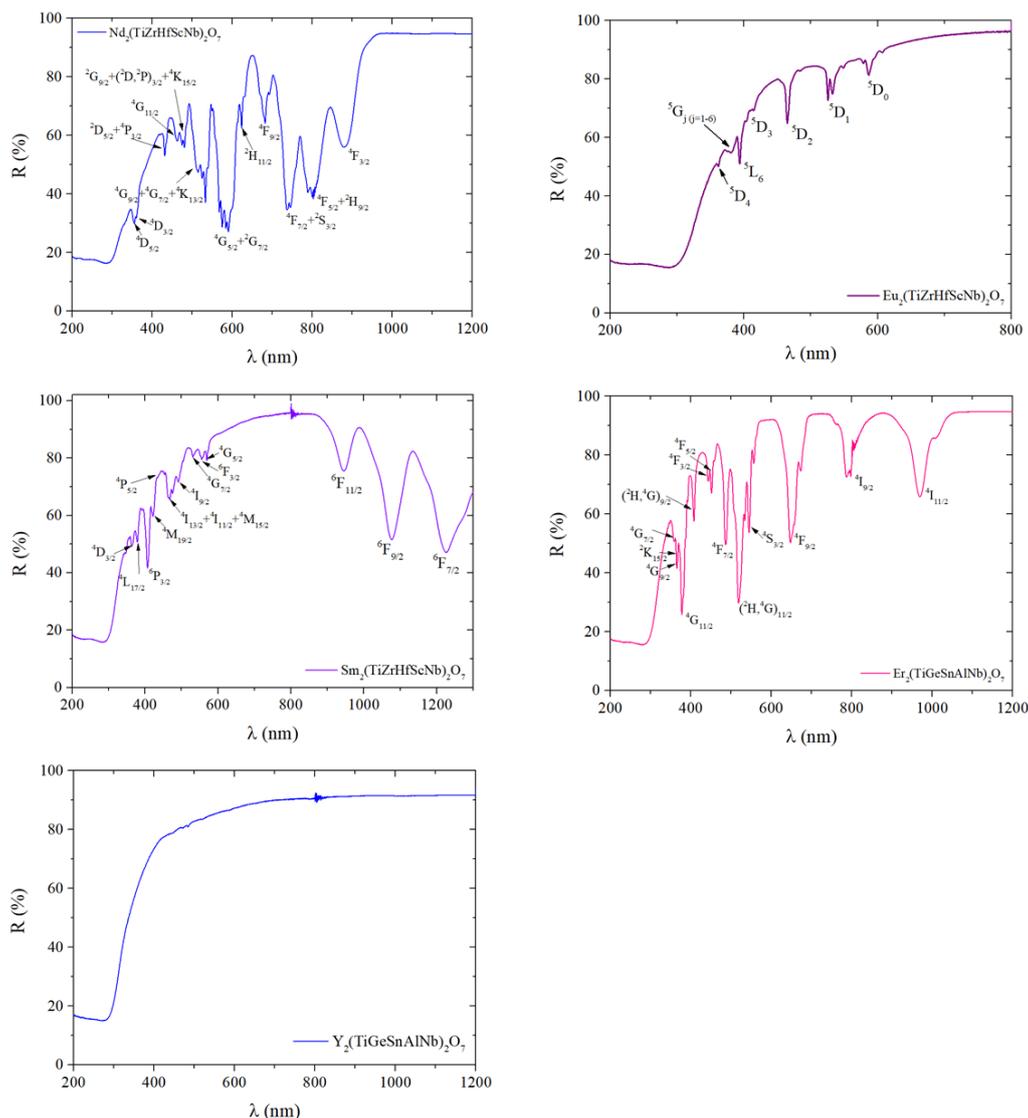
Enfin, la faible diffusivité thermique observée dans les pyrochlores à haute entropie, ainsi que le coefficient de dilatation thermique (de l'ordre de  $10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) font de ces matériaux de bons candidats pour des applications en tant que barrière thermique.

## IV. Propriétés optiques

Des mesures de spectroscopie UV-visible-proche infrarouge (noté UV-vis-NIR) ont été réalisées afin d'estimer le gap optique des composés étudiés. Les gaps optiques ont été obtenus par des mesures de réflectance diffuse (entre 200 et 1200 nm) réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre Varian Cary 5000 (Agilent) équipé d'une sphère d'intégration DRA 2500.

Les spectres UV-vis-NIR ainsi mesurés sur les composés  $\text{RE}_2(\text{TiZrHfGeSn})_2\text{O}_7$ ,  $\text{RE}_2(\text{TiZrHfScNb})_2\text{O}_7$  et  $\text{RE}_2(\text{TiZrHfAlNb})_2\text{O}_7$  sont regroupés dans la FIGURE S4.7. Ces derniers contiennent deux contributions : la première correspondant aux bandes d'absorption de la terre rare et la seconde correspondant au gap optique.





**FIGURE S4.7.** Spectres UV-vis-NIR mesurés sur les composés  $RE_2(TiZrHfGeSn)_2O_7$ ,  $RE_2(TiZrHfScNb)_2O_7$  et  $RE_2(TiZrHfAlNb)_2O_7$ .

La première contribution observée dans les spectres UV-vis-NIR correspond aux bandes d'absorption caractéristiques de la terre rare, ces dernières sont dues à des transitions de l'état fondamental  $4f^N$  vers les états excités. Comme les orbitales  $4f$  sont proches du noyau et peu affectées par l'environnement chimique, les valeurs de l'ion libre (données par les références [315-318]) ont été utilisées pour indexer les transitions. Ces transitions f-f, partiellement autorisées grâce au couplage vibronique (couplage électrons-phonons) sont à l'origine de la couleur observée dans ces échantillons (données dans la TABLE S4.2).

Pour déterminer le gap optique des composés étudiés, les données brutes ont été transformées à l'aide d'une fonction de Kubelka-Munk  $F(R_\infty)$  [319], qui permet de transformer la réflectance  $R$  (mesurée expérimentalement) en un coefficient d'absorption :

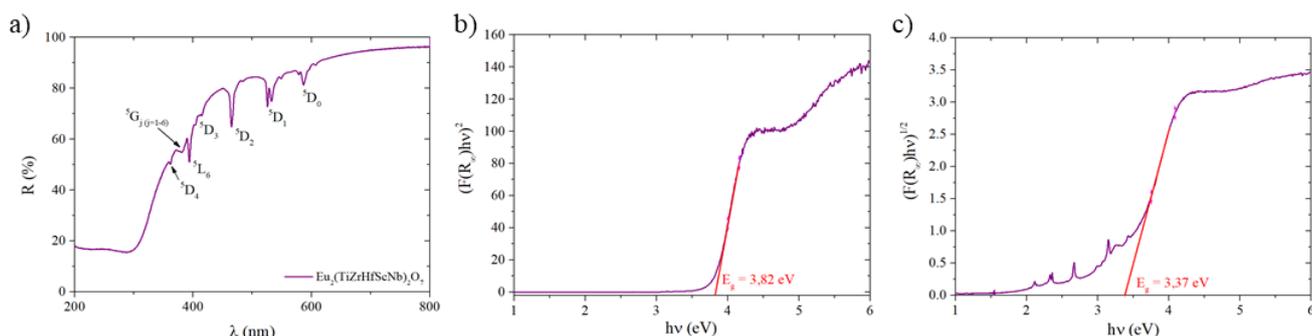
$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (S4.12)$$

La relation de Tauc (équation (S4.13)) est ensuite utilisée afin de déterminer le gap optique.

$$[F(R_\infty) \cdot hv]^{1/n} = A \times (hv - E_g) \quad (S4.13)$$

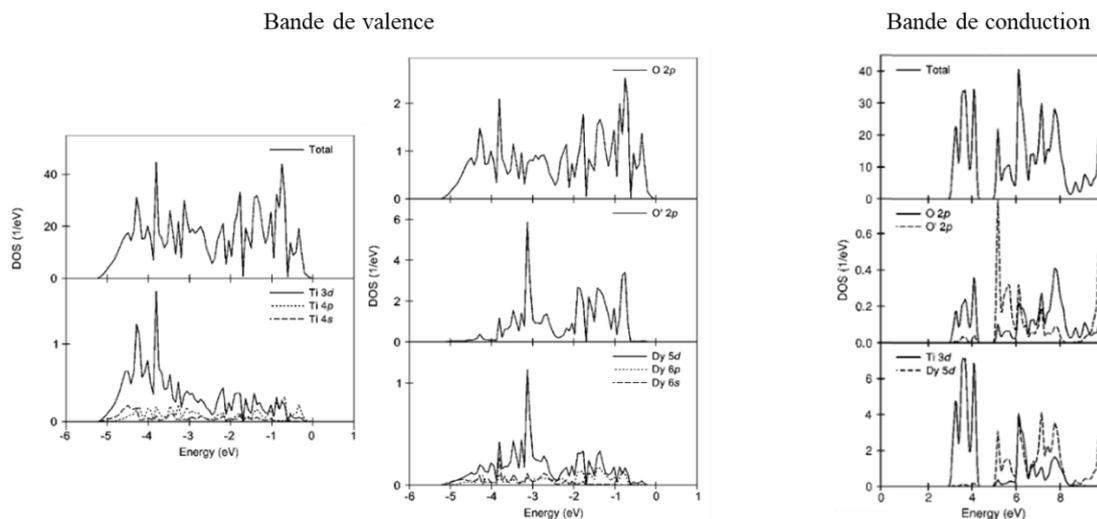
avec  $h$ , la constante de Planck,  $\nu$  la fréquence,  $A$  une constante, et  $E_g$  l'énergie de gap. La valeur de  $n$  dépend de la nature du gap : dans le cas d'un gap direct  $n = 1/2$  et pour un gap indirect  $n = 2$ .

Le tracé de  $[F(R_\infty) \cdot hv]^2$  (gap direct) ou de  $[F(R_\infty) \cdot hv]^{1/2}$  (gap indirect) en fonction de  $hv$  contient deux parties : la première pour les énergies bien inférieures au gap optique correspondant à la ligne de base, et la seconde pour des énergies supérieures au gap, présentant un comportement linéaire suivant la loi de Tauc. La FIGURE S4.8 présente un exemple de traitement des données dans le cas du composé  $\text{Eu}_2(\text{TiZrHfScNb})_2\text{O}_7$ .



**FIGURE S4.8.** Exemple de traitement des données de spectroscopie UV-vis-NIR pour le composé  $\text{Eu}_2(\text{TiZrHfScNb})_2\text{O}_7$  : (a) spectre UV-vis-NIR, et tracé de Tauc dans l'hypothèse (b) d'un gap direct et (c) d'un gap indirect.

En absence de calcul de simulation de la structure de bande, le traitement des données a été réalisé en considérant les deux cas (gap direct et indirect). De telles simulations réalisées sur les composés parents ( $\text{RE}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{RE}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  et  $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  [320,321]) montrent que le gap tend à être direct avec un maximum au niveau du point  $\Gamma$ . Par exemple, pour les composés  $\text{RE}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  les états du bord de la bande de valence sont composés des niveaux 2p des atomes d'oxygène  $\text{O}_{48f}$ , alors que le bord de la bande de conduction est principalement constitué des niveaux 3d et 2p respectivement des atomes de Ti et  $\text{O}_{48f}$ , d'oxygène  $\text{O}_{8b}$ . La densité d'état pour les bandes de valence et de conduction dans le  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  est illustrée en FIGURE S4.9.



**FIGURE S4.9.** Densité d'état totale et partielle (pour les bandes de valence et de conduction) du composé  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  [320].

Il a ainsi été montré que la valeur du gap est fortement reliée aux liaisons Ti-O, la distorsion de l'octaèdre  $\text{TiO}_6$  et la modification de la longueur des liaisons Ti-O peuvent affecter la nature du gap. Cet effet a notamment été utilisé pour expliquer la transition sous pression d'un gap direct vers un gap indirect dans les pyrochlores à base de titane [322]. Ainsi, il n'est pas possible de déterminer a priori la nature du gap par simple parallèle avec les composés parents, ce qui explique pourquoi nous avons considéré les deux possibilités (gap direct et indirect) dans le traitement des données. Les valeurs ainsi déterminées pour l'ensemble de composés étudiés sont rassemblées dans la TABLE S4.2.

Les états en bord de la bande de conduction étant principalement composés des niveaux du cations B, la valeur du gap optique dépend fortement de la nature de ces derniers. Il est alors possible de modifier la valeur du gap en fonction des propriétés souhaitées, et ce en ajustant la composition chimique sur le site B. Les substitutions aliovalentes réalisées sur les pyrochlores à base de gadolinium (présentées au CHAPITRE 3) sont un exemple intéressant pour explorer cet effet. La FIGURE S4.10 montre les tracés de  $T_{auc}$  (pour simplifier la discussion, nous avons considéré un gap direct) pour l'ensemble de ces composés, et la TABLE S4.1 donne la valeur du gap optique ainsi déterminée.

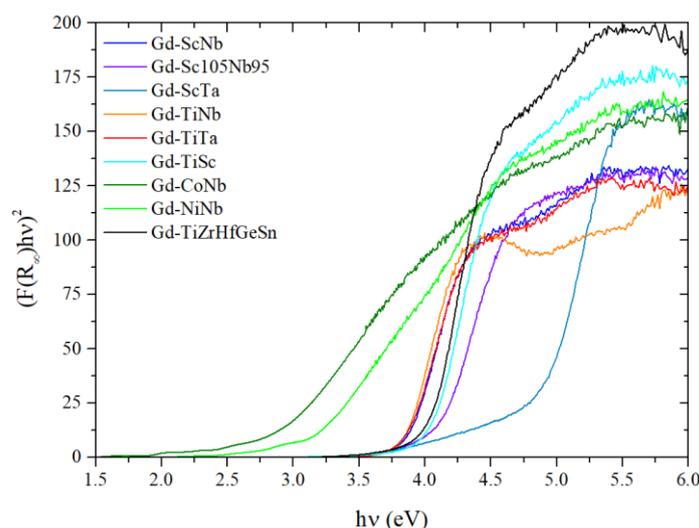


FIGURE S4.10. Tracé de  $T_{auc}$  (dans l'hypothèse d'un gap direct) pour l'ensemble des composés  $\text{Gd}_2(\text{SnZrHfXZ})_2\text{O}_7$  étudiés au CHAPITRE 3.

Composition	$E_{\text{direct}}$ (eV)
$\text{Gd}_2(\text{SnHfZrScNb})_2\text{O}_7$	3.87
$\text{Gd}_2(\text{SnHfZrSc}_{0.21}\text{Nb}_{0.19})_2\text{O}_{7-\delta}$	4.09
$\text{Gd}_2(\text{SnHfZrScTa})_2\text{O}_7$	4.84
$\text{Gd}_2(\text{SnHfZrTiNb})_2\text{O}_{7+\delta}$	3.83
$\text{Gd}_2(\text{SnHfZrTiTa})_2\text{O}_{7+\delta}$	3.85
$\text{Gd}_2(\text{SnHfZrNi}_{0.135}\text{Nb}_{0.267})_2\text{O}_7$	2.85
$\text{Gd}_2(\text{SnHfZrCo}_{0.135}\text{Nb}_{0.267})_2\text{O}_7$	3.10
$\text{Gd}_2(\text{SnHfZrTiSc})_2\text{O}_{7-\delta}$	4.04

TABLE S4.1. Valeurs des gaps optiques (dans l'hypothèse d'un gap direct) déterminées pour l'ensemble des composés  $\text{Gd}_2(\text{SnZrHfXZ})_2\text{O}_7$  étudiés au CHAPITRE 3.

