



**HAL**  
open science

# Ordre magnétique dans des spinelles à propriétés thermoélectriques

Eva Choker

► **To cite this version:**

Eva Choker. Ordre magnétique dans des spinelles à propriétés thermoélectriques. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Normandie Université, 2024. Français. NNT: 2024NORMR082. tel-04913172

**HAL Id: tel-04913172**

**<https://theses.hal.science/tel-04913172v1>**

Submitted on 27 Jan 2025

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

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

# THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité **PHYSIQUE**

Préparée au sein de l'**Université de Rouen Normandie**

**Ordre magnétique dans des spinelles à propriétés  
thermoélectriques**

Présentée et soutenue par  
**CHOKER EVA**

**Thèse soutenue le 19/12/2024**  
devant le jury composé de :

M. JURASZEK JEAN	Professeur des Universités - Université de Rouen Normandie (URN)	Directeur de thèse
M. EL MARSSI MIMOUN	Professeur des Universités - UNIVERSITE AMIENS PICARDIE JULES VERNE	Président du jury
M. FNIDIKI ABDESLEM	Professeur des Universités - Université de Rouen Normandie (URN)	Co-directeur de thèse
MME HEBERT SYLVIE	Directeur de Recherche - Université de Caen Normandie (UCN)	Membre du jury
M. AMMAR-MERAH SOUAD	Professeur des Universités - Université Paris Cité	Rapporteur du jury
M. YAACOUB NADER	Maître de Conférences HDR - UNIVERSITE LE MANS	Rapporteur du jury

Thèse dirigée par **JURASZEK JEAN** (GROUPE DE PHYSIQUE DES MATERIAUX) et **FNIDIKI ABDESLEM** (GROUPE DE PHYSIQUE DES MATERIAUX)







## Remerciements

Cette thèse a été réalisée au sein du Groupe de Physique des Matériaux (GPM) de l'Université de Rouen-Normandie, dans le cadre des travaux menés par l'équipe (MFM-*Matériaux Fonctionnels et Magnétisme*) sur les matériaux magnétiques et leurs applications.

À l'issue de la rédaction de cette thèse, je suis persuadée qu'un tel travail est loin de pouvoir être accompli seule. En effet, je n'aurais jamais pu réaliser ce travail doctoral sans le soutien de nombreuses personnes, dont l'affection, la bonne humeur et l'intérêt pour mon sujet de recherche ont permis de le faire évoluer d'un simple point de départ à un projet pleinement abouti.

En premier lieu, je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Xavier Sauvage, directeur du GPM, pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire et m'avoir offert les conditions optimales pour mener à bien ce travail.

Je souhaite également adresser mes sincères remerciements à mon directeur de thèse, Prof. Jean Juraszek. Ta bienveillance, tes conseils avisés, ton optimisme à toute épreuve et tes qualités humaines que j'admire profondément, m'ont permis de progresser dans ce projet de longue haleine. Ces trois années de travail à tes côtés ont été une expérience précieuse qui m'a permis d'enrichir mes connaissances et de développer de nouvelles compétences. Merci pour ton suivi quotidien, et ta compréhension face aux imprévus que j'ai pu rencontrer en tant que mère de famille. Tu as su m'encourager et me soutenir dans les moments les plus difficiles, et je t'en serai éternellement reconnaissante.

Je tiens également à exprimer ma sincère gratitude à mon co-encadrant, Prof. Abdeslem Fnidiki. Abdou, merci pour tes précieux conseils, ton écoute attentive, ton accompagnement constant et ta disponibilité inestimable tout au long de ce travail. Tes encouragements et tes remarques pertinentes ont été essentiels pour mener à bien ce projet.

Je remercie très sincèrement l'ensemble des membres du jury pour avoir accepté d'évaluer mon travail de thèse et pour l'honneur qu'ils m'ont fait en participant à mon jury. Un grand merci à Nader Yaacoub et Souad Ammar-Merah d'avoir bien voulu être rapporteurs de ce manuscrit. Je souhaite également remercier chaleureusement Sylvie Hébert, non seulement en tant qu'examinatrice, mais aussi pour ton immense travail et ta contribution pré-

---

cieuse à ce projet. Enfin, un grand merci à Mimoun El Marsi, qui m'a fait l'honneur de présider ce jury de thèse. Merci à vous tous pour vos remarques précieuses et vos conseils avisés, qui m'ont été d'une grande utilité pour enrichir cette recherche.

Je tiens également à remercier chaleureusement toute l'équipe du laboratoire CRISMAT pour leur précieuse collaboration tout au long de ce projet. Un merci particulier à Serge El Haber pour ton aide et pour les discussions que nous avons partagées ensemble tout au long de ces années.

Je souhaite exprimer toute ma reconnaissance à mes collègues du GPM et à l'ensemble des personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à ce travail. Je pense notamment à Marwa, Hoda, Sonia Abdelilah, Majd, et Mohamad, qui ont toujours été présents pour me soutenir tout au long de cette aventure. Merci à tous, du fond du cœur.

Je tiens à remercier, ma sœur de cœur Sarah, pour avoir toujours été là pour moi. Merci d'avoir été si présente et bienveillante, pour ta bonne humeur et pour tous les bons moments partagés, ainsi que pour les moments de stress que nous avons traversés ensemble. Je n'oublierai jamais nos sorties, nos discussions, ni ta capacité à m'écouter et à me soutenir dans les moments difficiles. Ta présence constante et ton amitié précieuse m'ont énormément apporté. Je suis profondément reconnaissante de t'avoir à mes côtés.

À ma belle famille au Liban, me voilà tout juste intégrée parmi vous, et déjà vous me comblez de votre générosité et de votre amour. C'est un véritable honneur pour moi de faire partie de cette famille. Oncle Adel, tante Aida, Ali et Bachar, je vous aime profondément. Je vous remercie du fond du cœur pour votre soutien, votre bienveillance et pour tous les moments précieux que nous avons partagés ensemble.

Ma reconnaissance va tout particulièrement à ceux qui ont assuré le soutien affectif tout au long de ce travail doctoral : ma famille.

- Je pense d'abord à toi, papa. Bien que tu sois parti, tu restes présent dans chacun de mes pas. Je pense à toi chaque jour, et je sais que tout cela n'aurait pas été possible sans ton sacrifice et ton amour. C'est grâce à toi que je suis là aujourd'hui.
- Maman, que puis-je dire de toi ? Tu as été notre pilier, notre force et notre lumière. Malgré l'absence de papa, tu as su nous élever avec un courage admirable, une tendresse

---

infinie et un amour inconditionnel. Ton cœur pur et ta détermination ont permis à notre famille de grandir et de devenir ce qu'elle est aujourd'hui.

— Mes frères et sœurs, vous êtes ma fierté et ma force. Votre amour et les liens indestructibles qui nous unissent m'ont porté tout au long de ce chemin. Je ne peux pas finir ce parcours sans remercier tout particulièrement mon frère Abbas. Abbas, merci de m'avoir encouragée à venir en France et de croire en moi. Ton soutien constant et les moments que nous avons partagés au début de ma thèse m'ont donné la force d'avancer. Merci pour ton écoute, ta présence, et pour m'avoir épaulée dans cette aventure. Un grand merci aussi à ma belle-soeur Ghada et à mon neveu Adam, pour les merveilleux moments partagés ensemble. Votre soutien et votre amitié m'ont été précieux, et ces instants de convivialité ont été une véritable source de réconfort et de joie.

Je vous aime profondément, de tout mon cœur, pour toujours et à jamais. Je suis éternellement reconnaissante de vous avoir à mes côtés.

Enfin, tout ce chemin n'aurait pas été possible sans le soutien inconditionnel de ma petite famille. Mon mari Jaafar, mon amour, ma moitié, ma vie, merci de m'avoir soutenue, encouragée et rassurée, non seulement tout au long de cette thèse, mais aussi depuis le début de notre histoire. Merci d'être l'homme extraordinaire que tu es : un pilier fort et présent dans toutes les situations, l'homme de ma vie. Je t'aime profondément. À notre fils Ali, le trésor de notre vie, tu es ma plus grande source de motivation. Ton sourire, ta joie et ta lumière m'ont donné la force de persévérer, même dans les moments les plus difficiles. Merci d'être une source de bonheur inépuisable. Tu es, et tu resteras toujours, ma plus belle réussite.



# Table des matières

<b>Table des matières</b>	<b>i</b>
<b>Table des figures</b>	<b>iii</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>vii</b>
<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>I Généralités</b>	<b>5</b>
I.1 Généralités sur la thermoélectricité . . . . .	7
I.2 Le magnétisme dans les solides . . . . .	14
I.3 L'effet magnétocalorique . . . . .	20
I.4 Les matériaux de structure spinelle . . . . .	29
Références . . . . .	46
<b>II Techniques expérimentales</b>	<b>47</b>
II.1 Méthode de Synthèse des échantillons . . . . .	49
II.2 Techniques d'analyses et de caractérisation . . . . .	50
II.3 Conclusion . . . . .	68
Références . . . . .	69
<b>III Etude du spinelle <math>\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4</math> ( <math>x = 0,0</math> et <math>x = 0,5</math> )</b>	<b>71</b>
III.1 Introduction . . . . .	72
III.2 Caractérisation par diffraction de rayons X . . . . .	72
III.3 Caractérisation par microscopie électronique à balayage . . . . .	76
III.4 Caractérisation par magnétométrie SQUID . . . . .	79
III.5 Caractérisation par spectrométrie Mössbauer du composé $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ . . . . .	82
III.6 Caractérisation par spectrométrie Mössbauer du composé $\text{Fe}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ . . . . .	92
III.7 Conclusion . . . . .	98

---

Références . . . . .	102
<b>IV Propriétés magnéto-caloriques de spinelles <math>\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4</math></b>	<b>103</b>
IV.1 Introduction . . . . .	104
IV.2 Résultats expérimentaux . . . . .	104
IV.3 Discussion . . . . .	106
IV.4 Conclusion . . . . .	115
Références . . . . .	117
<b>V Etude du spinelle <math>\text{FeV}_{2-x}\text{Cr}_x\text{S}_4</math> (<math>x = 0</math> et <math>x = 1</math>)</b>	<b>119</b>
V.1 Introduction . . . . .	120
V.2 Etude du composé $\text{FeV}_2\text{S}_4$ . . . . .	121
V.3 Etude du composé $\text{FeVCrS}_4$ . . . . .	131
V.4 Conclusion . . . . .	143
Références . . . . .	145
<b>Conclusion et perspectives</b>	<b>147</b>

# Table des figures

I.1	Représentation de l'effet Seebeck et l'effet Peltier . . . . .	7
I.2	Schéma d'un module thermoélectrique . . . . .	8
I.3	Schéma représentant la variation des propriétés thermoélectriques . . . . .	10
I.4	Évolution du facteur de mérite $ZT$ des matériaux thermoélectriques . . . . .	12
I.5	Illustration du comportement paramagnétique . . . . .	15
I.6	Schéma illustrant l'évolution des domaines de Weiss . . . . .	15
I.7	Schéma illustrant le comportement antiferromagnétique . . . . .	16
I.8	Schéma illustrant le comportement ferrimagnétique . . . . .	17
I.9	Principe de l'effet magnétocalorique . . . . .	22
I.10	Diagramme S-T illustrant l'effet magnétocalorique . . . . .	22
I.11	Isothermes d'aimantation et de la variation de l'entropie magnétique . . . . .	24
I.12	Schéma d'un cycle d'aimantation-désaimantation adiabatique . . . . .	26
I.13	Transitions de phase et variations d'entropie magnétique associées . . . . .	27
I.14	Pouvoir de refroidissement relatif . . . . .	28
I.15	Structure cristallographique de spinelle . . . . .	29
I.16	Champ cristallin et levée de la dégénérescence des orbitales $d$ . . . . .	32
I.17	Variété des propriétés magnétiques et électriques des spinelles . . . . .	34
I.18	Illustration des applications technologiques des spinelles . . . . .	35
I.19	Cellule unitaire du spinelle $Fe_{1-x}Cu_xCr_2S_4$ . . . . .	36
I.20	Illustration des deux interactions de super-échange dans $Fe_{1-x}Cu_xCr_2S_4$ . . . . .	36
I.21	Structure des niveaux électroniques de l'ion $Fe^{2+}$ occupant le site tétraédrique . . . . .	37
II.1	Illustration du traitement thermique pour la synthèse des échantillons . . . . .	49
II.2	Illustration de la loi de Bragg . . . . .	50
II.3	Illustration schématique de la diffraction des rayons X . . . . .	51
II.4	Schéma de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage . . . . .	52

II.5	Interaction entre un faisceau d'électrons et un matériau . . . . .	53
II.6	Illustration des propriétés magnétiques d'un matériau . . . . .	55
II.7	Principe de la résonance gamma nucléaire . . . . .	56
II.8	Décalage des raies d'émission et d'absorption dû à l'énergie de recul du noyau	57
II.9	Interaction monopolaire électrique . . . . .	59
II.10	Interaction quadripolaire électrique . . . . .	60
II.11	Interaction dipolaire magnétique . . . . .	62
II.12	Interaction magnétique et quadripolaire combinées . . . . .	63
II.13	Représentation des différents types de sextuplets magnétiques . . . . .	63
II.14	Schéma de décroissance radioactive du $^{57}\text{Co}$ en $^{57}\text{Fe}$ . . . . .	64
II.15	Schéma d'un spectromètre Mössbauer en géométrie de transmission . . . . .	65
II.16	Cryostat utilisé en spectroscopie Mössbauer à basse température . . . . .	66
II.17	Porte-échantillon utilisé pour les mesures Mössbauer . . . . .	67
II.18	Spectre Mössbauer de l'étalon de $\alpha$ -fer à température ambiante . . . . .	68
III.1	Diffractogrammes X de $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ à température ambiante . . . . .	72
III.2	Affinement Rietveld des diffractogramme de rayons X de $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ . . . . .	74
III.3	Images MEB et analyse EDS de $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ . . . . .	76
III.4	Cartographies EDS des éléments Fe, Cu, Cr et S de $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ . . . . .	78
III.5	Courbes d'aimantation ZFC-FC sous 0,01 T de $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ . . . . .	79
III.6	Variation de FC sous différents champs magnétiques de $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ . . . . .	80
III.7	Variation de la dérivée $dM/dT$ de $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ . . . . .	81
III.8	Cycles d'hystérésis mesurés à 5 K de $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ . . . . .	81
III.9	Spectre Mössbauer de $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ à 300 K . . . . .	82
III.10	Spectres Mössbauer de $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ mesurés à 250 K, 200 K et 180 K . . . . .	84
III.11	Spectres Mössbauer du $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ à différentes températures entre 170 et 100 K .	85
III.12	Spectres Mössbauer du $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ à différentes températures entre 80 K et 20 K .	86
III.13	Spectre Mössbauer de $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ à 160 K . . . . .	87
III.14	Variation des paramètres hyperfins du site majoritaire de $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ . . . . .	89
III.15	Variation des paramètres hyperfins du site 2 minoritaire de $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ . . . . .	91
III.16	Spectres Mössbauer de $\text{Fe}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ à 345 K . . . . .	92
III.17	Spectre Mössbauer de $\text{Fe}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ à 295 K . . . . .	93
III.18	Spectres Mössbauer du $\text{Fe}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ en dessous de 330 K . . . . .	95
III.19	Variation des paramètres hyperfins des sites Fe1 et Fe2 de $\text{Fe}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ . . .	97