Ainsi, les valeurs du gap optiques sont comprises entre 2.85 et 4.84 eV dans les composés étudiés lors de ce travail. Le gap peut ainsi être modulé sur une large plage de valeurs, ce qui peut être particulièrement intéressant pour des applications en tant que photocatalyseur, par exemple pour la photodégradation de polluants organiques, pour laquelle des composés à structure pyrochlore se sont déjà révélés prometteurs [323,324].

## V. Tableau récapitulatif des résultats des propriétés physiques

La TABLE S4.2 donnée ci-dessous rassemble l'ensemble des résultats obtenus lors de la caractérisation des propriétés physiques des composés des familles  $RE_2(TiZrHfGeSn)_2O_7$ ,  $RE_2(TiZrHfScNb)_2O_7$  et  $RE_2(TiZrHfAlNb)_2O_7$ .

RE	Cations sur le site B	$\mu_{eff}$ ( $\mu_B/RE$ )	$\theta_{CW}$ (K)	$\rho_{300K}$ ( $\times 10^{10} \Omega.m$ )	$\epsilon_{300K}$	Couleur	$E_{direct}$ (eV)	$E_{indirect}$ (eV)
Gd	(TiZrHfGeSn)	8.39	-9.45	1.7	87	violet pâle	4.02	3.53
Tb		8.53	-2.77	4.4	124	marron	3.51	2.18
Dy		10.24	-0.08	8.0	76	jaune clair	3.88	3.43
Ho		/	/	3.2	131	rose saumon	3.89	3.46
Y		/	/	8.0	90	blanc	3.97	3.51
Pr	(TiZrHfScNb)	2.92	-10.1	2.8	158	vert/marron	3.22	2.42
Nd		2.59	+0.02	1.9	133	violet	3.90	3.30
Sm		0.55	-67	4.5	100	beige clair	3.88	3.51
Eu		/	/	2.6	160	beige clair	3.82	3.37
Er	(TiGeSnAlNb)	/	/	3.1	163	rose	3.94	3.60
Y		/	/	3.9	148	blanc	4.00	3.59

**TABLE S4.2.** Résultats de la caractérisation des propriétés physiques des composés  $RE_2(TiZrHfGeSn)_2O_7$ ,  $RE_2(TiZrHfScNb)_2O_7$  et  $RE_2(TiZrHfAlNb)_2O_7$ , regroupant le moment magnétique effectif ( $\mu_{eff}$ ), la température de Curie-Weiss ( $\theta_{CW}$ ), la résistance électrique ( $\rho_{300K}$ ) et la permittivité diélectrique ( $\epsilon_{300K}$ ) à température ambiante, ainsi que la valeur du gap optique dans l'hypothèse d'un gap direct et d'un gap indirect.

# ANNEXE 5

## ÉTUDE DES COMPOSÉS À HAUTE ENTROPIE DÉRIVÉS DE $\text{BaMg}_2\text{V}_2\text{O}_8$

Cette dernière annexe regroupe les résultats d'une étude préliminaire réalisée sur les composés à haute entropie de la famille des composés dérivés de  $\text{BaMg}_2\text{V}_2\text{O}_8$ , dans lesquels le désordre est introduit sur le site du magnésium. Les résultats présentés dans cette annexe ont été obtenus au cours d'un stage réalisé par Margaux Lasserre sous mon encadrement.

### I. Introduction

#### I.1. Présentation de la structure de $\text{BaMg}_2\text{V}_2\text{O}_8$

La structure étudiée dans cette annexe est de type  $\text{AM}_2\text{V}_2\text{O}_8$ , où les sites A et B sont respectivement occupés par un cation alcalino-terreux et un métal de transition bivalent (eg.  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Co}^{2+}$ ). Ces composés cristallisent dans le groupe d'espace  $I4_1/acd$  (n° 142), la structure correspondante est représentée en FIGURE S5.1 et les coordonnées (pour le choix d'origine n° 2) des atomes sont rassemblées dans la TABLE S5.1.

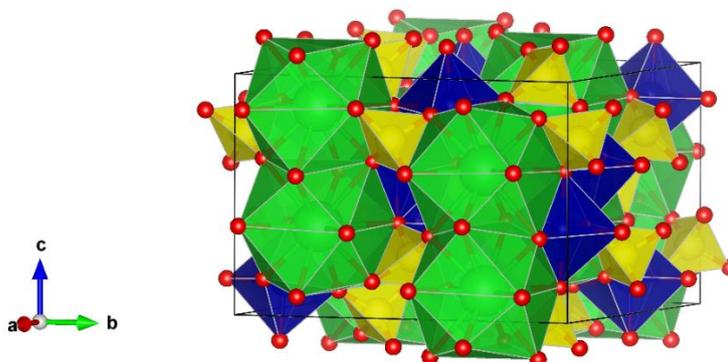
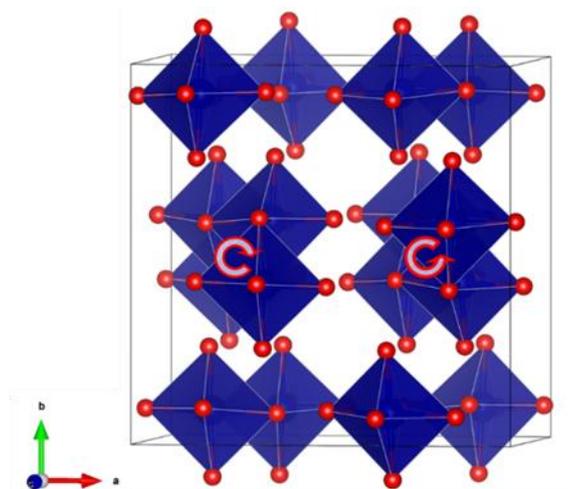


FIGURE S5.1. Structure de  $\text{BaMg}_2\text{V}_2\text{O}_8$  dans laquelle les ions  $\text{Ba}^{2+}$  sont représentés en vert, les ions  $\text{M}^{2+}$  en bleu, les ions  $\text{V}^{5+}$  en jaune et les ions  $\text{O}^{2-}$  sont en rouge.

Atome	Position de Wyckoff	Symétrie du site	Coordonnées
Ba	8a	$\bar{4}..$	$\left(0, \frac{1}{4}, \frac{3}{8}\right)$
M	16e	.2.	$\left(x, 0, \frac{1}{4}\right)$
V	16f	..2	$\left(x, x + \frac{1}{4}, \frac{1}{8}\right)$
O	32g	1	$(x, y, z)$
O'	32g	1	$(x, y, z)$

TABLE S5.1. Coordonnées des atomes dans la structure  $\text{BaM}_2\text{V}_2\text{O}_8$  (avec le choix d'origine n°2), ainsi que les positions de Wyckoff et les symétries ponctuelles associées

Dans cette structure, les ions  $M^{2+}$  sont dans un environnement octaédrique (déformé) et les octaèdres  $\text{MO}_6$  forment des chaînes hélicoïdales selon l'axe  $c$  (représentées sur la FIGURE S5.2). Deux types de chaînes peuvent être distingués : les chaînes de type  $4_1$  (tournant dans le sens trigonométrique) parallèles à l'axe  $c$  situées en  $(x = \frac{1}{4}$  et  $y = 0)$  et les chaînes de type  $4_3$  (tournant dans le sens horaire) parallèles à l'axe  $c$  situées en  $(x = \frac{1}{4}$  et  $y = \frac{1}{2})$ . Ces chaînes sont séparées par des ions non-magnétiques  $\text{V}^{5+}$  et  $\text{Ba}^{2+}$ . Dans ces composés, seuls les ions  $M^{2+}$  portent un moment magnétique non nul, formant une structure dite de « chaîne de spins » et impliquant un fort caractère unidimensionnel des propriétés magnétiques.



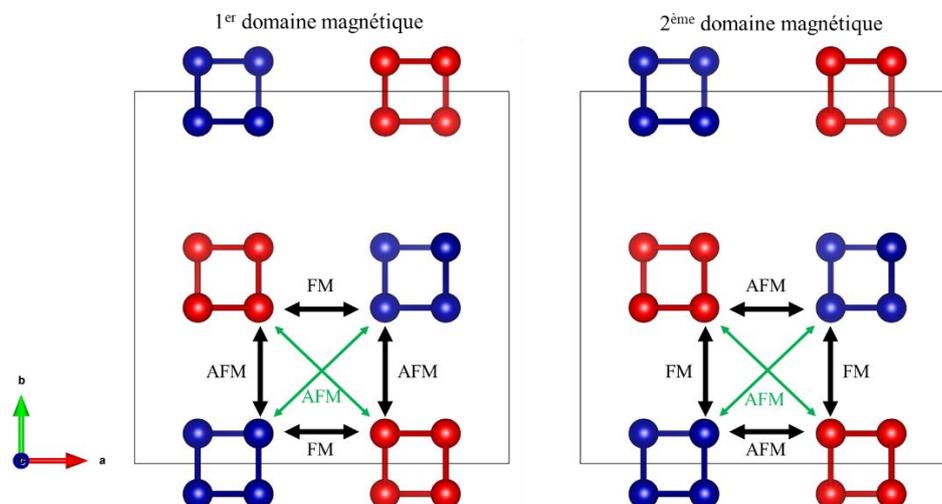
**FIGURE S5.2.** Représentation des chaînes d'ions  $M^{2+}$  dans la structures  $\text{BaM}_2\text{V}_2\text{O}_8$  (les ions  $M^{2+}$  sont représentés en bleu, et les ions  $\text{O}^{2-}$  en rouges, les ions  $\text{Ba}^{2+}$  et  $\text{V}^{5+}$  ont été omis pour plus de lisibilité)

## 1.2. Motivation de l'étude

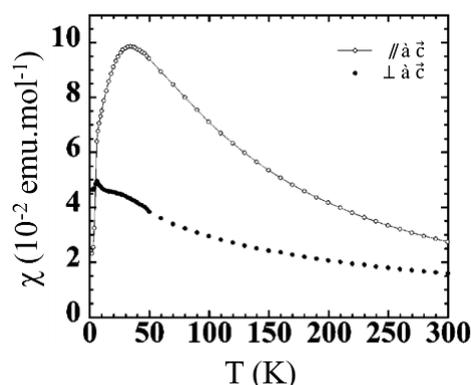
L'existence de chaînes unidimensionnelles (présentées ci-dessus) le long desquelles les cations magnétiques sont placés est à l'origine des propriétés magnétiques remarquables des composés de la famille  $\text{BaM}_2\text{V}_2\text{O}_8$ , et notamment du  $\text{BaCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$ , qui en est l'exemple le plus étudié. Dans ce composé, le moment magnétique est porté par l'ion cobalt  $\text{Co}^{2+}$  (de spin  $S = 3/2$  et d'anisotropie magnétique de type Ising). La structure magnétique est caractérisée par un vecteur de propagation  $\vec{k} = (100)$  et consiste en des interactions antiferromagnétiques le long des chaînes [325], le moment magnétique des ions  $\text{Co}^{2+}$  étant orienté selon l'axe  $z$ . Pour compléter la description de la structure magnétique de ce composé, les interactions inter-chaînes doivent également être considérées, pour ce faire deux domaines magnétiques sont nécessaires (cf. FIGURE S5.3). Dans le premier, les interactions inter-chaînes sont ferromagnétiques selon la direction  $x$  et antiferromagnétiques selon la direction  $y$ , alors que dans le second, les interactions sont antiferromagnétiques selon la direction  $x$  et ferromagnétiques selon la direction  $y$ .

Le fort caractère anisotrope de ce composé peut notamment être observé lors de mesure de susceptibilité magnétique sur monocristal (FIGURE S5.4, [326,327]), en séparant les interactions

le long des chaînes de spins (selon la direction  $\vec{c}$ , et d'énergie environ 30 K) et les interactions entre les chaînes de spins (perpendiculairement à l'axe  $\vec{c}$ , d'énergie environ 5.5 K).



**FIGURE S5.3.** Structures des deux domaines magnétiques observés dans le composé  $\text{BaCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$ . Seuls les ions  $\text{Co}^{2+}$  sont représentés, les chaînes en rouge correspondent aux chaînes horaires et celles en bleu aux chaînes trigonométriques.



**FIGURE S5.4.** Mesure de susceptibilité magnétique mesurée sur un monocristal de  $\text{BaCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$  orienté selon l'axe  $\vec{c}$  et perpendiculaire à  $\vec{c}$  ([327]).

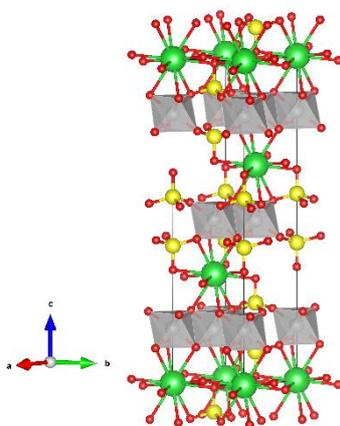
À partir du comportement de ce composé, il semble intéressant d'étudier l'impact du désordre introduit dans les chaînes de spins sur les propriétés magnétiques. Deux scénarios peuvent être envisagés : à cause du désordre d'interaction (et de la frustration engendrée), le système gèle dans un état de verre de spin, ou bien un autre ordre à longue existence peut exister malgré le désordre chimique, tel que cela a été observé dans le composé  $(\text{MgCoNiCuZn})\text{O}$  [22].

## II. Choix des compositions et synthèse

### II.1. Choix des compositions

De façon similaire aux composés à structure spinelle présentés dans le CHAPITRE 5, la première composition choisie a été le  $\text{Ba}(\text{MgCoNiCuZn})_2\text{V}_2\text{O}_8$  en lien avec le composé  $(\text{MgCoNiCuZn})\text{O}$ , et ce afin d'étudier si introduire le « cation »  $(\text{MgCoNiCuZn})^{2+}$  dans une nouvelle

structure pouvant donner lieu à un composé stabilisé par l'entropie. Dans le cas présent, ce mélange de cations est particulièrement intéressant, car les composés parents ne cristallisent pas tous dans la structure du  $\text{BaMg}_2\text{V}_2\text{O}_8$  : les composés  $\text{BaMg}_2\text{V}_2\text{O}_8$  et  $\text{BaCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$  présentent tous les deux la structure souhaitée, alors que le  $\text{BaCu}_2\text{V}_2\text{O}_8$  présente une structure très proche (de groupe d'espace  $\bar{1}42d$ ), distordue à cause de l'effet Jahn-Teller autour des ions  $\text{Cu}^{2+}$  [328]. La structure du  $\text{BaNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$  est complètement différente (cf. FIGURE S5.5) : c'est une structure hexagonale comportant des feuillets d'ions  $\text{Ni}^{2+}$  (en géométrie octaédrique) de type nid d'abeille et séparés par les ions  $\text{Ba}^{2+}$  et  $\text{V}^{5+}$  [329]. Enfin, aucune synthèse du composé  $\text{BaZn}_2\text{V}_2\text{O}_8$  n'a pas été rapportée dans la littérature. Cette variété de structures des composés parents pourrait apporter une pénalité enthalpique suffisante pour espérer obtenir un composé stabilisé par l'entropie.



**FIGURE S5.5.** Structure du composé  $\text{BaNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$  (les ions  $\text{Ni}^{2+}$  en gris, les ions  $\text{V}^{5+}$  en jaune et les ions  $\text{O}^{2-}$  sont en rouge)

Le composé  $\text{Ba}(\text{MgCoNiCuZn})_2\text{V}_2\text{O}_8$  a ainsi été le point de départ de cette étude. Afin de jouer sur le nombre et la nature (moment et anisotropie magnétique) des cations magnétiques, deux substitutions isovalentes (substitution de l'un des cations  $2+$  par  $\text{Mn}^{2+}$ ) et aliovalente (substitution de l'un des cations  $2+$  par le couple ( $\text{Li}^+\text{Ga}^{3+}$ )) ont été réalisées. La liste des compositions synthétisées est donnée dans la TABLE S5.3.