IV.1	Isothermes d'aimantation pour les composés $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ . . . . .	105
IV.2	Variation de l'entropie magnétique sous champs magnétiques de $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$	105
IV.3	Courbes d'Arrott pour les composés $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ . . . . .	107
IV.4	Courbes universelles de l'entropie magnétique normalisée de $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$	109
IV.5	Relation entre $\Delta S_M^{\text{max}}$ et $(\mu_0 H)^{2/3}$ de $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ . . . . .	109
IV.6	Variation de la capacité calorifique de composés $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ . . . . .	111
IV.7	Variation de $ \Delta S_M^{\text{max}} $ et $\delta T_{\text{FWHM}}$ de $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ . . . . .	112
IV.8	Variation du pouvoir de refroidissement relatif de $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ . . . . .	112
V.1	Représentation de la structure monoclinique de $\text{V}_3\text{S}_4$ . . . . .	120
V.2	Affinement Rietveld de diagramme de DRX de $\text{FeV}_2\text{S}_4$ . . . . .	121
V.3	Structure cristallographique de $\text{FeV}_2\text{S}_4$ . . . . .	122
V.4	Cliché MEB et analyse correspondante en EDS de la poudre $\text{FeV}_2\text{S}_4$ . . . . .	123
V.5	Images MEB et cartographies EDS de la poudre $\text{FeV}_2\text{S}_4$ . . . . .	124
V.6	Susceptibilité magnétique molaire sous 0,01 T de $\text{FeV}_2\text{S}_4$ . . . . .	125
V.7	Spectre Mössbauer à 300 K de $\text{FeV}_2\text{S}_4$ sur la gamme de vitesse $-2; +2 \text{ mm s}^{-1}$ .	126
V.8	Spectres Mössbauer du composé $\text{FeV}_2\text{S}_4$ à 140 K et à 135 K . . . . .	127
V.9	Spectres Mössbauer mesurés dans la phase antiferromagnétique de $\text{FeV}_2\text{S}_4$ . .	128
V.10	Distributions de champ hyperfin pour les sites $M_1$ et $M_2$ à 130 K et 20 K . . . .	129
V.11	Evolution des paramètres hyperfins des sites $M_1$ et $M_2$ dans $\text{FeV}_2\text{S}_4$ . . . . .	130
V.12	Diffractogramme X mesuré à température ambiante de $\text{FeVCrS}_4$ . . . . .	131
V.13	Image MEB et analyse EDS correspondante de la poudre $\text{FeVCrS}_4$ . . . . .	132
V.14	Aimantation ZFC-FC sous 0,01 T de $\text{FeVCrS}_4$ . . . . .	133
V.15	Variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique de $\text{FeVCrS}_4$ . . . . .	134
V.16	Cycle d'hystérésis mesuré à $T = 5 \text{ K}$ pour le composé $\text{FeVCrS}_4$ . . . . .	134
V.17	Spectre Mössbauer à 300 K de $\text{FeVCrS}_4$ . . . . .	135
V.18	Spectres Mössbauer de $\text{FeVCrS}_4$ entre 90 et 20 K, avec distribution de champ hyperfin correspondante de $\text{FeVCrS}_4$ . . . . .	136
V.19	Isothermes d'aimantation pour le composé $\text{FeVCrS}_4$ . . . . .	138
V.20	Variation de l'entropie magnétique sous champs magnétiques de $\text{FeVCrS}_4$ . .	139
V.21	Courbe d'Arrott $\mu_0 H/M$ en fonction de $M^2$ . . . . .	139
V.22	Courbes universelles de variations d'entropie de $\text{FeVCrS}_4$ . . . . .	140
V.23	Dépendance entre $\Delta S_M^{\text{max}}$ et $(\mu_0 H/T_C)^{2/3}$ de $\text{FeVCrS}_4$ . . . . .	140
V.24	Variation du changement de chaleur spécifique de $\text{FeVCrS}_4$ . . . . .	141

V.25 Variations de  $|\Delta S_M^{\max}|$ ,  $\delta T_{\text{FWHM}}$ , et RCP sous champs magnétiques de  $\text{FeVCrS}_4$  142

# Liste des tableaux

I.1	Nombre d'électrons 3d, CFSE et OSPE pour quelques ions de métaux de transition 3d . . . . .	31
II.1	Paramètres hyperfins ajustés du fer métallique à température ambiante . . . . .	68
III.1	Paramètres structuraux déduits de l'affinement Rietveld de $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ . . . . .	75
III.2	Sites de Wyckoff, positions atomiques et taux d'occupation des sites cristallographiques de $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ . . . . .	75
III.3	Analyse EDS et compositions atomiques calculées de $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ . . . . .	77
III.4	Paramètres hyperfins du composé $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ à 300 K . . . . .	82
III.5	Paramètres hyperfins de $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ de 250 à 180 K . . . . .	84
III.6	Paramètres ajustés des spectres Mössbauer de $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ de 170 à 20 K . . . . .	88
III.7	Paramètres hyperfins ajustés du spectre de $\text{Fe}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ à 345 K . . . . .	92
III.8	Paramètres hyperfins ajustés des spectres Mössbauer dans la phase ferrimagnétique de $\text{Fe}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ . . . . .	96
IV.1	Ajustement basé sur la théorie du champ moyen de $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ . . . . .	110
IV.2	Propriétés magnétocaloriques sous 5 T de $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ . . . . .	113
V.1	Paramètres structuraux affinés de $\text{FeV}_2\text{S}_4$ à température ambiante . . . . .	122
V.2	Positions atomiques de $\text{FeV}_2\text{S}_4$ obtenus à partir de l'affinement Rietveld . . . . .	122
V.3	Analyse EDS et compositions atomiques calculées pour le composé $\text{FeV}_2\text{S}_4$ . . . . .	124
V.4	Paramètres hyperfins ajustés dans la phase paramagnétique du $\text{FeV}_2\text{S}_4$ . . . . .	126
V.5	Paramètres hyperfins ajustés dans la phase antiferromagnétique de $\text{FeV}_2\text{S}_4$ . . . . .	129
V.6	Paramètres hyperfins ajustés des spectres Mössbauer de $\text{FeVCrS}_4$ à 300 K . . . . .	135
V.7	Paramètres ajustés des spectres Mössbauer mesurés dans la phase ferrimagnétique du $\text{FeVCrS}_4$ . . . . .	137
V.8	Propriétés magnétocaloriques sous 5 T de $\text{FeVCrS}_4$ . . . . .	142



# Introduction générale

Face au réchauffement climatique et à la dépendance accrue aux énergies fossiles, le développement de sources d'énergies renouvelables est crucial pour réduire cette consommation et relever les défis environnementaux. Les énergies renouvelables classiques comme le solaire, l'éolien et la géothermie participent déjà à la production d'électricité, mais leur contribution reste limitée en raison de leur intermittence et des défis de stockage. Une alternative intéressante consiste à récupérer la chaleur résiduelle émise par les processus industriels, le secteur automobile ou les installations domestiques (comme les chaudières). Cette chaleur, habituellement perdue, peut être convertie en électricité grâce à l'effet Seebeck dans des dispositifs thermoélectriques, qui exploitent cette énergie perdue.

Les matériaux thermoélectriques actuellement utilisés, comme le tellurure de bismuth, les composés à base de plomb et de tellure, et les alliages silicium-germanium, sont cependant coûteux, rares et toxiques, avec un rendement encore faible (souvent inférieur à 10%), ce qui limite leur usage industriel. Ils restent ainsi destinés à des applications de niche, comme les sondes spatiales ou certains dispositifs médicaux. Pour élargir leur utilisation, il est donc indispensable de développer de nouveaux matériaux thermoélectriques qui soient performants, durables, peu coûteux et non toxiques. Des progrès récents ont permis de découvrir des matériaux comme les oxydes, séléniures et sulfures, certains possédant des propriétés magnétiques intéressantes liées à leur efficacité énergétique. Une étude approfondie de ces propriétés, en particulier dans les sulfures de fer, pourrait ouvrir la voie à des applications industrielles plus larges, contribuant ainsi à la transition énergétique.

Cette thèse a été réalisée au sein du laboratoire Groupe de Physique des Matériaux (GPM) dans le cadre du projet SPINTEP, financé par le *LABEX EMC3* et incluant deux allocations doctorales. Ce projet, intitulé "Spinelles pour la Thermoélectricité" réunit les compétences du GPM et du laboratoire de Cristallographie et Sciences des Matériaux (CRISMAT) de Caen,

et porte sur l'étude de composés sulfures à structure spinelle (thiospinelles), en se focalisant plus particulièrement sur les interactions entre spins, magnétisme et propriétés thermoélectriques. La synthèse de différents types de thiospinelles, ainsi la caractérisation de leur propriétés structurales, de transport et magnéto/thermoélectriques sont réalisés au CRISMAT dans le cadre de la thèse de Serge El Haber. Les travaux de la présente thèse, effectués au GPM, ciblent spécifiquement les thiospinelles à base de fer, de type  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ , où les effets de substitution du Fe par le Cu, ainsi que du Cr par du V sur les propriétés magnétiques seront étudiés. Les objectifs sont d'une part de sonder l'environnement électronique et magnétique des sites de fer à l'échelle locale par spectrométrie Mössbauer, et d'autre part d'étudier les propriétés magnétocaloriques de ces matériaux en vue d'évaluer leur potentiel d'application dans des systèmes de réfrigération plus efficaces et plus vertueux pour l'environnement.

Ce manuscrit est organisé en cinq chapitres. Le premier chapitre présente un aperçu de la thermoélectricité ainsi que des concepts fondamentaux relatifs aux propriétés magnétiques des matériaux. Le lien entre le magnétisme et la thermoélectricité est également introduit dans le cadre de ce projet. L'effet magnétocalorique, partie essentielle de cette étude est également abordé, avec un accent particulier sur son potentiel pour des applications en réfrigération magnétique. La structure spinelle et ses propriétés, qui constituent l'objet d'étude de cette thèse, seront particulièrement présentées.

Le second chapitre est dédié à la présentation des principales techniques employées pour la caractérisation des matériaux élaborés au laboratoire CRISMAT. La méthode de synthèse des échantillons y est également décrite. Une attention particulière est portée à la spectrométrie Mössbauer, technique centrale de cette étude, avec une description approfondie de ses fondements théoriques et de ses conditions expérimentales.

Le troisième chapitre se concentre sur l'étude des propriétés structurales et magnétiques de la famille des spinelle  $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  ( $x = 0,0$  et  $x = 0,5$ ). Nous étudierons l'influence de dopage en cuivre sur les propriétés magnétiques et examinerons les différents environnements des sites de Fe dans ces composés.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude des propriétés magnétocaloriques des mêmes échantillons, dans le but d'évaluer leur potentiel pour des applications en réfrigération magnétique. Nous nous intéresserons en particulier aux paramètres clés, à savoir la variation

d'entropie magnétique ( $\Delta S_M$ ) et le pouvoir de refroidissement relatif (RCP) autour de leurs températures de transition magnétique. Par ailleurs, la nature de la transition magnétique sera également analysée.

Enfin, le dernier chapitre porte sur l'étude de la famille spinelle  $\text{FeV}_{2-x}\text{Cr}_x\text{S}_4$  ( $x = 0,0$  et  $x = 1$ ). La répartition des cations entre les différents sites dans  $\text{FeV}_2\text{S}_4$  demeure une question débattue, avec un nombre limité d'études Mössbauer dans la littérature. Ce travail vise à quantifier cette distribution cationique par spectrométrie Mössbauer et à étudier l'influence du dopage au chrome sur les propriétés magnétiques et les environnements de sites de fer. Les propriétés magnétocaloriques de  $\text{FeVCrS}_4$  seront également caractérisées.

Les principaux résultats obtenus seront récapitulés dans la conclusion générale, et des perspectives pour des travaux futurs seront proposées.



# Chapitre I

## Généralités

### Sommaire

---

<b>I.1 Généralités sur la thermoélectricité</b> . . . . .	<b>7</b>
I.1.1 Les effets thermoélectriques . . . . .	7
I.1.2 Les dispositifs thermoélectriques et leur utilisation . . . . .	8
I.1.3 Les matériaux thermoélectriques et leur performance . . . . .	9
I.1.3.1 Facteur de mérite $ZT$ . . . . .	9
I.1.3.2 Critères de sélection d'un matériau thermoélectrique . . . . .	10
I.1.3.3 Les matériaux thermoélectriques conventionnels . . . . .	11
I.1.3.4 Les nouveaux matériaux thermoélectriques . . . . .	13
<b>I.2 Le magnétisme dans les solides</b> . . . . .	<b>14</b>
I.2.1 Diamagnétisme . . . . .	14
I.2.2 Paramagnétisme . . . . .	14
I.2.3 Ferromagnétisme . . . . .	15
I.2.4 Antiferromagnétisme . . . . .	16
I.2.5 Ferrimagnétisme . . . . .	17
I.2.6 Interactions d'échange magnétique . . . . .	17
I.2.6.1 Interaction d'échange direct . . . . .	18
I.2.6.2 Interactions d'échange indirect . . . . .	18
I.2.7 Lien entre magnétisme et thermoélectricité . . . . .	19
<b>I.3 L'effet magnétocalorique</b> . . . . .	<b>20</b>
I.3.1 Introduction . . . . .	20
I.3.2 Principe . . . . .	21
I.3.3 Approches thermodynamiques . . . . .	23

I.3.4	De l'effet magnéto-calorique à la réfrigération magnétique . . . . .	25
I.3.5	Evaluation des matériaux magnéto-caloriques . . . . .	26
<b>I.4</b>	<b>Les matériaux de structure spinelle . . . . .</b>	<b>29</b>
I.4.1	La structure spinelle . . . . .	29
I.4.2	Distribution cationique . . . . .	30
I.4.3	Champ électrique cristallin et effet de Jahn-Teller . . . . .	32
I.4.4	Spinelles chalcogénures . . . . .	33
I.4.5	Les thiospinelles à base de fer et de chrome . . . . .	35
	<b>Références . . . . .</b>	<b>46</b>

---

## I.1 Généralités sur la thermoélectricité

### I.1.1 Les effets thermoélectriques

Lorsqu'un gradient de température  $\Delta T$  est appliqué aux extrémités d'un conducteur, les porteurs de charge majoritaires (électrons ou trous) situés dans la région chaude acquièrent une énergie cinétique plus élevée. Par conséquent, ils tendent à diffuser vers la région froide, générant ainsi un champ électrique  $E$  [1] (Fig. I.1. a). Le coefficient Seebeck, ou pouvoir thermoélectrique d'un matériau, est défini par la différence de tension observée pour une différence de température :

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (I.1)$$

avec  $S$  est le coefficient Seebeck ( $VK^{-1}$ ),  $\Delta V$  est la différence de potentiel (V),  $\Delta T$  la différence de température (K). Le signe du coefficient Seebeck varie en fonction du type dominant de porteurs de charge dans le matériau. Il est négatif lorsque les porteurs de charge majoritaires sont des électrons et positif si ce sont les trous qui prédominent.

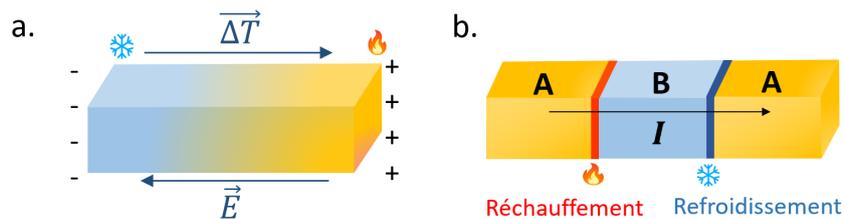


FIGURE I.1 – Représentation de (a) l'effet Seebeck et (b) l'effet Peltier.