Composition	Substitution effectuée
$\text{Ba}(\text{MgCoNiCuZn})_2\text{V}_2\text{O}_8$	/
$\text{Ba}(\text{MgMnNiCuZn})_2\text{V}_2\text{O}_8$	substitution de $\text{Co}^{2+}$ par $\text{Mn}^{2+}$
$\text{Ba}(\text{MgCoNiCuMn})_2\text{V}_2\text{O}_8$	substitution de $\text{Zn}^{2+}$ par $\text{Mn}^{2+}$
$\text{Ba}(\text{MgCoNiMnZn})_2\text{V}_2\text{O}_8$	substitution de $\text{Cu}^{2+}$ par $\text{Mn}^{2+}$
$\text{Ba}(\text{Mg}(\text{LiGa})\text{NiCuZn})_2\text{V}_2\text{O}_8$	substitution de $\text{Co}^{2+}$ par ( $\text{Li}^+\text{Ga}^{3+}$ )

**TABLE S5.3.** Compositions synthétisées lors de cette étude.

La substitution des ions  $\text{Cu}^{2+}$  par des ions  $\text{Mn}^{2+}$ , proposée comme dernier exemple de substitution isovalente dans le composé  $\text{Ba}(\text{MgCoNiCuZn})_2\text{V}_2\text{O}_8$ , pourrait fournir des informations précieuses dans la compréhension des propriétés des composés de cette famille. En effet, la présence d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  dans les différentes compositions peut être à l'origine de deux problèmes. D'une part les ions  $\text{Cu}^{2+}$  peuvent facilement être réduits du degré d'oxydation  $+II$  à

+I, les composés mentionnés précédemment peuvent alors présenter (en partie ou totalement) les degrés d'oxydation  $\text{Cu}^+/\text{Mn}^{3+}$  au lieu de  $\text{Cu}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ , ce qui peut être problématique dans l'étude des propriétés magnétiques, où il est nécessaire de connaître précisément les degrés d'oxydation. Si les compositions chimiques le permettent (i.e. en absence d'interférences entre les différents éléments), des mesures de spectroscopie de photoélectrons X pourraient permettre de répondre à cette question. D'autre part, contrairement à l'ion  $\text{Cu}^{2+}$ , l'ion  $\text{Mn}^{2+}$  ne présente pas d'effet Jahn-Teller, et le composé  $\text{Ba}(\text{MgCoNiMnZn})_2\text{V}_2\text{O}_8$  pourrait être un point de comparaison lors de l'étude de l'effet de la distorsion de l'environnement autour du cuivre sur les propriétés structurales et physiques.

## **II.2. Synthèses**

Les synthèses ont été effectuées selon le protocole général présenté au CHAPITRE 2. Pour la synthèse du composé  $\text{Ba}(\text{MgCoNiCuZn})_2\text{V}_2\text{O}_8$ , le  $(\text{MgCoNiCuZn})\text{O}$  a été préalablement synthétisé selon le protocole de la référence [26] (synthèse à partir des oxydes binaires avec un recuit de 12 h à 1000 °C suivi d'une trempe). Le  $\text{Ba}(\text{MgCoNiCuZn})_2\text{V}_2\text{O}_8$  est ensuite obtenu à partir d'un mélange de  $(\text{MgCoNiCuZn})\text{O}$ , de carbonate de baryum  $\text{BaCO}_3$  et d'oxyde de vanadium  $\text{V}_2\text{O}_5$ , et de deux recuits à 750 °C pendant 90 h (avec un broyage intermédiaire).

Pour les compositions à base d'ions  $\text{Mn}^{2+}$ , les précurseurs utilisés lors des synthèses sont directement les oxydes binaires des composés parents et le carbonate de baryum, et ce à l'exception du manganèse pour lequel un mélange stœchiométrique d'oxyde de manganèse (IV)  $\text{MnO}_2$  et de manganèse métal  $\text{Mn}$  a été utilisé. Des recuits à différentes températures (les conditions sont données pour chaque composé dans la partie suivante) ont été réalisés sous flux d'argon afin de conserver le manganèse au degré d'oxydation +II.

Pour le composé  $\text{Ba}(\text{MgNiCuZn}(\text{LiGa}))_2\text{V}_2\text{O}_8$ , la synthèse a été réalisée à partir des oxydes binaires des composés parents, ainsi que des carbonates de baryum et de lithium ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ). Ce dernier étant hygroscopique, un traitement préalable de 12h à 300°C a été effectué en amont de la pesée. Lors de la synthèse, deux recuits de 90 h à 700 °C, ainsi qu'un recuit supplémentaire de 90 h à 750 °C ont été réalisés (avec broyages intermédiaires).

Une stabilisation par l'entropie pouvant être espérée dans ces systèmes, une trempe est réalisée après chaque traitement afin de figer le système dans son état « haute température ».

## **II.3. Résultat des synthèses**

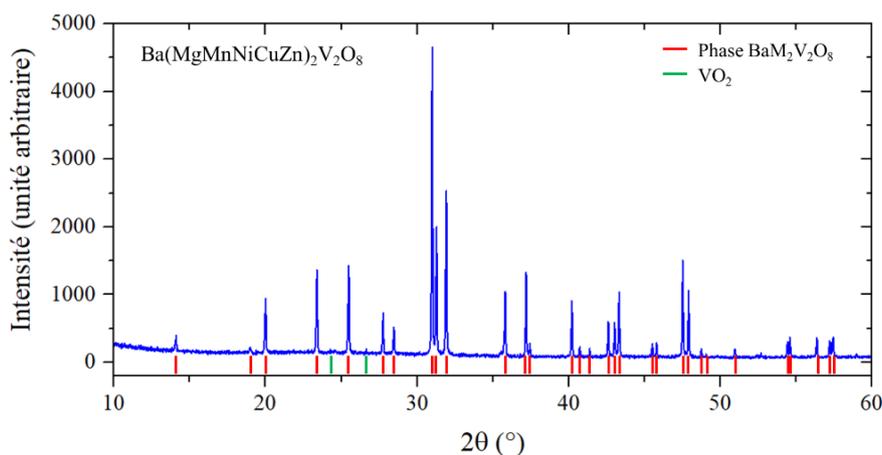
### **II.3.a. Résultats de la synthèse de $\text{Ba}(\text{MgCoNiCuZn})_2\text{V}_2\text{O}_8$**

Le composé  $\text{Ba}(\text{MgCoNiCuZn})_2\text{V}_2\text{O}_8$  a été obtenu sous forme monophasé après deux recuits de 90 h à 750 °C. Le diffractogramme de rayons X obtenu après synthèse est donné dans la partie suivante consacrée à la caractérisation de ce composé. Pour étudier une possible stabilisation par l'entropie, des essais de décompositions ont été réalisés : plusieurs traitements thermiques de 100 h à différentes températures comprises entre 600 et 450 °C (600, 550, 550,

500, 450°C), ainsi que deux essais supplémentaires de 135 h à 400 et 350 °C. Aucune modification n'a été observée lors des mesures de diffraction des rayons X réalisées après chacun de ces traitements thermiques. Plusieurs explications peuvent être proposées : le  $\text{Ba}(\text{MgCoNiCuZn})_2\text{V}_2\text{O}_8$  n'est pas stabilisé par entropie, la température de transition est inférieure à 350 °C et/ou le temps de décomposition (100 ou 135 heures) n'est pas suffisamment long. En effet, la cinétique de la réaction doit être très faible à des températures aussi basses, ce qui peut expliquer qu'aucune évolution n'ait été observée au bout de plusieurs jours.

### II.3.b. Résultats de la synthèse du composé $\text{Ba}(\text{MgMnNiCuZn})_2\text{V}_2\text{O}_8$

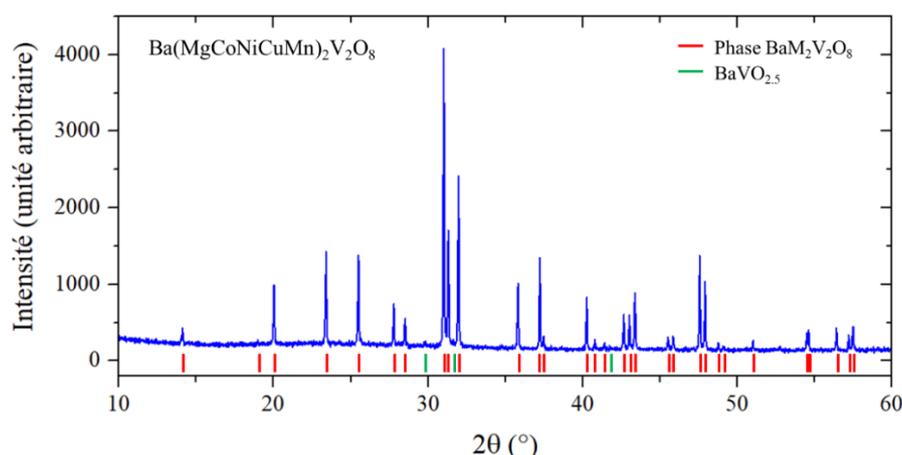
Lors de la synthèse du composé  $\text{Ba}(\text{MgMnNiCuZn})_2\text{V}_2\text{O}_8$ , deux recuits de 72 h à 750 °C (sous flux d'argon), ont été réalisés. Le diffractogramme après synthèse est donné en FIGURE S5.6. L'échantillon ainsi obtenu présente une phase principale isostructurale à  $\text{BaMg}_2\text{V}_2\text{O}_8$ , dont les paramètres de maille sont  $a = 12.508 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.393 \text{ \AA}$ , ainsi que de l'oxyde de vanadium  $\text{VO}_2$  comme phase secondaire, dont la quantité a été estimée (par affinement du diffractogramme de rayons X) à moins de 1%. Aucune amélioration du diffractogramme n'a été observée lorsqu'un recuit supplémentaire est réalisé.



**FIGURE S5.6.** Diffractogramme de rayons X mesuré sur le composé  $\text{Ba}(\text{MgMnNiCuZn})_2\text{V}_2\text{O}_8$  après synthèse (2 recuits de 72 h à 750 °C)

### II.3.c. Résultats de la synthèse du composé $\text{Ba}(\text{MgCoNiCuMn})_2\text{V}_2\text{O}_8$

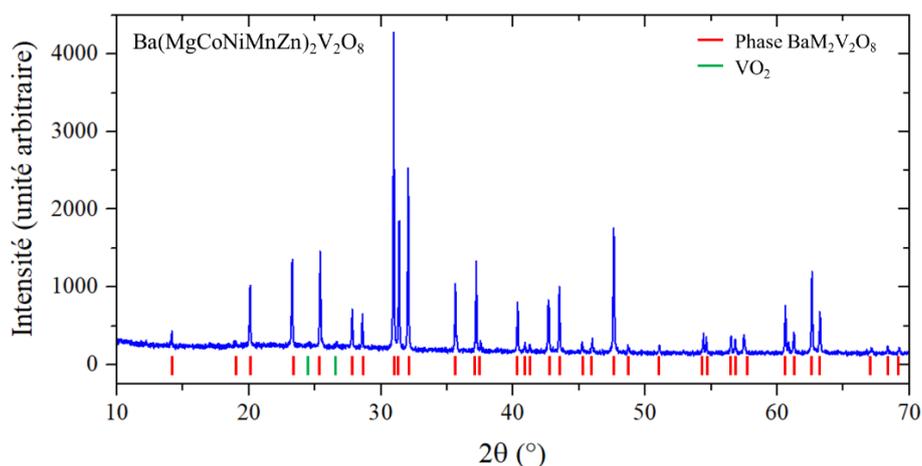
Lors de la synthèse du composé  $\text{Ba}(\text{MgCoNiCuMn})_2\text{V}_2\text{O}_8$ , deux recuits de 72 h à 750 °C (sous flux d'argon), ont été réalisés. Le diffractogramme après synthèse est donné en FIGURE S5.7. L'échantillon ainsi obtenu présente une phase principale isostructurale à  $\text{BaMg}_2\text{V}_2\text{O}_8$  dont les paramètres de maille sont  $a = 12.492 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.394 \text{ \AA}$ , ainsi qu'une phase secondaire (dont la quantité a été estimée à environ 1%) composée de  $\text{BaVO}_{2.5}$ . La présence de cette phase secondaire semble indiquer qu'une partie des ions  $\text{V}^{5+}$  ont été réduits en  $\text{V}^{4+}$  lors de la synthèse. Il pourrait être intéressant de jouer sur la pression partielle en  $\text{O}_2$  dans l'atmosphère utilisée au cours de la synthèse pour permettre à la fois de conserver les ions manganèse au degré d'oxydation +II, sans pour autant réduire les ions vanadium (de +V à +IV).



**FIGURE S5.7.** Diffractogramme de rayons X mesuré sur le composé  $\text{Ba}(\text{MgCoNiCuMn})_2\text{V}_2\text{O}_8$  après synthèse (2 recuits de 72 h à 750 °C)

### II.3.d. Résultats de la synthèse du composé $\text{Ba}(\text{MgCoNiMnZn})_2\text{V}_2\text{O}_8$

Lors de la synthèse du composé  $\text{Ba}(\text{MgCoNiMnZn})_2\text{V}_2\text{O}_8$ , un premier recuit de 90 h à 700 °C a été réalisé, suivi après un broyage intermédiaire, d'un second frittage de 72 h à 800 °C. Le diffractogramme après synthèse est donné en FIGURE S5.8. L'échantillon ainsi obtenu présente une phase principale isostructurale au composé  $\text{BaMg}_2\text{V}_2\text{O}_8$  de paramètres de maille  $a = 12.461 \text{ \AA}$  et  $c = 8.453 \text{ \AA}$ , ainsi qu'une phase secondaire (dont la quantité a été estimée à environ 1%) composée de  $\text{VO}_2$ . Lors de cette synthèse, le second frittage (à une température plus élevée) a permis d'éliminer certaines phases secondaires :  $\text{BaMnO}_3$  et  $\text{MnO}_2$ , et de diminuer considérablement la quantité de  $\text{VO}_2$  dans l'échantillon. Aucune amélioration n'est cependant observée lorsqu'un recuit supplémentaire est réalisé.