Réciproquement, l'effet Peltier se manifeste lorsqu'un courant électrique traverse une jonction entre deux conducteurs, A et B, maintenus à une température  $T$  (Fig. I.1. b). Cela entraîne un dégagement ou une absorption de chaleur à l'interface des deux matériaux, en fonction de la direction du courant électrique [2]. La quantité de chaleur échangée  $Q$  est proportionnelle à l'intensité du courant traversant la jonction AB :

$$Q = (\pi_a - \pi_b) \cdot I = \pi_{ab} \cdot I \quad (I.2)$$

avec  $\pi_{ab}$  est le coefficient Peltier de la jonction AB (V),  $I$  est l'intensité du courant électrique (A),  $Q$  est la quantité de chaleur échangée (W).

Enfin, l'effet Thomson se manifeste lorsque qu'un matériau conducteur est simultanément soumis à un gradient de température et traversé par un courant électrique. En conséquence, le matériau échange une quantité de chaleur avec le milieu extérieur.

### I.1.2 Les dispositifs thermoélectriques et leur utilisation

Pour permettre leur utilisation dans des applications de génération d'électricité ou de réfrigération, les matériaux thermoélectriques sont assemblés sous forme de modules. Ces modules sont constitués d'un ensemble de couples thermoélectriques. Chaque couple est composé de deux matériaux semi-conducteurs, l'un de type p et l'autre de type n, reliés thermiquement en parallèle et électriquement en série grâce à des interconnexions métalliques. La Figure I.2 illustre un module élémentaire constitué d'un seul couple thermoélectrique.

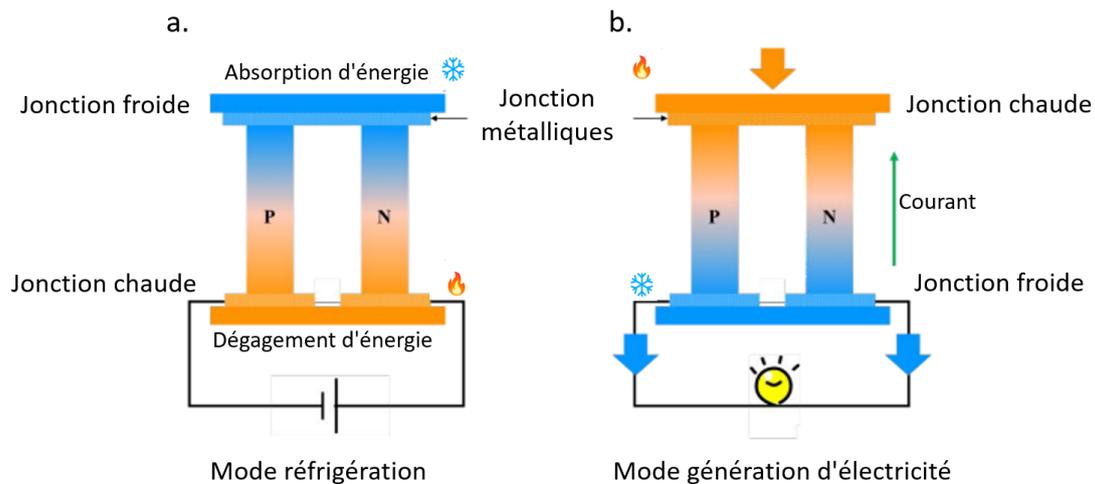


FIGURE I.2 – Schéma d'un module thermoélectrique élémentaire fonctionnant (a) en génération d'électricité (b) en réfrigération.

En configuration réfrigération, un courant électrique est appliqué par le générateur, provoquant un gradient de température via l'effet Peltier. Ce courant déplace les porteurs de charge à travers le couple thermoélectrique, ce qui entraîne une absorption de chaleur d'un côté (face froide) et une libération de chaleur de l'autre côté (face chaude).

En configuration générateur électrique, un gradient de température est appliqué entre les deux extrémités du couple. Cela entraîne un déplacement des porteurs de charge du côté chaud vers le côté froid, générant ainsi un courant électrique par effet Seebeck.

Les applications aussi bien en terme de génération d'électricité par récupération de chaleur, que de réfrigération présentent des avantages inégalés en termes de compacité, fiabilité et durabilité. Dans le domaine automobile, des recherches sont en cours pour développer des dispositifs thermoélectriques capables de capter la chaleur des points chauds du véhicule et de la convertir en énergie électrique pour alimenter les dispositifs électroniques [3].

### I.1.3 Les matériaux thermoélectriques et leur performance

#### I.1.3.1 Facteur de mérite ZT

Le rendement d'un matériau thermoélectrique, et donc sa performance, est en général évalué à partir de son facteur de mérite adimensionnel ZT. Ce paramètre dépend du coefficient Seebeck S, de la résistivité électrique  $\rho$  et de la conductivité thermique  $\kappa$ , selon [4] :

$$ZT = \frac{S^2 T}{\rho \kappa} = \frac{P}{\kappa} T \quad (\text{I.3})$$

où  $P = \frac{S^2}{\rho}$  est le facteur de puissance ( $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) et T la température.

La relation I.3 montre que les meilleures performances seront atteintes pour des matériaux qui disposent simultanément d'un pouvoir thermoélectrique important pour convertir efficacement un gradient de température en différence de potentiel, d'une faible résistivité électrique pour améliorer le transport des porteurs de charge, tout en réduisant les pertes par effet Joule, et enfin d'une faible conductivité thermique pour garantir le maintien d'un gradient de température élevé aux bornes du dispositif.

Ces grandeurs sont étroitement liées les unes aux autres, car elles dépendent toutes de la concentration des porteurs de charge au sein du matériau. Ces interdépendances sont représentées schématiquement pour trois types de matériaux – isolants, semi-conducteurs et métaux – sur la Fig. I.3. Il en résulte que ni les métaux (en raison d'un faible coefficient Seebeck et d'une conductivité thermique élevée), ni les isolants (en raison d'une forte résistivité électrique) ne peuvent atteindre des figures de mérite élevées, ce qui limite leur intérêt pour les applications thermoélectriques. Les semi-conducteurs fortement dopés bénéficient à la fois d'un facteur de puissance élevé et d'une conductivité thermique électronique modérée, et présentent donc un fort potentiel thermoélectrique.

Il est important de noter que la conductivité thermique totale d'un matériau est la somme de deux contributions : une contribution électronique,  $\kappa_{\text{elec}}$ , qui provient de la chaleur transportée par les porteurs de charge, et une contribution liée à la propagation des phonons dans le réseau,  $\kappa_{\text{réseau}}$ , soit  $\kappa = \kappa_{\text{elec}} + \kappa_{\text{réseau}}$  [5]. D'après la loi de Wiedemann-Franz [6], la contribution électronique est inversement proportionnelle à la résistivité électrique du composé, et peut être calculée par la relation suivante :

$$\kappa_{elec} = \frac{LT}{\rho} \quad (I.4)$$

où  $\kappa_{elec}$  est la conductivité thermique électronique ( $W m^{-1} K^{-1}$ ),  $L$  est le nombre de Lorenz ( $W \Omega / K^2$ ).

La contribution phononique est, quant à elle, une grandeur intrinsèque au matériau, indépendante de la concentration en porteurs de charge. Elle s'exprime de la manière suivante [7] :

$$\kappa_{réseau} = \frac{1}{3} v_s C_p L_{ph} \quad (I.5)$$

avec  $v_s$  est la vitesse du son dans le matériau (m/s),  $C_p$  est la chaleur spécifique du réseau ( $J/K m^3$ ) et  $L_{ph}$  est le libre parcours moyen des phonons (m).