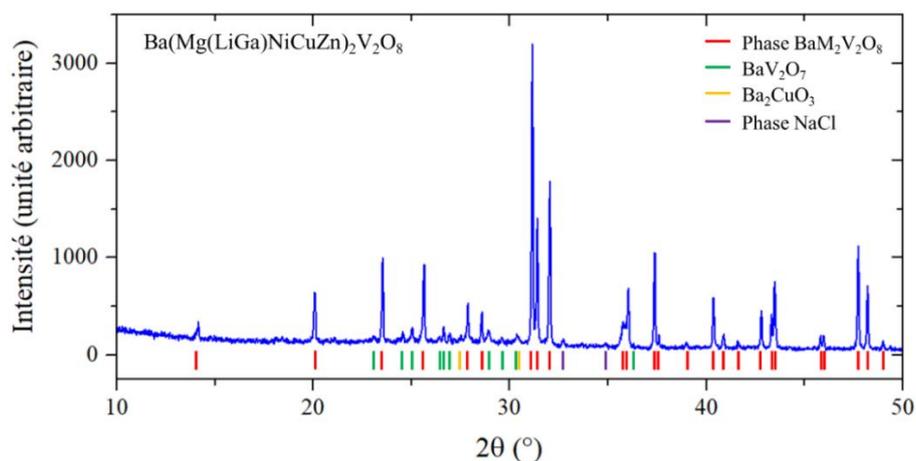


**FIGURE S5.8.** Diffractogramme de rayons X mesuré sur le composé  $\text{Ba}(\text{MgCoNiMnZn})_2\text{V}_2\text{O}_8$  après synthèse (un premier recuit de 90 h à 700 °C et un second de 72 h à 800 °C)

### II.3.e. Résultats de la synthèse du composé $\text{Ba}(\text{Mg}(\text{LiGa})\text{NiCuZn})_2\text{V}_2\text{O}_8$

Lors des essais de synthèse du composé  $\text{Ba}(\text{Mg}(\text{LiGa})\text{NiCuZn})_2\text{V}_2\text{O}_8$ , les deux premiers recuits ont été effectués à 700 °C pendant une durée 90 h, suivi d'un troisième recuit de 90 h à

750 °C. Cependant, ces différents recuits n'ont pas permis d'obtenir un composé monophasé, et les phases secondaires présentes ont été identifiées :  $\text{BaV}_2\text{O}_7$ ,  $\text{BaCuO}_3$  et une phase de structure NaCl. Le diffractogramme obtenu après synthèse est donné en FIGURE S5.9. Étonnamment, aucun des phases secondaires observées ne contient a priori de lithium ou du gallium, suggérant que ces derniers ont été introduits avec succès dans la structure  $\text{BaM}_2\text{V}_2\text{O}_8$ . Cependant, pour cette composition, il serait particulièrement intéressant d'effectuer une caractérisation chimique en microscopie électronique à balayage, afin de déterminer la composition chimique des phases en présence, et confirmer que les ions  $\text{Li}^+$  et  $\text{Ga}^{3+}$  sont bien présents dans la phase principale.



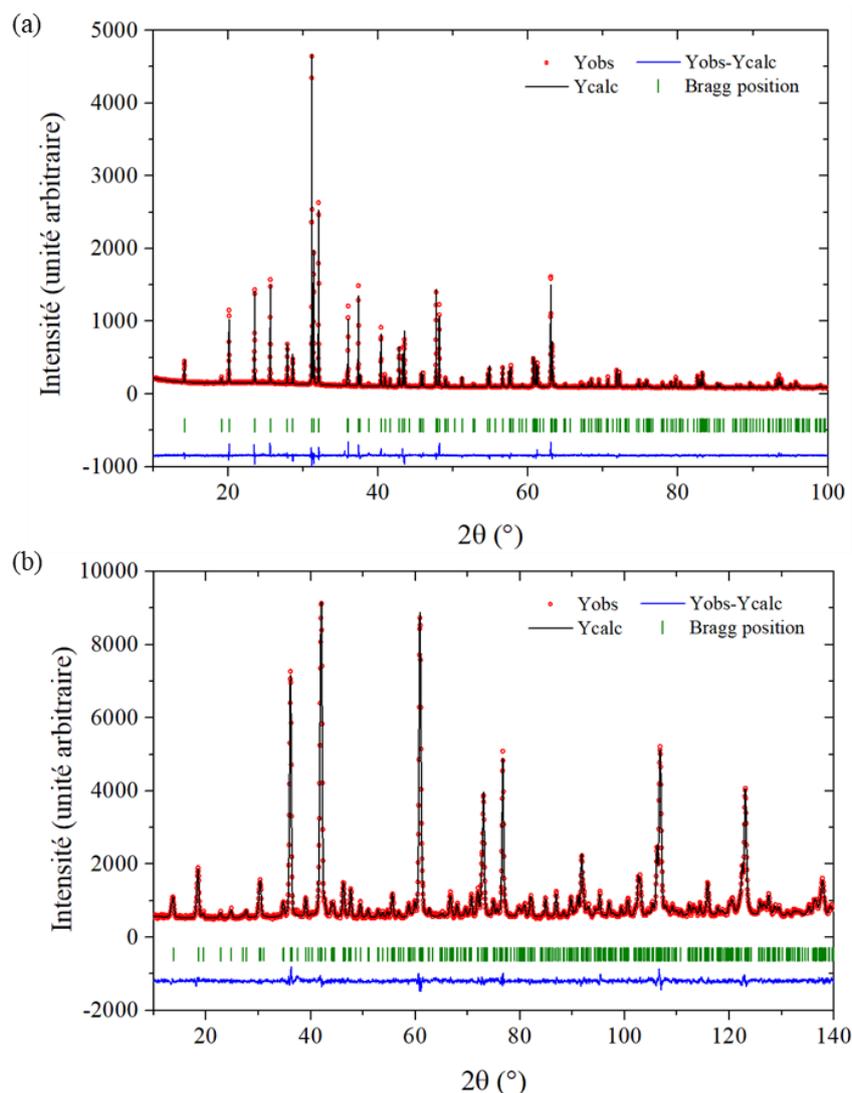
**FIGURE S5.9.** Diffractogramme de rayons X mesuré sur le composé  $\text{Ba}(\text{Mg}(\text{LiGa})\text{NiCuZn})_2\text{V}_2\text{O}_8$  après synthèse (deux recuits de 90 h à 700 °C et un recuit de 90 h à 750 °C).

### III. Étude du composé $\text{Ba}(\text{MgCoNiCuZn})_2\text{V}_2\text{O}_8$

Ce travail constituant une étude préliminaire de cette famille des composés de type  $\text{BaM}_2\text{V}_2\text{O}_8$ , seul le composé  $\text{Ba}(\text{MgCoNiCuZn})_2\text{V}_2\text{O}_8$  a pu être caractérisé (caractérisations structurale par diffraction de rayons X et de neutrons et magnétique). Les résultats obtenus seront présentés dans la suite de cette annexe.

#### III.1. Caractérisation structurale

Les résultats de l'affinement structural réalisé à partir des données de diffraction de rayons X et de neutrons (mesuré sur HRPT (SINQ) avec  $\lambda = 1.49 \text{ \AA}$ ) sont donnés dans la FIGURE S5.10. Cet affinement a permis de confirmer que le composé  $\text{Ba}(\text{MgCoNiCuZn})_2\text{V}_2\text{O}_8$  est isostructural au  $\text{BaMg}_2\text{V}_2\text{O}_8$ , et que ses paramètres de maille sont  $a = 12.466 \text{ \AA}$  et  $c = 8.357 \text{ \AA}$ . Les informations obtenues grâce à cet affinement (paramètres de maille, positions atomiques, facteurs d'agitation thermique isotropes  $B_{\text{iso}}$ ) ainsi que les facteurs de confiance sont regroupés dans la Table S5.3. Comme pour le composé  $(\text{MgMnFeCoZn})\text{V}_2\text{O}_4$  (présenté au CHAPITRE 5), la contribution des atomes de vanadium lors des mesures de diffractions de neutrons est principalement incohérente, la position et le facteur d'agitation thermique du vanadium ont alors été déterminés uniquement à partir des données de diffraction des rayons X.



**FIGURE S5.10.** Affinement structural des diffractogrammes (a) de rayons X et (b) de neutrons (acquisition sur HRPT avec  $\lambda = 1.49 \text{ \AA}$ ) sur poudre pour le composé  $\text{Ba}(\text{MgCoNiCuZn})_2\text{V}_2\text{O}_8$ . Les facteurs de confiance correspondants sont respectivement  $R_P = 19.3$ ,  $R_{WP} = 15.5$  et  $\chi^2 = 4.54$  ;  $R_P = 10.4$ ,  $R_{WP} = 9.89$  et  $\chi^2 = 1.63$

Atome	Position de Wyckoff	x	y	z	$B_{\text{iso}}$	Facteurs de confiance (DRX / Neutrons)		
						$R_P$	$R_{WP}$	$\chi^2$
Ba	8a	0	1/4	3/8	0.542	19.3	15.5	4.54
M	16e	0.169	0.419	1/8	0.698	10.4	9.89	1.63
V	16f	0.077	0	1/4	0.529			
O	32g	0.158	0.074	0.384	0.811	a (Å)	c (Å)	
O'	32g	0.498	0.087	0.348	0.896	12.466	8.357	

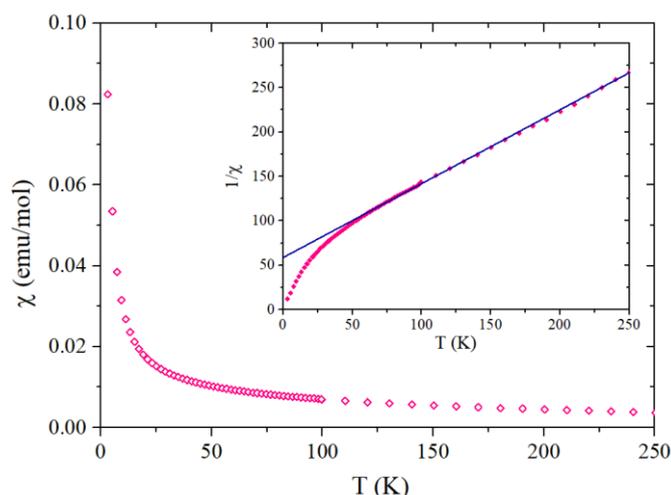
**TABLE S5.3.** Résultats des affinements structuraux du composé  $\text{Ba}(\text{MgCoNiCuZn})_2\text{V}_2\text{O}_8$ .

Lors de l'affinement du diffractogramme de rayons X, nous avons observé que la largeur à mi-hauteur (via les facteurs de Cagliotti U, V et W) des raies de diffraction dépend des indices de

Miller associés. Afin de reproduire cette observation, des paramètres de contraintes (paramètres  $S_{400}$ ,  $S_{004}$ ,  $S_{220}$  et  $S_{202}$ ) ont été ajoutés dans l'affinement, cependant aucune amélioration significative n'a été observée. Ce comportement pourrait être expliqué par l'existence dans l'échantillon de contraintes locales. En effet, la composition étudiée ici contient des ions  $\text{Cu}^{2+}$ , qui sont généralement stabilisés par effet Jahn-Teller dans des environnements distordus (tel que pyramidal ou plan carré). Cependant la diffraction des rayons X et des neutrons ne donne accès qu'à des informations sur la structure moyenne, l'existence de distorsion locale autour de ces ions  $\text{Cu}^{2+}$  (non observable ici) pourrait expliquer les difficultés rencontrées lors de l'affinement du diffractogramme de rayons X. Il serait ainsi intéressant d'utiliser des méthodes d'étude locale de la structure pour étudier ces distorsions, telle que de la diffraction des rayons X raisonnée (au seuil du cuivre), de l'EXAFS ou du XANES, ou encore à des mesures de RPE (résonance paramagnétique électronique).

### III.2. Caractérisation des propriétés magnétiques

La Figure S5.11 montre la courbe d'aimantation en fonction de la température mesurée entre 250 et 3 K, selon un protocole ZFC et pour une valeur du champ magnétique de 500 Oe. Aucune anomalie n'a été observée lors de cette mesure, et le composé présente un comportement paramagnétique dans toute la gamme de température. Bien que la susceptibilité magnétique suive une loi de Curie Weiss à haute température, une légère déviation par rapport à cette loi est observée en dessous de 100 K (insert de la FIGURE S5.11), qui pourrait être expliquée par la mise en place de corrélations magnétiques.



**FIGURE S5.11.** Évolution de la susceptibilité magnétique avec la température mesurée entre 3 et 250 K pour un champ magnétique de 500 Oe pour le composé  $\text{Ba}(\text{MgCoNiCuZn})_2\text{V}_2\text{O}_8$ , avec en insert l'évolution de l'inverse de la susceptibilité avec la température.

Le traitement des données par la loi de Curie Weiss a ainsi été réalisé entre 100 et 250 K. Ce dernier conduit à une température de Curie-Weiss de  $\theta_{\text{CW}} = -72$  K, dont le signe négatif indique la présence d'interactions antiferromagnétiques, et un moment magnétique effectif de  $3.4 \mu_{\text{B}}$  par unité formulaire, ce qui est en bon accord avec la valeur attendue en ne considérant que le moment de spin (c'est-à-dire avec extinction du moment orbital par le champ cristallin) ainsi que des cations dans une configuration haut spin. Le moment magnétique attendu peut alors

être calculé selon l'équation (S5.1), et donne selon les hypothèses mentionnées ci-dessus une valeur de  $3.2 \mu_B$ .

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{2}{5} \mu_{\text{eff}}(\text{Co}^{2+})^2 + \frac{2}{5} \mu_{\text{eff}}(\text{Ni}^{2+})^2 + \frac{2}{5} \mu_{\text{eff}}(\text{Cu}^{2+})^2} \quad (\text{S5.1})$$

Le désordre d'interaction dans ce composé est à l'origine d'une frustration importante, avec une absence de mise en ordre magnétique jusqu'à 3 K, et ce malgré une température de Curie Weiss assez importante (en valeur absolue) d'environ  $-70$  K.

Il semble ainsi que dans ce composé, la faible dimensionnalité du système couplée au désordre chimique empêche le système de s'ordonner.

## IV. Conclusions et perspectives

Au cours de ce travail, quatre nouveaux composés ont été synthétisés avec succès :  $\text{Ba}(\text{MgCoNiCuZn})_2\text{V}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Ba}(\text{MgMnNiCuZn})_2\text{V}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Ba}(\text{MgCoNiCuMn})_2\text{V}_2\text{O}_8$  et  $\text{Ba}(\text{MgCoNiMnZn})_2\text{V}_2\text{O}_8$ . Bien qu'une faible quantité de phase secondaire estimée à environ 1% soit présente dans certaines de ces compositions, ces résultats sont prometteurs et laissent penser qu'avec une optimisation des conditions de synthèse, des composés monophasés pourraient être obtenus.

La seconde partie de ce travail était consacrée à la caractérisation structurale et magnétique du composé  $\text{Ba}(\text{MgCoNiCuZn})_2\text{V}_2\text{O}_8$ . L'affinement structural des données de diffraction de rayons X et de neutrons semblent montrer l'existence de contraintes locales, probablement liées à un effet Jahn-Teller autour des ions  $\text{Cu}^{2+}$ . Cette étude pourrait ainsi être complétée par une caractérisation de l'environnement local autour des ions  $\text{Cu}^{2+}$  (avec des techniques telles que l'EXAFS ou le XANES). De plus, la mesure de susceptibilité magnétique réalisée sur ce composé a montré une absence de mise en ordre magnétique jusqu'à 3 K, malgré la présence d'interactions antiferromagnétiques importantes. Une mesure de diffraction de neutrons à basse température pourrait permettre d'étudier un possible signal de diffusion diffuse, qui pourrait renseigner sur la nature des corrélations mises en place à basse température.

Enfin, il sera intéressant de caractériser les propriétés magnétiques des trois autres compositions obtenues sous forme (quasi-) monophasée, ce qui permettrait d'étudier l'impact du nombre et de la nature des cations magnétiques introduits dans les chaînes de spins sur le comportement magnétique.



# RÉFÉRENCES

- [1] C. M. Rost *et al.*, Entropy-stabilized oxides, *Nat Commun*, **6** (2015), 8485.
- [2] B. Cantor *et al.*, Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys, *Materials Science and Engineering: A* 375–377 (2004), 213–218.
- [3] J.-W. Yeh *et al.*, Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes, *Adv. Eng. Mater.* **6** (2004), 299–303.
- [4] J. S. Gardner *et al.*, Magnetic pyrochlore oxides, *Rev. Mod. Phys.* **82** (2010), 53–107.
- [5] P. Heritier, Superalloys, *Techniques de l'Ingénieur* (2022).
- [6] M. Laurent-Brocq et J.-P. Couzinié, Alliages multi-composants à haute entropie - Concepts, microstructures et propriétés mécaniques, *Techniques de l'Ingénieur* (2017).
- [7] J.-W. Yeh, Recent progress in high-entropy alloys, *Ann. Chim. Sci. Mat.* **31** (2006), 633–648.
- [8] F. Otto *et al.*, Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys, *Acta Materialia* **61** (2013), 2628–2638.
- [9] K.-Y. Tsai *et al.*, Sluggish diffusion in Co–Cr–Fe–Mn–Ni high-entropy alloys, *Acta Materialia* **61** (2013), 4887–4897.
- [10] J. Dąbrowa *et al.*, Interdiffusion in the FCC-structured Al-Co-Cr-Fe-Ni high entropy alloys: Experimental studies and numerical simulations, *Journal of Alloys and Compounds*, **674** (2016), 455–462.
- [11] S. Ranganathan, Alloyed pleasures: Multimetallc cocktails, *Current Science* **85** (2003), 1404–1406.
- [12] B. Gludovatz *et al.*, Exceptional damage-tolerance of a medium-entropy alloy CrCoNi at cryogenic temperatures, *Nat Commun* **7** (2016), 10602.
- [13] Z. Wu *et al.*, Recovery, recrystallization, grain growth and phase stability of a family of FCC-structured multi-component equiatomic solid solution alloys, *Intermetallics* **46** (2014), 131–140.
- [14] T. Jin *et al.*, Mechanochemical-Assisted Synthesis of High-Entropy Metal Nitride via a Soft Urea Strategy, *Adv. Mater.* **30** (2018), 1707512.
- [15] J. Dusza *et al.*, Microstructure of (Hf-Ta-Zr-Nb)C high-entropy carbide at micro and nano/atomic level, *Journal of the European Ceramic Society* **38** (2018), 4303–4307.
- [16] Swalin, *Thermodynamics of solids*, John Willey&Sons, Inc. (1972).
- [17] W. L. Bragg et E. J. Williams, The effect of thermal agitation on atomic arrangement in alloys, *Proc. R. Soc. Lond. A*, vol. 145, no. 855, pp. 699–730, Jul. 1934.
- [18] A. Navrotsky et O. J. Kleppa, The thermodynamics of cation distributions in simple spinels, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **29** (1967), 2701–2714.
- [19] D. Bérardan *et al.*, Colossal dielectric constant in high entropy oxides, *Physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters* **10** (2016), 328–333.
- [20] C. M. Rost, *et al.*, Local structure of the (MgNiCoCuZn)<sub>0.2</sub>O entropy-stabilized oxide: An EXAFS study, *J Am Ceram Soc* **100** (2017), 2732–2738.

- [21] D. Berardan *et al.*, Controlled Jahn-Teller distortion in (MgCoNiCuZn)O-based high entropy oxides, *Journal of Alloys and Compounds* **704** (2017), 693–700.
- [22] M. P. Jimenez-Segura *et al.*, Long-range magnetic ordering in rocksalt-type high-entropy oxides, *Appl. Phys. Lett.* **114** (2019), 122401.
- [23] J. L. Braun *et al.*, Charge-Induced Disorder Controls the Thermal Conductivity of Entropy-Stabilized Oxides, *Adv. Mater.* **30** (2018), 1805004.
- [24] L. Lin *et al.*, Mechanochemical synthesis: route to novel rock-salt-structured high-entropy oxides and oxyfluorides, *J Mater Sci* **55**, (2020), 16879–16889.
- [25] J. Zhang *et al.*, Long-Range Antiferromagnetic Order in a Rocksalt High Entropy Oxide, *Chem. Mater.* **31** (2019), 3705–3711.
- [26] D. Bérardan *et al.*, Room temperature lithium superionic conductivity in high entropy oxides, *J. Mater. Chem. A* **4** (2016), 9536–9541.
- [27] K. Chen *et al.*, A five-component entropy-stabilized fluorite oxide, *Journal of the European Ceramic Society* **38** (2018), 4161–4164.
- [28] L. Spiridigliozzi *et al.*, Entropy-Stabilized Oxides owning Fluorite Structure obtained by Hydrothermal Treatment, *Materials* **13** (2020), 558.
- [29] S. Jiang *et al.*, A new class of high-entropy perovskite oxides, *Scripta Materialia* **142** (2018), 116–120.
- [30] Z. Zhao *et al.*, (La<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.2</sub>Nd<sub>0.2</sub>Sm<sub>0.2</sub>Eu<sub>0.2</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: A novel high-entropy ceramic with low thermal conductivity and sluggish grain growth rate, *Journal of Materials Science & Technology* **35** (2019), 2647–2651.
- [31] J. Dąbrowa *et al.*, Synthesis and microstructure of the (Co,Cr,Fe,Mn,Ni)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> high entropy oxide characterized by spinel structure, *Materials Letters* **216** (2018), 32–36.
- [32] S. M. Lakiza *et al.*, Thermal Barrier Coatings: Current Status, Search, and Analysis, *Powder Metall Met Ceram* **57** (2018), 82–113.
- [33] X. Q. Cao *et al.*, Ceramic materials for thermal barrier coatings, *Journal of the European Ceramic Society* **24** (2004), 1–10.
- [34] G. Nagasubramanian et D. H. Doughty, Electrical characterization of all-solid-state thin film batteries, *Journal of Power Sources* **136** (2004), 395–400.
- [35] P. B. Meisenheimer *et al.*, Giant Enhancement of Exchange Coupling in Entropy-Stabilized Oxide Heterostructures, *Sci Rep* **7** (2017), 13344.
- [36] Z. Zhang *et al.*, Mechanochemical Nonhydrolytic Sol–Gel-Strategy for the Production of Mesoporous Multimetallic Oxides, *Chem. Mater.* **31** (2019), 5529–5536.
- [37] G. Toulouse, *et al.*, Spin glasses and roughening transition, *J. Physique Lett.* **38** (1977), 459–461.
- [38] J. Villain, Two-level systems in a spin-glass model. I. General formalism and two-dimensional model, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **10** (1977), 4793–4803.
- [39] L. Pauling, The Structure and Entropy of Ice and of Other Crystals with Some Randomness of Atomic Arrangement, *J. Am. Chem. Soc.* **57** (1935), 2680–2684.

- [40] G. H. Wannier, Antiferromagnetism. The Triangular Ising Net, *Phys. Rev.* **79** (1950), 357–364.
- [41] R. M. F. Houtappel, Order-disorder in hexagonal lattices, *Physica* **16** (1950), 425–455.
- [42] K. Kano et S. Naya, Antiferromagnetism. The Kagome Ising Net, *Progress of Theoretical Physics* **10** (1953), 158–172.
- [43] I. Syozi, Statistics of Kagomé Lattice, *Progress of Theoretical Physics* **6** (1951), 306–309.
- [44] P. W. Anderson, Ordering and Antiferromagnetism in Ferrites, *Phys. Rev.* **102** (1956), 1008–1013.
- [45] O. Smirnova *et al.*, Synthesis, Crystal Structure, and Magnetic Properties of  $\text{Bi}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}(\text{NO}_3)$  Oxynitrate Comprising  $S = 3/2$  Honeycomb Lattice, *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2009), 8313–8317.
- [46] N. Onishi *et al.*, Magnetic ground state of the frustrated honeycomb lattice antiferromagnet  $\text{Bi}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}(\text{NO}_3)$ , *Phys. Rev. B* **85** (2012), 84412.
- [47] M. Matsuda *et al.*, Frustrated magnetic interactions in an  $S = 3/2$  bilayer honeycomb lattice compound  $\text{Bi}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}(\text{NO}_3)$ , *Phys. Rev. B* **100** (2019), 134430.
- [48] J. D. Bernal et R. H. Fowler, A Theory of Water and Ionic Solution, with Particular Reference to Hydrogen and Hydroxyl Ions, *The Journal of Chemical Physics* **1** (1933), 515–548.
- [49] A. P. Ramirez, Strongly Geometrically Frustrated Magnets, *Annual Review of Materials Science* **24** (1994), 453–480.
- [50] A. F. da Silva *et al.*, Spin glass transition in AuFe, CuMn, AuMn, AgMn and AuCr systems, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **479** (2019), 222–228.
- [51] J. Owen, M. E. Browne, V. Arp, and A. F. Kip, Electron-spin resonance and magnetic-susceptibility measurements on dilute alloys of Mn in Cu, Ag and Mg, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2** (1957), 85–99.
- [52] O. S. Lutes et J. L. Schmit, Magnetic Remanence in Cu(Mn) Alloys, *Phys. Rev.* **125** (1962), 433–439.
- [53] J. S. Gardner *et al.*, Glassy Statics and Dynamics in the Chemically Ordered Pyrochlore Antiferromagnet  $\text{Y}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ , *Phys. Rev. Lett.* **83** (1999), 211–214.
- [54] M. J. P. Gingras *et al.*, Nonlinear susceptibility measurements at the spin-glass transition of the pyrochlore antiferromagnet  $\text{Y}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ , *J. Appl. Phys.* **79** (1996), 6170.
- [55] A. Keren et J. S. Gardner, Frustration Driven Lattice Distortion: An NMR Investigation of  $\text{Y}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ , *Phys. Rev. Lett.* **87** (2001), 177201.
- [56] C. H. Booth *et al.*, Local lattice disorder in the geometrically frustrated spin-glass pyrochlore  $\text{Y}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ , *Phys. Rev. B* **62** (2000), R755–R758.
- [57] J. Rodríguez-Carvajal, Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction, *Physica B: Condensed Matter* **192** (1993), 55–69.
- [58] Quantum Design, Physical Property Measurement System: Vibrating Sample Magnetometer (VSM) Option User’s Manual (2008).

- [59] A. Pacault *et al.*, Magnétométrie. Thermomagnétométrie, *Techniques de l'Ingénieur* (1987).
- [60] C. Gunther, Les SQUID et leurs applications, *Techniques de l'Ingénieur* (2008).
- [61] F. Janicek *et al.*, Applications of superconducting quantum interference devices, *16th International Scientific Conference on Electric Power Engineering (EPE)*, Kouty nad Desnou, Czech Republic: IEEE (2015), 429–432.
- [62] C. Paulsen, DC magnetic measurements, *Servicio de Publicaciones de la Universidad de Zaragoza*, 2001.
- [63] É. de Lacheisserie, *Magnétisme : I - Fondements.*, Collection Grenoble Sciences (2001).
- [64] J. M. Coey, *Magnetism and Magnetic Materials.*, Cambridge University Press (2010).
- [65] M. Sato et Y. Ishii, Simple and approximate expressions of demagnetizing factors of uniformly magnetized rectangular rod and cylinder, *Journal of Applied Physics* **66** (1989), 983–985.
- [66] A. Aharoni, Demagnetizing factors for rectangular ferromagnetic prisms, *Journal of Applied Physics* **83** (1998), 3432–3434.
- [67] V. K. Pecharsky et K. A. Gschneidner, Magnetocaloric effect from indirect measurements: Magnetization and heat capacity, *Journal of Applied Physics* **86** (1999), 565–575.
- [68] Quantum Design, Physical Property Measurement System: Heat Capacity Option User's Manual.
- [69] J. S. Hwang *et al.*, Measurement of heat capacity by fitting the whole temperature response of a heat-pulse calorimeter, *Review of Scientific Instruments* **68** (1997), 94–101.
- [70] E. S. R. Gopal, *Specific Heats at Low Temperatures.* Boston, MA: Springer US (1966).
- [71] C. P. Landee et E. F. Westrum, Thermophysical measurements on transition-metal tungstates III. Heat capacity of antiferromagnetic manganese tungstate, *J. Chem. Thermodynamics* **8** (1976), 663–674.
- [72] M. Bouvier *et al.*, Specific heat in some gadolinium compounds. I. Experimental, *Phys. Rev. B* **43** (1991), 13137–13144.
- [73] H. Schober, Diffusion des neutrons par la matière cristalline ou amorphe non-magnétique, dans *JDN 16 – Diffusion Inélastique des Neutrons pour l'Etude des Excitations dans la Matière Condensée*, Albé, France : EDP Sciences (2010), 159–336.
- [74] J.-P. Cotton, Diffraction et spectrométrie des neutrons, *Techniques de l'Ingénieur* (1996).
- [75] G. L. Squires, *Introduction to the theory of Thermal Neutron Scattering*, 3ème édition. Cambridge University Press (2012).
- [76] P. Fischer *et al.*, High-resolution powder diffractometer HRPT for thermal neutrons at SINQ, *Physica B* **276–278** (2000), 146–147.
- [77] D1B - High intensity two-axis powder diffractometer, *Site internet d'ILL*. <https://www.ill.eu/users/instruments/instruments-list/d1b>
- [78] HRPT: High-Resolution Powder Diffractometer for Thermal Neutrons, *Site internet de SINQ (PSI)*. <https://www.psi.ch/en/sinq/hrpt>
- [79] V. Sears, Neutron scattering lengths and cross section, *Neutron News* **3** (1992), 29–37.

- [80] EIGER: Thermal neutron triple-axis-spectrometer, *Site internet de SINQ (PSI)*. <https://www.psi.ch/fr/sinq/eiger>
- [81] PANTHER - Thermal neutron time-of-flight spectrometer, *Site internet d'ILL*. <https://www.ill.eu/users/instruments/instruments-list/panthe>
- [82] J. Mesot *et al.*, Focus: Projet of a Space and Time Focussing Time-of-flight Spectrometer for Cold Neutrons at the Spallation Source SINQ of the Paul Scherrer Institute, *J. Neutron Research* **3** (1995), 293–310.
- [83] B. Hennion, La diffusion inélastique des neutrons sur monocristal. Le spectromètre 3-axes, dans *JDN 16 – Diffusion Inélastique des Neutrons pour l'Etude des Excitations dans la Matière Condensée*, Albé, France : EDP Sciences (2010), 357–378.
- [84] Casalta, Les spectromètres à temps de vol, *J. Phys. IV France* **10** (2000).
- [85] FOCUS: time-of-flight spectrometer, *Site internet de SINQ (PSI)*. <https://www.psi.ch/fr/sinq/focus>
- [86] R. T. Azuah *et al.*, DAVE: A Comprehensive Software Suite for the Reduction, Visualization, and Analysis of Low Energy Neutron Spectroscopic Data, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **114** (2009), 341.
- [87] L. Duband and P. Camus, Réfrigération aux températures inférieures à 1K, *Techniques de l'Ingénieur* (2015).
- [88] M. A. Subramanian *et al.*, Oxide pyrochlores — A review, *Progress in Solid State Chemistry* **15** (1983), 55–143.
- [89] R.D. Shannon, Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides, *Acta Cryst.* **32A** (1976), 751.
- [90] M. Gasperin, Ditiyanate de lanthane, *Acta Crystallogr B Struct Sci* **31** (1975) 2129–2130.
- [91] H. Fukazawa and Y. Maeno, Magnetic ground state of the pyrochlore oxide  $Y_2Nb_2O_7$ , *Phys. Rev. B* **67** (2003), 054410.
- [92] Y. M. Jana *et al.*, Spin-glass-like magnetic ground state of the geometrically frustrated pyrochlore niobate  $Tb_2Nb_2O_7$ , *Phys. Rev. B* **68** (2003), 174413.
- [93] A. F. Reid *et al.*, High-pressure silicate pyrochlores,  $Sc_2Si_2O_7$  and  $In_2Si_2O_7$ , *Journal of Solid State Chemistry* **20** (1977), 219–226.
- [94] H. R. Hoekstra et F. Gallagher, Synthesis of some pyrochlore-type oxides of platinum(IV) at high pressure, *Inorg. Chem.* **7** (1968), 2553–2557.
- [95] H. R. Hoekstra et S. Siegel, Synthesis of thallium platinate at high pressure, *Inorg. Chem.*, **7** (1968), 141–145.
- [96] A. W. Sleight, New ternary oxides of tetravalent platinum and palladium with the pyrochlore structure, *Materials Research Bulletin* **3** (1968), 699–704.
- [97] O. Knop *et al.*, Pyrochlores. IV. Crystallographic and Mössbauer studies of  $A_2FeSbO_7$  pyrochlores, *Can. J. Chem.*, **46** (1968), 3829–3832.
- [98] J. G. Allpress et H. J. Rossell, Fluorite-Related Phases  $Ln_3MO_7$ ,  $Ln =$  Rare Earth, Y, or Sc,  $M =$  Nb, Sb, or Ta. I. Crystal Chemistry, *Journal of Solid State Chemistry* **27** (1979), 105–1114.