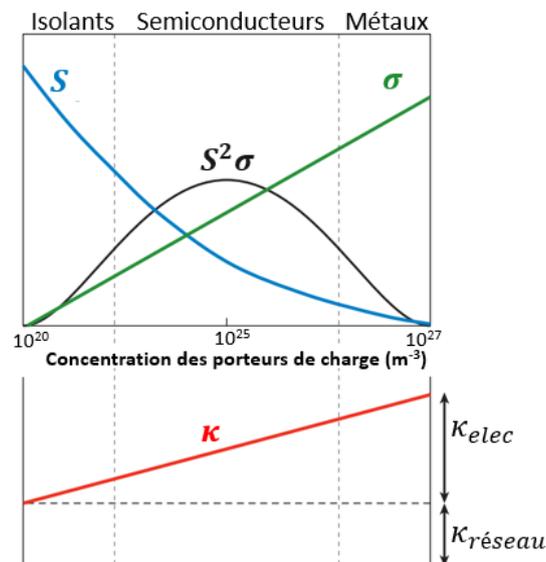


FIGURE I.3 – Schéma représentant la variation du coefficient Seebeck ( $S$ ), de la conductivité électrique ( $\sigma$ ), du facteur de puissance ( $S^2\sigma$ ) et de la conductivité thermique ( $\kappa$ ) en fonction de la concentration des porteurs de charge dans différents types de matériaux [8].

### I.1.3.2 Critères de sélection d'un matériau thermoélectrique

Comme mentionné précédemment, l'optimisation des matériaux thermoélectriques est complexe en raison de l'interdépendance des différentes grandeurs physiques qui influencent le facteur de mérite  $ZT$ . Bien que ces paramètres varient souvent de manière antagoniste, des critères de sélection et d'optimisation ont été établis empiriquement, au cours des années, en analysant les performances de diverses classes de matériaux. Ces critères visent, soit à

accroître le facteur de puissance du composé, soit à réduire la conductivité thermique du réseau en :

- Privilégiant les semi-conducteurs avec un faible band-gap, où il est possible de contrôler la concentration des porteurs de charge à l'aide de dopants. Pour maximiser le facteur de mérite, il a été montré que, selon le matériau considéré, la gamme optimale de concentration des porteurs de charge varie entre  $10^{19}$  et  $10^{21}$   $\text{cm}^{-3}$  [9, 10].
- Utilisant des dopants : L'introduction de dopants permet d'ajuster la structure électronique en introduisant des niveaux d'énergie proches du niveau de Fermi du matériau. Cela entraîne une augmentation de la densité locale d'états électroniques, ce qui génère un coefficient Seebeck plus important. En conséquence, le facteur de mérite ZT est amélioré, ce qui accroît les performances du matériau thermoélectrique [11].
- Diminuant la conductivité thermique de réseau  $\kappa_{\text{réseau}}$  avec l'utilisation de matériaux constitués d'éléments à masse atomique élevée, en raison des faibles fréquences de vibration des atomes lourds. Ce qui contribue à améliorer l'efficacité des matériaux thermoélectriques [12].
- Favorisant des matériaux avec des défauts ponctuels (lacunes, impuretés...) qui participent à la diffusion des phonons. Cela augmente le désordre dans la structure cristalline, ce qui permet de diffuser efficacement les phonons avec un faible libre parcours moyen, réduisant ainsi la conductivité thermique du matériau.

### I.1.3.3 Les matériaux thermoélectriques conventionnels

Les matériaux thermoélectriques « conventionnels » sont ceux disponibles dans les dispositifs commerciaux actuels, que ce soit en réfrigération ou en génération d'électricité. Bien que découverts il y a plusieurs décennies (1950-1960), les matériaux décrits dans cette partie font toujours l'objet de recherches actives, dans le but d'optimiser leurs propriétés physiques et d'améliorer leurs performances dans les applications thermoélectriques. Ces matériaux regroupent principalement des alliages tels que le bismuth-antimoine, des composés dérivés du tellure de bismuth et de plomb, ainsi que des alliages à base de silicium-germanium. Ils sont classés en fonction de leur plage de température optimale de fonctionnement. La Figure I.4 illustre l'évolution en température du facteur ZT pour les matériaux conventionnels les plus performants de types  $n$  et  $p$ .

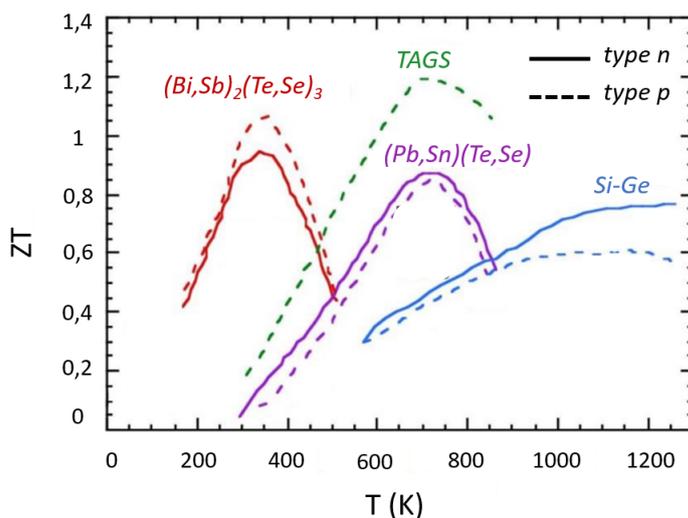


FIGURE I.4 – Évolution du facteur de mérite  $ZT$  des matériaux thermoélectriques conventionnels en fonction de la température.

Tous ces matériaux sont des semi-conducteurs avec un faible gap ( $0 < E_g < 1$  eV), chacun opérant dans une gamme de températures spécifique. Pour des applications proches de la température ambiante, les matériaux à base de tellurure de bismuth ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) ainsi que leurs dérivés au sélénium et à l'antimoine ( $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  et  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ) sont parmi les plus adaptés pour la réfrigération et la génération d'électricité [13]. Ces matériaux sont particulièrement performants en raison de leur coefficient Seebeck élevé, de leur faible conductivité thermique et de leur faible résistivité. De plus, ce sont les seuls composés connus à ce jour qui permettent d'atteindre une figure de mérite  $ZT$  proche de 1 au voisinage de 300 K. Au-delà de 450 K, les alliages à base de tellurure de plomb (PbTe) sont parmi les plus adaptés pour fonctionner dans une gamme de température comprise entre 450 et 800 K. Dans cette même gamme de températures, on trouve les composés TAGS (Tellure, Argent, Germanium, Antimoine). Ces alliages de type  $p$  peuvent être représentés suivant la formulation  $(\text{AgSbTe}_2)_{1-x}(\text{GeTe})_x$ . Cette famille est caractérisée par une grande dispersion des valeurs de  $ZT$ , due aux nombreuses formulations possibles, mais qui ne dépasse guère l'unité. On peut enfin citer les alliages à base de silicium et germanium (Si-Ge) qui peuvent fonctionner à des hautes températures allant jusqu'à 1300 K sans aucune dégradation notable [14].

Bien que les matériaux thermoélectriques conventionnels couvrent une large gamme de températures, ils présentent des figures de mérite encore insuffisantes pour une adoption à grande échelle dans les applications thermoélectriques. De plus, ces matériaux sont limi-

tés par la toxicité de certains éléments (Pb, Te), leur faible abondance (Te) et leur coût élevé (Ge, Te). Cela limite leurs applications dans les systèmes traditionnels que ce soit pour la réfrigération ou la production d'électricité. Pour rendre les applications thermoélectriques économiquement viables, il est donc essentiel d'améliorer les matériaux actuels et de développer de nouvelles alternatives.