- [99] M.-C. Montmory and F. Bertaut, Étude de quelques composés de terres rares isotopes du pyrochlore, *C.R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **252** (1961), 4171.
- [100] S. Zouari *et al.*, Synthesis and structure of new pyrochlore-type oxides  $\text{Ln}_2\text{ScNbO}_7$  (Ln = Pr, Nd, Eu, Gd, Dy), *Materials Letters* **62** (2008), 3767–3769.
- [101] A. V. Shlyakhtina *et al.*, Synthesis, properties and phase transitions of pyrochlore- and fluorite-like  $\text{Ln}_2\text{RMO}_7$  (Ln = Sm, Ho; R=Lu, Sc; M=Nb, Ta), *Materials Research Bulletin* **49** (2014), 625–632.
- [102] M. A. Subramanian *et al.*, Synthesis and electrical properties of  $\text{Ln}_2(\text{V}_{4/3}\text{W}_{2/3})\text{O}_7$  pyrochlores, *Materials Research Bulletin* **14** (1979), 1457–1561.
- [103] F. Basile *et al.*, Sur de nouveaux composés de structures  $\text{Ln}_2\text{W}_{0.67}\text{Fe}_{1.33}\text{O}_7$ , *Ann. Chim.*, **2** (1977), 283.
- [104] H. Yamamura, Electrical conductivity anomaly around fluorite–pyrochlore phase boundary, *Solid State Ionics* **158** (2003), 359–365.
- [105] M. Vandijk *et al.*, Defect structures and migration mechanisms in oxide pyrochlores, *Solid State Ionics* **17** (1985), 159–167.
- [106] P. Wilde, Defects and diffusion in pyrochlore structured oxides, *Solid State Ionics* **112** (1998), 173–183.
- [107] S. Kramer *et al.*, Conduction in titanate pyrochlores: role of dopants, *Solid State Ionics*, **72** (1994), 59–66.
- [108] S. Kramer, A novel titanate-based oxygen ion conductor:  $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , *Solid State Ionics* **82** (1995), 15–23.
- [109] M. Pirzada, Oxygen migration in  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  pyrochlores, *Solid State Ionics* **140** (2001), 3–4.
- [110] A. J. Burggraaf *et al.*, Structure and conductivity of pyrochlore and fluorite type solid solutions, *Solid State Ionics* **5** (1981), 519–522.
- [111] S. A. McMaster *et al.*, Radionuclide disposal using the pyrochlore supergroup of minerals as a host matrix—A review, *Journal of Hazardous Materials* **360** (2018), 257–269.
- [112] W. J. Weber *et al.*, Self-radiation damage in  $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , *Materials Letters* **3** (1985), 173–180.
- [113] J. Lian *et al.*, The order–disorder transition in ion-irradiated pyrochlore, *Acta Materialia* **51** (2003), 1493–1502.
- [114] M. K. Patel *et al.*, Effect of swift heavy ion irradiation in pyrochlores, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **266** (2008), 2898–2901.
- [115] W. J. Weber and R. C. Ewing, Radiation Effects in Crystalline Oxide Host Phases for the Immobilization of Actinides, *MRS Proc.* **713** (2002), JJ3.1.
- [116] W. Pan, S. R. Phillpot, C. Wan, A. Chernatynskiy, and Z. Qu, Low thermal conductivity oxides, *MRS Bull.* **37** (2012), 917–922.
- [117] G. Witz *et al.*, Phase Evolution in Ytria-Stabilized Zirconia Thermal Barrier Coatings Studied by Rietveld Refinement of X-Ray Powder Diffraction Patterns, *J American Ceramic Society* **90** (2007), 2935–2940.

- [118] J. Wu *et al.*, Low-Thermal-Conductivity Rare-Earth Zirconates for Potential Thermal-Barrier-Coating Applications, *Journal of the American Ceramic Society* **85** (2004) 3031–3035.
- [119] M. Zhao *et al.*, Defect engineering in development of low thermal conductivity materials: A review, *Journal of the European Ceramic Society* **37** (2017), 1–13.
- [120] R. Vassen *et al.*, Zirconates as New Materials for Thermal Barrier Coatings, *Journal of the American Ceramic Society* **83** (2004), 2023–2028.
- [121] D. Schaming *et al.*, Photocatalyse : des matériaux nanostructurés aux réacteurs photocatalytiques, *Techniques de l'ingénieur* (2017).
- [122] S. Murugesan et V. Subramanian, Robust synthesis of bismuth titanate pyrochlore nanorods and their photocatalytic applications, *Chem. Commun.* **34** (2009), 5109.
- [123] J. Hou *et al.*, Bismuth titanate pyrochlore microspheres: Directed synthesis and their visible light photocatalytic activity, *Journal of Solid State Chemistry* **184** (2011), 154–158.
- [124] R. Abe *et al.*, Photocatalytic Water Splitting into H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> over R<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (R = Y, Rare Earth) with Pyrochlore Structure, *Chem. Lett.* **33** (2004), 954–955.
- [125] S. Gupta *et al.*, Mn-modified Bi<sub>2</sub> Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> photocatalysts: bandgap engineered multifunctional photocatalysts for hydrogen generation, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** (2014), 12719–12727.
- [126] F. Li *et al.*, High-entropy pyrochlores with low thermal conductivity for thermal barrier coating materials, *J Adv Ceram* **8** (2019), 576–582.
- [127] Z. Teng *et al.*, Synthesis and structures of high-entropy pyrochlore oxides, *Journal of the European Ceramic Society* **40** (2020), 1639–1643.
- [128] Z. Teng *et al.*, High-Entropy Pyrochlore A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub> with Both Heavy and Light Rare-Earth Elements at the A Site, *Materials* **15** (2021), 129.
- [129] H. Yang *et al.*, Single-phase forming ability of high-entropy ceramics from a size disorder perspective: A case study of (La<sub>0.2</sub>Eu<sub>0.2</sub>Gd<sub>0.2</sub>Y<sub>0.2</sub>Yb<sub>0.2</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, *Ceramics International* **48**, (2021), 6956–6965.
- [130] C. Kinsler-Fedon *et al.*, Synthesis, characterization, and single-crystal growth of a high-entropy rare-earth pyrochlore oxide, *Phys. Rev. Materials* **4** (2020), 104411.
- [131] G. Karthick *et al.*, Phase evolution and mechanical properties of novel nanocrystalline Y<sub>2</sub>(TiZrHfMoV)<sub>2</sub>O<sub>7</sub> high entropy pyrochlore, *Journal of Materials Science & Technology* **82** (2021), 214–226.
- [132] H. Jia *et al.*, Design and synthesis of high-entropy pyrochlore ceramics based on valence combination, *Journal of the European Ceramic Society* **42** (2022), 5973–5983.
- [133] A. J. Wright *et al.*, Size disorder as a descriptor for predicting reduced thermal conductivity in medium- and high-entropy pyrochlore oxides, *Scripta Materialia* **181** (2020), 76–81.
- [134] L. Xu *et al.*, High-entropy Sm<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (B = Ti, Zr, Sn, Hf, Y, Yb, Nb, and Ta) oxides with highly disordered B-site cations for ultralow thermal conductivity, *Journal of Materials Science & Technology* **119** (2022), 182–189.

- [135] K. C. Pitike *et al.*, Computationally Accelerated Discovery of High Entropy Pyrochlore Oxides, *Chem. Mater.* **34** (2022)1459–1472.
- [136] B. Jiang *et al.*, Probing the Local Site Disorder and Distortion in Pyrochlore High-Entropy Oxides, *J. Am. Chem. Soc.* **143** (2020), 4193–4204.
- [137] L. Zhou *et al.*, High-entropy thermal barrier coating of rare-earth zirconate: A case study on  $(\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Gd}_{0.2})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  prepared by atmospheric plasma spraying, *Journal of the European Ceramic Society* **40** (2020), 5731–5739.
- [138] K. Yang *et al.*, Multicomponent pyrochlore solid solutions with uranium incorporation – A new perspective of materials design for nuclear applications, *Journal of the European Ceramic Society* **41** (2021), 2870–2882.
- [139] C. Kinsler-Fedon *et al.*, Effects of  $\text{Au}^{2+}$  irradiation induced damage in a high-entropy pyrochlore oxide single crystal, *Scripta Materialia* **220** (2022), 114916.
- [140] R. Sibille *et al.*, Coulomb spin liquid in anion-disordered pyrochlore  $\text{Tb}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ , *Nat. Commun.* **8** (2017), 892.
- [141] L. T. Denisova *et al.*, Heat Capacity and Thermodynamic Properties of  $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  from 350 to 1000 K, *Inorganic Materials* **56** (2020), 62–65.
- [142] G. M. Martins *et al.*, Polymorphism in  $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  ceramics: Structural, vibrational, and optical features, *Ceramics International* **47** (2021), 15202–15209.
- [143] F. N. Sayed *et al.*,  $\text{Sm}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$  Pyrochlores: Probing Order–Disorder Dynamics and Multifunctionality, *Inorg. Chem.* **50** (2011), 2354–2365.
- [144] R. D. Shannon et A. W. Sleight, Synthesis of new high-pressure pyrochlore phases, *Inorg. Chem.* **7** (1968), 1649–1651.
- [145] A. T. Ashcroft *et al.*, Selective oxidation of methane to synthesis gas using transition metal catalysts, *Nature* **344** (1990), 319–321.
- [146] Z. Zhu *et al.*,  $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ : A promising proton ceramic conductor in hydrogen economy, *Journal of Alloys and Compounds* **659** (2016), 232–239.
- [147] M. Ito *et al.*, Nature of spin freezing transition of geometrically frustrated pyrochlore system  $\text{R}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  (R = rare earth elements and Y), *J. Phys. Chem. Solids* **62** (2001), 337.
- [148] Q. Cui *et al.*, Large reversible magnetocaloric effect in the ferromagnetic pyrochlores  $\text{R}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  (R = Dy, Ho, Yb), *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **490** (2019), 165494.
- [149] J. E. Greedan *et al.*, Frustrated pyrochlore oxides,  $\text{Y}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ho}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ , and  $\text{Yb}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ : Bulk magnetism and magnetic microstructure, *Phys. Rev. B* **54** (1996), 7189–7200.
- [150] M. A. Subramanian *et al.*, Structure, Magnetism and Colossal Magnetoresistance Behavior in  $\text{A}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  Pyrochlores (A = Dy-Lu, Y, Sc, In or Tl), *J. Phys. IV France* **07** (1997), C1-625-C1-628.
- [151] L. T. Denisova *et al.*, High-temperature heat capacity and thermodynamic properties of  $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ , *Inorg Mater* **53** (2017), 93–95.
- [152] L. T. Denisova *et al.*, Synthesis and heat capacity study of stannates  $\text{Dy}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  and  $\text{Ho}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  in the range 370–1000 K, *Russ. J. Inorg. Chem.* **62** (2017), 814–817.

- [153] Z.-C. Xu *et al.*, Experimental observations of ferroelectricity in double pyrochlore  $\text{Dy}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ , *Front. Phys.* **9** (2014), 82–89.
- [154] C. Bansal *et al.*, Structure and magnetic properties of the pyrochlore  $\text{Ho}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ : A possible dipolar spin ice system, *Phys. Rev. B* **66** (2002), 052406.
- [155] L. Brixner *et al.*, Structure and luminescence of  $\text{Gd}_2\text{GeO}_5$  and  $\text{Dy}_2\text{GeO}_5$ , *Journal of Less-Common Metals* **110** (1985), 397–410.
- [156] L. Zhou *et al.*, High-entropy  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ -type oxide ceramics: A potential immobilising matrix for high-level radioactive waste, *Journal of Hazardous Materials* **415** (2021), 125596.
- [157] A. Cheraghi *et al.*, Gaseous Reduction of Manganese Ores: A Review and Theoretical Insight, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* **41** (2020), 198–215.
- [158] M. H. Chambrier et F. Goutenoire, Structural exploration on powder diffraction a nice tool for reexamination of phase diagram, dans *XXXV JEEP – 35th Conference on Phase Equilibria*, Annecy, France: EDP Sciences (2009), 00022.
- [159] M. Allix *et al.*, Synthesis and Structure Determination of the High Temperature Form of  $\text{La}_2\text{WO}_6$ , *Crystal Growth & Design* **11** (2011), 5105–5112.
- [160] N. Osenciat *et al.*, Charge compensation mechanisms in Li-substituted high-entropy oxides and influence on Li superionic conductivity, *J Am Ceram Soc* **102** (2019), 6156–6162.
- [161] M. K. Bahl, ESCA studies of some niobium compounds, *J. Phys. Chem. Solids* **36** (1975), 485–491.
- [162] R. L. Kurtz et V. E. Henrich, Comparison of Ti 2p Core-Level Peaks from  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , and Ti Metal, by XPS, *Surface Science Spectra* **5** (1998), 179–181.
- [163] J. A. Kilner, Fast oxygen transport in acceptor doped oxides, *Solid State Ionics* **129** (2000), 13–23.
- [164] S. T. Bramwell et M. J.-P. Gingras, Spin Ice State in Frustrated Magnetic Pyrochlore Materials, *Science* **294** (2001), 1495–1501.
- [165] B. C. den Hertog et M. J. P. Gingras, Dipolar Interactions and Origin of Spin Ice in Ising Pyrochlore Magnets, *Phys. Rev. Lett.* **84** (2000), 3430–3433.
- [166] D. J. Flood, Magnetization and magnetic entropy of  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , *Journal of Applied Physics* **45** (1974), 4041–4044.
- [167] Y. M. Jana *et al.*, Estimation of single ion anisotropy in pyrochlore  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , a geometrically frustrated system, using crystal field theory, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **248** (2002), 7–18.
- [168] S. T. Bramwell *et al.*, Bulk magnetization of the heavy rare earth titanate pyrochlores - a series of model frustrated magnets, *J. Phys.: Condens. Matter* **12** (2000), 483–495.
- [169] M. J. Harris *et al.*, Geometrical Frustration in the Ferromagnetic Pyrochlore  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , *Physical Review Letters* **79** (1997), 4.
- [170] H. W. J. Blöte *et al.*, Heat-capacity measurements on rare-earth double oxides  $\text{R}_2\text{M}_2\text{O}_7$ , *Physica* **43** (1969), 549–568.
- [171] A. P. Ramirez *et al.*, Zero-point entropy in “spin ice”, *Nature* **399** (1999), 333–335.

- [172] S. T. Bramwell *et al.*, Spin Correlations in  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ : A Dipolar Spin Ice System, *Phys. Rev. Lett.* **87** (2001), 047205.
- [173] T. Fennell *et al.*, Magnetic Coulomb Phase in the Spin Ice  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , *Science* **326** (2009), 415–417.
- [174] A. M. Hallas *et al.*, Statics and dynamics of the highly correlated spin ice  $\text{Ho}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ , *Phys. Rev. B* **86** (2012), 134431.
- [175] T. Fennell *et al.*, Neutron Scattering Investigation of the Spin Ice State in  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , *Phys. Rev. B* **70** (2004), 134408.
- [176] R. G. Melko *et al.*, Long-Range Order at Low Temperatures in Dipolar Spin Ice, *Phys. Rev. Lett.* **87** (2001), 067203.
- [177] K. Matsuhira *et al.*, Low-Temperature Magnetic Properties of Pyrochlore Stannates, *J. Phys. Soc. Jpn.* **71** (2002), 1576–1582.
- [178] H. D. Zhou *et al.*, Chemical Pressure Effects on Pyrochlore Spin Ice, *Phys. Rev. Lett.* **108** (2012), 207206.
- [179] C. D. Mauws, Frustrated Magnetism in Charge Disordered  $\text{Ln}_2\text{ScNbO}_7$  Pyrochlores, Thèse de Doctorat, Université de Manitoba (2021).
- [180] X. Ke *et al.*, Spin-ice behavior in  $\text{Dy}_2\text{Sn}_{2-x}\text{Sb}_x\text{O}_{7+x/2}$  and  $\text{Dy}_2\text{NbScO}_7$ , *Phys. Rev. B* **76** (2007), 214413.
- [181] J. S. Gardner *et al.*, Neutron scattering studies of the cooperative paramagnet pyrochlore  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , *Phys. Rev. B* **64** (2001), 224416.
- [182] A. J. Princep *et al.*, Crystal field states of  $\text{Tb}^{3+}$  in the pyrochlore spin liquid  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  from neutron spectroscopy, *Phys. Rev. B* **91** (2015), 224430.
- [183] M. J. P. Gingras *et al.*, Thermodynamic and single-ion properties of  $\text{Tb}^{3+}$  within the collective paramagnetic-spin liquid state of the frustrated pyrochlore antiferromagnet  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , *Phys. Rev. B* **62** (2000), 6496–6511.
- [184] H. Cao *et al.*, Ising versus XY Anisotropy in Frustrated  $\text{R}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  Compounds as “Seen” by Polarized Neutrons, *Phys. Rev. Lett.* **103** (2009), 056402.
- [185] J. S. Gardner *et al.*, Cooperative Paramagnetism in the Geometrically Frustrated Pyrochlore Antiferromagnet  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , *Phys. Rev. Lett.* **82** (1999) 1012–1015.
- [186] Y.-J. Kao *et al.*, Understanding paramagnetic spin correlations in the spin-liquid pyrochlore  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , *Phys. Rev. B* **68** (2003), 172407.
- [187] I. Mirebeau *et al.*, Magnetic excitations in  $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  and  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  as measured by inelastic neutron scattering, *Phys. Rev. B* **76** (2007), 184436.
- [188] Y. Chapuis *et al.*, Evidence from thermodynamic measurements for a singlet crystal-field ground state in pyrochlore  $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  and  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , *Phys. Rev. B* **82** (2010), 100402.
- [189] S. Petit *et al.*, Spin dynamics in the ordered spin ice  $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ , *Phys. Rev. B* **85** (2012), 054428.
- [190] O. Ofer *et al.*, Lack of static lattice distortion in  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , *J. Phys.: Condens. Matter* **19** (2007), 145270.

- [191] J. P. C. Ruff *et al.*, Structural Fluctuations in the Spin-Liquid State of  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , *Phys. Rev. Lett.* **99** (2007), 237202.
- [192] S. Guitteny *et al.*, Anisotropic Propagating Excitations and Quadrupolar Effects in  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , *Phys. Rev. Lett.* **111** (2013), 087201.
- [193] T. Fennell *et al.*, Magnetoelastic Excitations in the Pyrochlore Spin Liquid  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , *Phys. Rev. Lett.* **112** (2014), 017203.
- [194] T. Taniguchi *et al.*, Long-range order and spin-liquid states of polycrystalline  $\text{Tb}_{2+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{7+y}$ , *Phys. Rev. B* **87** (2013), 060408.
- [195] S. Guitteny *et al.*, Mesoscopic correlations in  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  spin liquid, *Phys. Rev. B* **92** (2015), 144412.
- [196] I. Mirebeau *et al.*, Pressure and Field Induced Magnetic Order in the Spin Liquid  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  as Studied by Single Crystal Neutron Diffraction, *Phys. Rev. Lett.* **93** (2004), 187204.
- [197] I. Mirebeau et I. N. Goncharenko,  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ : a “spin liquid” single crystal studied under high pressure and high magnetic field, *J. Phys.: Condens. Matter* **17** (2005), S771–S782.
- [198] I. Mirebeau *et al.*, Ordered Spin Ice State and Magnetic Fluctuations in  $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ , *Phys. Rev. Lett.* **94** (2005), 246402.
- [199] Y. Alexanian, Couplages entre degrés de liberté dans les pyrochlores magnétiques, Thèse de Doctorat, Université Grenoble-Alpes (2021).
- [200] J. Xu *et al.*, Magnetic structure and crystal-field states of the pyrochlore antiferromagnet  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , *Phys. Rev. B* **92** (2015), 224430.
- [201] E. Lhotel *et al.*, Fluctuations and All-In–All-Out Ordering in Dipole-Octupole  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , *Phys. Rev. Lett.* **115** (2015), 197202.
- [202] Y.-P. Huang *et al.*, Quantum Spin Ices and Topological Phases from Dipolar-Octupolar Doublets on the Pyrochlore Lattice, *Phys. Rev. Lett.* **112** (2014), 167203.
- [203] S. Petit *et al.*, Observation of magnetic fragmentation in spin ice, *Nature Phys* **12** (2016), 746–750.
- [204] M. E. Brooks-Bartlett, *et al.*, Magnetic-Moment Fragmentation and Monopole Crystallization, *Phys. Rev. X* **4** (2014), 011007.
- [205] O. Benton, Quantum origins of moment fragmentation in  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , *Phys. Rev. B* **94** (2016), 104430.
- [206] A. Bertin *et al.*,  $\text{Nd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ : An all-in–all-out pyrochlore magnet with no divergence-free field and anomalously slow paramagnetic spin dynamics, *Phys. Rev. B* **92** (2015), 144423.
- [207] V. K. Anand *et al.*, Observation of long-range magnetic ordering in pyrohafnate  $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ : A neutron diffraction study, *Phys. Rev. B* **92** (2015), 184418.
- [208] M. Léger *et al.*, Spin Dynamics and Unconventional Coulomb Phase in  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , *Phys. Rev. Lett.* **126** (2021), 247201.
- [209] C. Mauws *et al.*, Magnetic Ordering in the Ising Antiferromagnetic Pyrochlore  $\text{Nd}_2\text{ScNbO}_7$ , *J. Phys.: Condens. Matter* **33** (2021), 245802

- [210] A. Scheie *et al.*, Beyond magnons in Nd<sub>2</sub>ScNbO<sub>7</sub>: An Ising pyrochlore antiferromagnet with all in all out order and random fields, *Phys. Rev. B* **104** (2021), 134418.
- [211] S. J. Gomez *et al.*, Absence of moment fragmentation in the mixed B -site pyrochlore Nd<sub>2</sub>GaSbO<sub>7</sub>, *Phys. Rev. B* **103** (2021), 214419.
- [212] M. Shirai *et al.*, Doping-induced quantum crossover in Er<sub>2</sub>Ti<sub>2-x</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>7</sub>, *Phys. Rev. B* **96** (2017), 180411.
- [213] E. J. Harvey *et al.*, Solid solubilities of (La Nd)<sub>2</sub>(Zr,Ti)<sub>2</sub>O<sub>7</sub> phases deduced by neutron diffraction, *Journal of Solid State Chemistry* **178** (2005), 800–810.
- [214] M. L. Dahlberg *et al.*, Low-temperature dynamic freezing and the fragility of ordering in Tb<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, *Phys. Rev. B* **83** (2011), 140410.
- [215] M. Leger, Fragmentation quantique dans les systèmes magnétiques frustrés, Thèse de Doctorat, Université Grenoble-Alpes (2021).
- [216] M. M. Ruminy, Magnetoelastic effects in rare earth Titanate Pyrochlores, Thèse de Doctorat, ETH Zurich, (2016).
- [217] J. Snyder *et al.*, Low-temperature spin freezing in the Dy<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> spin ice, *Phys. Rev. B* **69** (2004), 064414.
- [218] J. G. A. Ramon *et al.*, Absence of spin-ice state in the disordered fluorite Dy<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, *Phys. Rev. B* **99** (2019), 214442.
- [219] J. A. Mydosh, *Spin Glasses: An Experimental Introduction*. London: Taylor & Francis Group, CRC Press (1993).
- [220] K. Matsuhira *et al.*, Spin Dynamics at Very Low Temperature in Spin Ice Dy<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, *J. Phys. Soc. Jpn.* **80** (2011), 123711.
- [221] J. Zhang *et al.*, Neutron spectroscopic study of crystal field excitations in Tb<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and Tb<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, *Phys. Rev. B* **89** (2014), 134410.
- [222] B. D. Gaulin *et al.*, Quenched crystal-field disorder and magnetic liquid ground states in Tb<sub>2</sub>Sn<sub>2-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>7</sub>, *Phys. Rev. B* **91** (2015), 245141.
- [223] C. A. Catanese *et al.*, Magnetic and Thermal Properties of Tb(OH)<sub>3</sub>, *Phys. Rev. B* **8** (1973), 4223–4246.
- [224] N. Hamaguchi *et al.*, Low-temperature phases of the pyrochlore compound Tb<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, *Phys. Rev. B* **69** (2004), 132413.
- [225] Y. Chapuis, Frustration géométrique, transitions de phase et ordre dynamique, Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier (2009)
- [226] S. Quezel *et al.*, Structure magnétique et théorie des représentations dans les oxydes cubiques des terres rares, *Colloque sur les éléments de terre rare* (1969), 293–311.
- [227] R. W. Hill, The specific heats of Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> between 0.5 and 22K, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **19** (1986), 673–682.
- [228] S.-H. Lee *et al.*, Local Spin Resonance and Spin-Peierls-like Phase Transition in a Geometrically Frustrated Antiferromagnet, *Phys. Rev. Lett.* **84** (2000), 3718–3721.
- [229] B. Canals et D. Garanin, Spin Liquid Phase in the Pyrochlore Antiferromagnet, *Can. J. Phys.* **79** (2001), 1323–1331.

- [230] R. Moessner et J. T. Chalker, Properties of a Classical Spin Liquid: The Heisenberg Pyrochlore Antiferromagnet, *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998), 2929–2932.
- [231] S.-H. Lee *et al.*, Emergent excitations in a geometrically frustrated magnet, *Nature* **418** (2002), 856–858.
- [232] S.-H. Lee *et al.*, Crystal distortions in geometrically frustrated  $\text{ACr}_2\text{O}_4$  ( $A = \text{Zn}, \text{Cd}$ ), *J. Phys.: Condens. Matter* **19** (2007), 145259.
- [233] S. Ji *et al.*, Spin-Lattice Order in Frustrated  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ , *Phys. Rev. Lett.* **103** (2009), 037201.
- [234] S.-H. Lee *et al.*, Orbital and Spin Chains in  $\text{ZnV}_2\text{O}_4$ , *Phys. Rev. Lett.* **93** (2004), 156407.
- [235] M. Reehuis, *et al.*, Crystallographic and magnetic structure of  $\text{ZnV}_2\text{O}_4$ , *The European Physical Journal B - Condensed Matter* **35** (2003), 311–316.
- [236] H. Mamiya *et al.*, Structural and magnetic studies on vanadium spinel  $\text{MgV}_2\text{O}_4$ , *Journal of Applied Physics* **81** (1997), 5289–5291.
- [237] N. Nishiguchi et M. Onoda, A pseudotetramer in the geometrically frustrated spinel system  $\text{CdV}_2\text{O}_4$ , *J. Phys.: Condens. Matter* **14** (2002), L551–L557.
- [238] H. Tsunetsugu et Y. Motome, Magnetic transition and orbital degrees of freedom in vanadium spinels, *Phys. Rev. B* **68** (2003), 060405.
- [239] Y. Motome et H. Tsunetsugu, Orbital and magnetic transitions in geometrically frustrated vanadium spinels: Monte Carlo study of an effective spin-orbital-lattice coupled model, *Phys. Rev. B* **70** (2004), 184427.
- [240] O. Tchernyshyov, Structural, Orbital, and Magnetic Order in Vanadium Spinel, *Phys. Rev. Lett.* **93** (2004), 157206.
- [241] K. I. Kugel et D. I. Khomskii, The Jahn-Teller effect and magnetism: transition metal compounds, *Soviet Physics Uspekhi* **25** (1982), 231.
- [242] C. Lacroix *et al.*, *Introduction to Frustrated Magnetism*, Springer Series in Solid-State Sciences, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg (2011).
- [243] D. G. Wickham et J. B. Goodenough, Suggestion Concerning Magnetic Interactions in Spinel, *Phys. Rev.* **115** (1959), 1156–1158.
- [244] R. Plumier et M. Sougi, Observation of a first order transition in the ferrimagnetic spinel  $\text{NnV}_2\text{O}_4$ , *Phys. Rev. B* **101** (2020), 224402.
- [245] K. Adachi *et al.*, Magnetic-Field Switching of Crystal Structure in an Orbital-Spin-Coupled System:  $\text{MnV}_2\text{O}_4$ , *Phys. Rev. Lett.* **95** (2005), 197202.
- [246] H. D. Zhou *et al.*, Spin ordering and orbital ordering transitions in  $\text{MnV}_2\text{O}_4$ , *Phys. Rev. B* **76** (2007), 174403.
- [247] T. Suzuki *et al.*, Orbital Ordering and Magnetic Field Effect in  $\text{MnV}_2\text{O}_4$ , *Phys. Rev. Lett.*, **98** (2007), 127203.
- [248] V. O. Garlea *et al.*, Magnetic and Orbital Ordering in the Spinel  $\text{MnV}_2\text{O}_4$ , *Phys. Rev. Lett.* **100** (2008), 066404.
- [249] K. Matsuura *et al.*, Spin-Orbital Correlated Dynamics in the Spinel-Type Vanadium Oxide  $\text{MnV}_2\text{O}_4$ , *Phys. Rev. Lett.* **119** (2017), 017201.