#### I.1.3.4 Les nouveaux matériaux thermoélectriques

À partir des années 1995, la thermoélectricité a suscité un regain d'intérêt en réponse aux défis environnementaux et énergétiques croissants. Le challenge est de développer des nouveaux matériaux présentant un facteur de mérite  $ZT$  supérieur à 1. Slack et *al.* [15], ont introduit le concept de *Phonon-Glass and Electron-Crystal (PGEC)*, qui repose sur la découverte de matériaux ayant une conductivité thermique faible, similaire à celle du verre, tout en conservant les propriétés électriques d'un semi-conducteur avec une grande mobilité des porteurs de charge. Dans ce contexte, plusieurs familles de matériaux ont été étudiées. Parmi les plus importantes, on trouve les matériaux cages comme les skutterudites [16, 17] et les clathrates [18], pour lesquels des matériaux de type  $p$  et  $n$  ont été identifiés avec des facteurs de mérite  $ZT \geq 1$  à des températures modérées.

Les oxydes ont, pour leur part, été considérés comme peu pertinents pour la thermoélectricité en raison de leur facteur de mérite limité. Cela s'explique par leurs liaisons ioniques qui réduisent la mobilité des porteurs de charge, augmentant ainsi la résistivité électrique et diminuant le facteur de puissance. Cependant, ces matériaux présentent une bonne stabilité thermique et sont constitués d'éléments abondants, peu coûteux et non toxiques. Grâce à ces avantages, un regain d'intérêt pour les oxydes a émergé récemment, avec des recherches visant à améliorer leurs propriétés thermoélectriques [19].

De nombreuses recherches se concentrent actuellement sur l'identification et l'optimisation des composés chalcogénures, tels que les sulfures (S) et les séléniures (Se), en raison de la rareté et du coût élevé du tellure (Te). Ces composés se distinguent par des liaisons plus covalentes que les oxydes, ce qui leur confère une conductivité électrique supérieure et, par conséquent, une résistivité électrique plus faible. Ces caractéristiques en font des matériaux prometteurs pour des performances thermoélectriques améliorées, avec un potentiel de facteurs de mérite ( $ZT$ ) élevés.

## I.2 Le magnétisme dans les solides

Un matériau magnétique contient un grand nombre d'atomes possédant des moments magnétiques. Lorsqu'il est soumis à un champ magnétique  $\mu_0 H$ , il acquiert une aimantation  $M$ , définie comme le moment magnétique par unité de volume. Dans des champs magnétiques faibles, la susceptibilité d'un matériau magnétique,  $\chi$ , est donnée par :

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (\text{I.6})$$

La classification des matériaux magnétiques s'effectue généralement en fonction du signe et de la valeur de  $\chi$  comme détaillé ci-dessous.

### I.2.1 Diamagnétisme

Les matériaux diamagnétiques sont composés d'atomes dont les couches électroniques sont entièrement remplies, ce qui signifie qu'ils ne possèdent pas d'électrons non appariés et donc aucun moment magnétique de spin ou orbital. En l'absence de champ magnétique externe, ces matériaux ne présentent pas d'aimantation spontanée. Cependant, lorsqu'un champ magnétique est appliqué, la mise en mouvement des électrons autour des noyaux induit un moment magnétique faible qui s'oppose au champ appliqué, et la susceptibilité est négative.

### I.2.2 Paramagnétisme

Dans un matériau paramagnétique, les moments magnétiques sont isolés les uns des autres et peuvent s'aligner dans n'importe quelle direction en l'absence d'un champ magnétique externe (Fig .I.5). L'aimantation spontanée est alors nulle. En présence d'un champ magnétique externe, les moments magnétiques tendent à s'aligner avec le champ, ce qui induit une aimantation. Étant donné que les moments magnétiques atomiques sont indépendants les uns des autres, l'aimantation disparaît lorsque le champ magnétique externe est retiré, en raison de l'agitation thermique. Ce comportement est décrit par la loi de Curie, selon laquelle la susceptibilité magnétique  $\chi$  diminue inversement avec l'augmentation de la température, conformément à la relation :

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C} \quad (\text{I.7})$$

où  $T$  est la température et  $C$  est la constante de Curie.

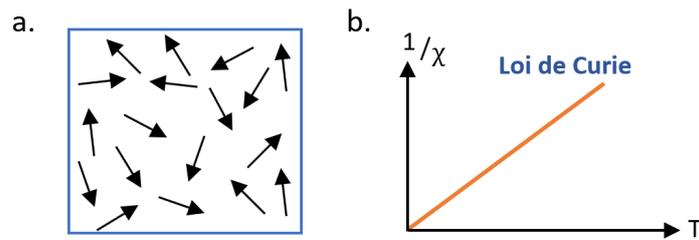


FIGURE I.5 – Illustration du comportement des moments magnétiques dans un matériau paramagnétique : avec (a) et sans champ magnétique appliqué (b).

### I.2.3 Ferromagnétisme

À l'échelle microscopique, un matériau ferromagnétique présente une aimantation spontanée même en l'absence d'un champ magnétique extérieur. Ce type de matériau est divisé en domaines, appelés domaines de Weiss, dans lesquels les moments magnétiques de spin s'orientent spontanément dans une direction donnée et de manière parallèle. Cet effet est dû au couplage d'échange entre les moments magnétiques des atomes constituant le matériau. Les domaines sont orientés de manière aléatoire les uns par rapport aux autres et sont séparés par des parois appelées parois de Bloch, ce qui entraîne une aimantation spontanée faible ou nulle. Sous l'action d'un champ magnétique externe  $\mu_0 H$ , les moments magnétiques de spin tendent à s'aligner parallèlement au champ magnétique, et les frontières des domaines disparaissent progressivement (Fig .I.6).

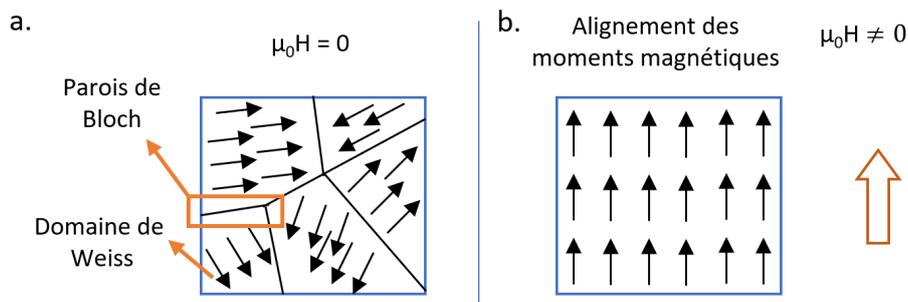


FIGURE I.6 – Schéma illustrant l'évolution des domaines de Weiss dans un matériau ferromagnétique : (a) sans champ magnétique appliqué et (b) avec champ magnétique appliqué.

Chaque matériau ferromagnétique possède une température spécifique, la température de transition de phase, appelée température de Curie  $T_C$ . Au-delà de cette température, le matériau perd ses propriétés ferromagnétiques et devient paramagnétique. Cela est dû à l'énergie thermique qui, à des températures supérieures à  $T_C$ , surpasse l'énergie de couplage ferromagnétique, provoquant un désordre des moments magnétiques.

La susceptibilité d'un matériau ferromagnétique dans le régime paramagnétique suit la loi de Curie-Weiss :

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T - T_C}{C} \quad (\text{I.8})$$

où  $T$  est la température et  $C$  est la constante de Curie.

### I.2.4 Antiferromagnétisme

Un matériau antiferromagnétique est composé de deux sous-réseaux dont les moments magnétiques sont égaux en magnitude, mais orientés de manière antiparallèle, ou parfois d'un même sous-réseau, où les moments magnétiques voisins sont orientés de manière antiparallèle (Fig .I.7). Cela se traduit par une aimantation spontanée nulle.