- [250] Y. Nii *et al.*, Orbital structures in spinel vanadates  $AV_2O_4$  ( $A = Fe, Mn$ ), *Phys. Rev. B*, **86** (2012), 125142.
- [251] T. Katsufuji *et al.*, Structural and Magnetic Properties of Spinel  $FeV_2O_4$  with Two Ions Having Orbital Degrees of Freedom, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** (2008), 053708.
- [252] G. J. MacDougall *et al.*, Magnetic order and ice rules in the multiferroic spinel  $FeV_2O_4$ , *Phys. Rev. B* **86** (2012), 060414.
- [253] B. Musicó *et al.*, Tunable magnetic ordering through cation selection in entropic spinel oxides, *Phys. Rev. Materials* **3** (2019), 104416.
- [254] A. Radoń *et al.*, Dielectric and electromagnetic interference shielding properties of high entropy  $(Zn, Fe, Ni, Mg, Cd)Fe_2O_4$  ferrite, *Sci Rep* **9** (2019), 20078.
- [255] S. Marik *et al.*, Enhanced magnetic frustration in a new high entropy diamond lattice spinel oxide, *Scripta Materialia* **186** (2020), 366–369.
- [256] H. Mamiya et M. Onoda, Electronic states of vanadium spinels  $MgV_2O_4$  and  $ZnV_2O_4$ , *Solid State Communications* **95** (1995), 217–221.
- [257] D. B. Rogers *et al.*, The preparation and properties of some vanadium spinels, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **24** (1963), 347–360.
- [258] P. D. Griffith, Oxides and mixed oxides of vanadium, niobium and tantalum, Thèse de Doctorat, Imperial College, London (1952).
- [259] M. Wakihara *et al.*, Preparation and magnetic properties of the  $FeV_2O_4/Fe_3O_4$  system, *Journal of Solid State Chemistry* **3** (1971), 478–483.
- [260] E. Riedel et H. Anik, Verteilung und Valenz der Kationen in Spinellsystemen mit Eisen und Vanadium, IV Röntgenographische und Mößbauer-spektroskopische Untersuchung des Spinellsystems  $FeV_2O_4-ZnV_2O_4$ , *Zeitschrift für Naturforschung B* **38** (1983), 1630–1634.
- [261] M. P. Gupta et H. B. Mathur, The cation distribution in the ferrite  $FeV_2O_4$ : Mossbauer and X-ray diffraction studies, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **8** (1975), 370–376.
- [262] S. Kawaguchi *et al.*, Anomalous magnetization behaviour in a single crystal of vanadium spinel  $FeV_2O_4$ , *J. Phys.: Condens. Matter* **25** (2013), 416005.
- [263] V. Hardy *et al.*, Phase diagram of the spinel oxide  $MnV_2O_4$ , *Phys. Rev. B* **78** (2008), 024406.
- [264] S. Kawaguchi *et al.*, Ferro-to-antiferro orbital variation in vanadium spinel  $Fe_{1-x}Mn_xV_2O_4$ , *J. Phys.: Condens. Matter* **26** (2014), 346001.
- [265] S. Kawaguchi *et al.*, Iron Excess Effect in Structural and Magnetic Properties of Vanadium Spinel  $FeV_2O_4$ , *J. Phys. Soc. Jpn.* **83** (2014), 074601.
- [266] H. Ishibashi et Y. Kitadai, Structural and Magnetic Properties in Spinel Type  $Fe_{(1-x)}Zn_xV_2O_4$ , *J. Phys.: Conf. Ser.* **391** (2012), 012092.
- [267] P. D. Dernier et M. Marezio, Crystal Structure of the Low-Temperature Antiferromagnetic Phase of  $V_2O_3$ , *Phys. Rev. B* **2** (1970), 3771–3776.
- [268] S. Kawaguchi *et al.*, Structural and Magnetic Properties in Spinel Oxide  $Fe_{1-x}Mn_xV_2O_4$ , dans *Proceedings of the 12th Asia Pacific Physics Conference (APPC12)*, Makuhari, Japan, Journal of the Physical Society of Japan (2014).

- [269] J.-S. Kang *et al.*, Valence states and spin structure of spinel  $\text{FeV}_2\text{O}_4$  with different orbital degrees of freedom, *Phys. Rev. B* **85** (2012), 165136.
- [270] O. Pieper *et al.*, Magnetic structure and interactions in the quasi-one-dimensional antiferromagnet  $\text{CaV}_2\text{O}_4$ , *Phys. Rev. B* **79** (2009), 180409.
- [271] I. A. Kibalin *et al.*, Competing interactions in dysprosium garnets and generalized magnetic phase diagram of  $S = 1/2$  spins on a hyperkagome network, *Phys. Rev. Research* **2** (2020), 033509.
- [272] P. Mukherjee, *et al.*, Sensitivity of magnetic properties to chemical pressure in lanthanide garnets  $\text{Ln}_3\text{A}_2\text{X}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{Ln} = \text{Gd, Tb, Dy, Ho}$ ,  $\text{A} = \text{Ga, Sc, In, Te}$ ,  $\text{X} = \text{Ga, Al, Li}$ , *J. Phys.: Condens. Matter* **29** (2017), 405808.
- [273] C. Mayer *et al.*, Matériaux magnéto-caloriques, *Techniques de l'Ingénieur* (2017).
- [274] O. Tegus *et al.*, Transition-metal-based magnetic refrigerants for room-temperature applications, *Nature* **415** (2002), 150–152.
- [275] W. F. Giauque et D. P. MacDougall, Attainment of Temperatures Below 1 K Absolute by Demagnetization of  $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , *Phys. Rev.* **43** (1933), 768–768.
- [276] P. Wikus *et al.*, Magnetocaloric materials and the optimization of cooling power density, *Cryogenics* **62** (2014), 150–162.
- [277] M. E. Zhitomirsky, Enhanced magnetocaloric effect in frustrated magnets, *Phys. Rev. B*, **67** (2003), 104421.
- [278] Y. Hakuraku et H. Ogata, A rotary magnetic refrigerator for superfluid helium production, *Journal of Applied Physics* **60** (1986), 3266–3268.
- [279] J. A. Barclay et W. A. Steyert, Materials for magnetic refrigeration between 2 K and 20 K, *Cryogenics* **22** (1982), 73–80.
- [280] B. Daudin *et al.*, Thermodynamic properties of the gadolinium gallium garnet,  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  between 0.05 and 25 K, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **27** (1982), 315–322.
- [281] S. Hov *et al.*, Magnetic phase diagram of gadolinium gallium garnet, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **15–18** (1980), 455–456.
- [282] Y. Hakuraku, Thermal conductivity of the gadolinium gallium garnet,  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ , between 1.4 K and 20 K, *Jpn. J. Appl. Phys.* **22** (1983), 1465.
- [283] C. P. Reshmi *et al.*, Magnetic and magnetocaloric properties of  $\text{Gd}_{3-x}\text{Tb}_x\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  ( $x = 0, 1, 2, 3$ ) garnets, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **324** (2012), 1962–1966.
- [284] T. Numazawa, Magneto caloric effect in  $(\text{Dy}_x\text{Gd}_{1-x})_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  for adiabatic demagnetization refrigeration, *Physica B: Condensed Matter* **329–333** (2003), 1656–1657.
- [285] A. C. Sackville Hamilton *et al.*, Enhancement of the magnetocaloric effect driven by changes in the crystal structure of Al-doped GGG,  $\text{Gd}_3\text{Ga}_{5-x}\text{Al}_x\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 5$ ), *J. Phys.: Condens. Matter* **26** (2014), 116001.
- [286] P. Mukherjee et S. E. Dutton, Enhanced Magnetocaloric Effect from Cr Substitution in Ising Lanthanide Gallium Garnets  $\text{Ln}_3\text{CrGa}_4\text{O}_{12}$  ( $\text{Ln} = \text{Tb, Dy, Ho}$ ), *Adv. Funct. Mater.* **27**, 1701950.

- [287] N. K. Chogondahalli Muniraju *et al.*, Magnetocaloric Effect in a Frustrated Gd-Garnet with No Long-Range Magnetic Order, *Inorg. Chem.* **59** (2020), 15144–15153.
- [288] J. M. Hastings *et al.*, Antiferromagnetic Structure of Dysprosium Aluminium Garnet, *Phys. Rev.* **138** (1965), A176–A177.
- [289] J. C. Norvell *et al.*, Magnetic Neutron Scattering in Dysprosium Aluminium Garnet. I. Long-Range Order, *Phys. Rev.* **186** (1969), 557–566.
- [290] P. Grünberg *et al.*, Crystal Field in Dysprosium Garnets, *Phys. Rev.* **184** (1969), 285–293.
- [291] J. Filippi et L. de Magnisme, Specific heat of Dysprosium Gallium Garnet between 37 mK and 2 K, *Solid State Communications* **23** (1977), 613–616.
- [292] J. Dąbrowa *et al.*, Structure and transport properties of the novel  $(\text{Dy,Er,Gd,Ho,Y})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  and  $(\text{Dy,Gd,Ho,Sm,Y})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  high entropy garnets, *Journal of the European Ceramic Society* **41** (2021), 3844–3849.
- [293] H. Chen *et al.*, High entropy  $(\text{Y}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{Lu}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Er}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ : A novel high temperature stable thermal barrier material, *Journal of Materials Science & Technology* **48** (2020), 57–62.
- [294] H. Liu *et al.*, Dielectric properties of  $(\text{Y}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Dy}_{0.2}\text{Lu}_{0.2})_3(\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x})_5\text{O}_{12}$  high-entropy garnet ceramics, *Ceramics International* **49** (2023), 7208–7213.
- [295] S. Geller, Crystal chemistry of the garnets, *Zeitschrift fur Kristallographie* **125** (1967), 1–47.
- [296] A. J. Wright *et al.*, From high-entropy ceramics to compositionally-complex ceramics: A case study of fluorite oxides, *Journal of the European Ceramic Society* **40** (2020), 2120–2129.
- [297] Z. Teng *et al.*, Preparation and phase evolution of high-entropy oxides  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  with multiple elements at A and B sites, *Journal of the European Ceramic Society* **41** (2021) 3614–3620.
- [298] K. Zhang *et al.*, Preparation of  $(\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Yb}_{0.2})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  high-entropy transparent ceramic using combustion synthesized nanopowder, *Journal of Alloys and Compounds* **817** (2020), 153328.
- [299] D. Liu *et al.*, A novel high-entropy  $(\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Tb}_{0.2}\text{Dy}_{0.2}\text{Lu}_{0.2})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  ceramic aerogel with ultralow thermal conductivity, *Ceramics International* **47** (2021), 29960–29968.
- [300] H.-R. Mao *et al.*, Ultrafast densification of high-entropy oxide  $(\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Gd}_{0.2})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  by reactive flash sintering, *Journal of the European Ceramic Society* **41** (2021), 2855–2860.
- [301] H. Yang *et al.*, Single-phase forming ability of high-entropy ceramics from a size disorder perspective: A case study of  $(\text{La}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{Yb}_{0.2})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , *Ceramics International* **48** (2022), 6956–6965.
- [302] X. Ping *et al.*, Thermophysical and electrical properties of rare-earth-cerate high-entropy ceramics, *J Am Ceram Soc.*, (2022).
- [303] Zeng J. *et al.*, Preparation of  $(\text{LaNdSmGdEr})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  High-entropy Transparent Ceramics by Vacuum Sintering, *Journal of Inorganic Materials* **36** (2021), 418.

- [304] L. Cong, *et al.*, Thermophysical properties of a novel high entropy hafnate ceramic, *Journal of Materials Science & Technology* **85** (2021), 152–157.
- [305] L. Cong *et al.*, High-entropy  $(Y_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Er_{0.2}Yb_{0.2})_2Hf_2O_7$  ceramic: A promising thermal barrier coating material, *Journal of Materials Science & Technology* **101** (2021), 199–204.
- [306] A. J. Wright *et al.*, Single-Phase Duodenary High-Entropy Fluorite/Pyrochlore Oxides with an Order-Disorder Transition, *Acta Materialia* **211** (2021), 116858.
- [307] K. Ren *et al.*, Multicomponent rare-earth cerate and zirconate ceramics for thermal barrier coating materials, *Journal of the European Ceramic Society* **41** (2021), 1720–1725.
- [308] Y. Zhang *et al.*, Marked reduction in the thermal conductivity of  $(La_{0.2}Gd_{0.2}Y_{0.2}Yb_{0.2}Er_{0.2})_2Zr_2O_7$  high-entropy ceramics by substituting  $Zr^{4+}$  with  $Ti^{4+}$ , *Ceramics International* **48** (2022), 9602–9609.
- [309] S. Singh *et al.*, Manifestation of geometric frustration on magnetic and thermodynamic properties of the pyrochlores  $Sm_2X_2O_7$  ( $X = Ti, Zr$ ), *Phys. Rev. B* **77** (2008), 054408.
- [310] J. H. Van Vleck, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford University Press. (1932).
- [311] Y. Takikawa *et al.*, Van Vleck paramagnetism of the trivalent Eu ions, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **71** (2010), 1592–1598.
- [312] J. Feng *et al.*, Thermal conductivity of rare earth zirconate pyrochlore from first principles, *Scripta Materialia* **68** (2013), 727–730.
- [313] M. Ruminy *et al.*, First-principles calculation and experimental investigation of lattice dynamics in the rare-earth pyrochlores  $R_2Ti_2O_7$  ( $R = Tb, Dy, Ho$ ), *Phys. Rev. B* **93** (2016), 214308.
- [314] G. Lan *et al.*, The role of low-lying optical phonons in lattice thermal conductance of rare-earth pyrochlores: A first-principle study, *Acta Materialia* **91** (2015), 304–317.
- [315] W. T. Carnall *et al.*, Electronic Energy Levels in the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. I.  $Pr^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Pm^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ , and  $Tm^{3+}$ , *The Journal of Chemical Physics* **49** (1968), 4424–4442.
- [316] W. T. Carnall *et al.*, Electronic Energy Levels of the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. II.  $Gd^{3+}$ , *The Journal of Chemical Physics* **49** (1968), 4443–4446.
- [317] W. T. Carnall *et al.*, Electronic Energy Levels of the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. III.  $Tb^{3+}$ , *The Journal of Chemical Physics* **49** (1968), 4447–4449.
- [318] W. T. Carnall *et al.*, Electronic Energy Levels of the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. IV.  $Eu^{3+}$ , *The Journal of Chemical Physics* **49** (1968), 4450–4455.
- [319] P. Kubelka and F. Munk, Ein Beitrag Zur Optik Der Farbanstriche, *Zeitschrift für Technische Physik* **12** (1931), 593–601.
- [320] V. V. Nemoskalenko *et al.*, Electronic structure of the  $R_2Ti_2O_7$  ( $R = Sm - Er, Yb, Lu$ ) oxides, *Phys. Rev. B* **63** (2001), 075106.
- [321] S. Curtarolo *et al.*, AFLOWLIB.ORG: A distributed materials properties repository from high-throughput ab initio calculations, *Computational Materials Science* **58** (2012), 227–235.

- [322] B. Cheng *et al.*, Pressure-induced tuning of lattice distortion in a high-entropy oxide, *Commun Chem* **2** (2019), 114.
- [323] A. S. Belousov *et al.*, Pyrochlore oxides as visible light-responsive photocatalysts, *New J. Chem.* **45** (2021), 22531–22558.
- [324] R. R. Jitta *et al.*, Defect pyrochlore oxides: as photocatalyst materials for environmental and energy applications - a review: Defect pyrochlore oxides-photocatalysis, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **90** (2015), 1937–1948.
- [325] E. Canevet, Transitions de phases magnétiques dans des systèmes de spins quantiques à basse dimension, Thèse de Doctorat, Université de Grenoble (2006).
- [326] S. Niesen, Synthesis and Characterization of Spin-Chain Compounds of the  $AM_2V_2O_8$  Type, Thèse de Doctorat, Université de Köln, (2015).
- [327] Z. He *et al.*, Crystal Growth and Magnetic Properties of  $BaCo_2V_2O_8$ , *Chem. Mater.* **17** (2005), 2924–2926.
- [328] R. Vogt et H. Müller-Buschbaum,  $BaCu_2V_2O_8$ : Eine Variante des  $SrNi_2V_2O_8$ -Typs, mit  $Cu^{2+}$  in 4+1+1-Koordination, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **591** (1990), 167–173, Dec. 1990.
- [329] N. Rogado *et al.*,  $BaNi_2V_2O_8$ : A two-dimensional honeycomb antiferromagnet, *Phys. Rev. B* **65** (2002), 144443.