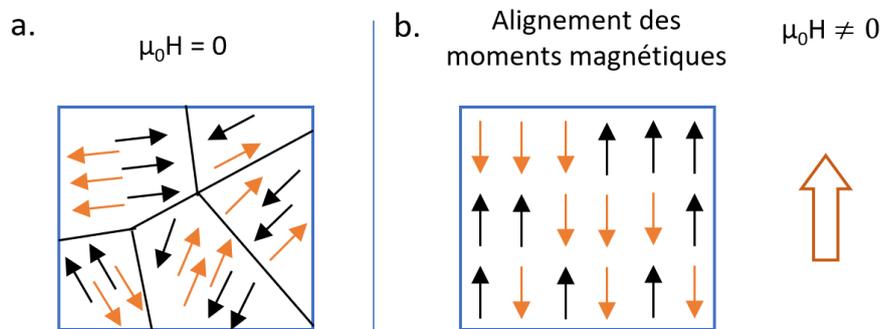


FIGURE I.7 – Schéma illustrant le comportement des moments magnétiques dans un matériau antiferromagnétique : avec (a) et sans champ magnétique appliqué (b).

A très basse température et sous l'effet d'un champ magnétique faible, les moments magnétiques des atomes restent bloqués dans leur arrangement antiparallèle. À des températures plus élevées, l'augmentation de l'énergie thermique permet à certains moments de se libérer de cet arrangement antiparallèle et de s'aligner avec le champ externe, produisant une légère aimantation. Cet effet atteint un maximum à une température spécifique, appelée température de Néel  $T_N$ , la température de transition de phase. Au-delà de cette température, l'aimantation diminue progressivement à mesure que l'énergie thermique provoque un désordre des moments magnétiques, et le matériau adopte un comportement paramagnétique.

## I.2.5 Ferrimagnétisme

Les matériaux ferrimagnétiques se caractérisent par les moments magnétiques qui sont alignés antiparallèlement, mais avec des grandeurs différentes. Lorsqu'un champ magnétique externe est appliqué, les moments magnétiques des spins tendent à s'aligner avec le champ, ce qui génère un moment magnétique total orienté dans la direction du champ magnétique (Fig. I.8). Tout comme pour les composés ferromagnétiques, la température au-delà de laquelle un matériau ferrimagnétique perd son ordre magnétique de spin sous l'effet de l'énergie thermique est appelée température de Curie  $T_C$ .

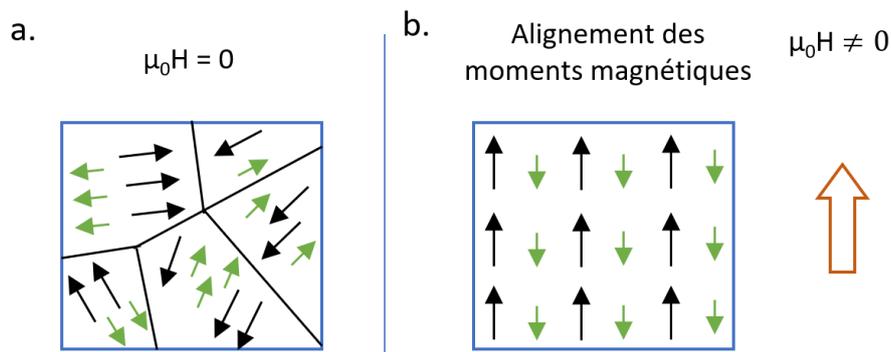


FIGURE I.8 – Schéma illustrant le comportement des moments magnétiques dans un matériau ferrimagnétique : avec (a) et sans champ magnétique appliqué (b).

## I.2.6 Interactions d'échange magnétique

Bien qu'un électron avec son spin puisse être vu comme un petit aimant, l'alignement des spins ne peut pas résulter d'une interaction magnétique dipolaire classique entre eux. L'interaction dipolaire magnétique directe entre deux électrons est extrêmement faible par rapport aux interactions électriques. En réalité, l'origine de l'alignement des spins est purement quantique. Elle découle du principe d'exclusion décrit dans les travaux de Pauli [20] en 1925 et de l'interaction d'échange découverte par Heisenberg [21] et Dirac [22] en 1926.

Le principe d'exclusion de Pauli stipule que la fonction d'onde totale d'un système de  $N$  fermions identiques, comme les électrons, doit être antisymétrique. Cela implique que si deux électrons occupent la même position, leurs spins doivent être alignés de manière antiparallèle pour que la fonction d'onde reste antisymétrique. En revanche, si les électrons occupent des positions différentes, leurs spins peuvent être alignés parallèlement. En d'autres termes, le principe d'exclusion de Pauli affirme que deux électrons ne peuvent pas parta-

ger les mêmes nombres quantiques, c'est-à-dire qu'ils ne peuvent pas être identiques en termes de position et de direction de spin. Ainsi, lorsque des électrons voisins interagissent entre eux, le principe de Pauli impose que leurs spins peuvent être alignés parallèlement ou antiparallèlement, sans favoriser l'une de ces configurations en particulier. Le système préfère énergétiquement une configuration où la distance moyenne entre les électrons est plus grande, en raison de la répulsion coulombienne, favorisant ainsi l'alignement parallèle des spins. L'énergie d'échange peut être exprimé par l'équation suivante :

$$E_{\text{échange}} = -2J_{ij} \sum_{i,j} S_i \cdot S_j \quad (\text{I.9})$$

où,  $J_{ij}$  représente l'intégrale d'échange entre les spins voisins  $S$  aux sites  $i$  et  $j$ . En fonction des distances interatomiques,  $J_{ij}$  peut être positif ou négatif. Une valeur positive favorise un couplage ferromagnétique, tandis qu'une valeur négative implique un couplage antiferromagnétique.

### I.2.6.1 Interaction d'échange direct

L'échange direct résulte d'un chevauchement direct des orbitales des cations voisins les plus proches, sans l'intervention d'un anion intermédiaire. Cette interaction est inversement proportionnelle à la distance entre les cations.

### I.2.6.2 Interactions d'échange indirect

**Interaction de super-échange** L'échange indirect se produit lorsque les orbitales des cations magnétiques ne se chevauchent pas directement, mais interagissent via un anion non magnétique. Ce phénomène a été observé pour la première fois par Kramers en 1934 dans le composé MnO [23], où il a remarqué que les atomes de Mn peuvent interagir entre eux malgré la présence d'atomes d'oxygène non magnétiques. Il a proposé une interaction d'échange se produisant via un ligand non magnétique, appelée interaction de superéchange.

Dans la structure spinelle (Cf. section I.4), les cations situés sur les sites tétraédriques (sites A) et octaédriques (sites B) sont séparés par les anions. Des interactions de super-échange se produisent, impliquant un échange indirect via les orbitales  $p$  des anions, et les orbitales des cations suffisamment fortes pour aligner les moments magnétiques. Ces interactions de super-échange peuvent être ferromagnétiques ou antiferromagnétiques, selon la structure électronique des cations impliqués (électrons  $3d$ ) ainsi que les angles de liaison

entre les ligands et les cations [24]. Les interactions magnétiques dominantes dans la structure spinelle sont les interactions A-X-B à 125°, les interactions B-X-B à 90°, ainsi que les interactions directes B-B [25]. Par exemple, l'interaction entre deux ions  $\text{Cr}^{3+}$  -  $\text{Cr}^{3+}$  situés dans un site octaédrique via un atome d'oxygène est ferromagnétique à 90°, tandis qu'elle devient antiferromagnétique lorsque les ions interagissent avec un angle de 180°.

Aussi bien, l'interaction RKKY est une interaction indirecte à longue portée entre des moments magnétiques dans un métal. Elle modélise le couplage des moments magnétiques nucléaires ou des spins d'électrons localisés dans les couches  $d$  ou  $f$ , à travers les électrons de conduction.

**Interaction de double échange** Un autre mécanisme a été proposé par Zener en 1951 [26], appelé *double échange*, qui se distingue de l'échange direct et de l'interaction de superéchange, et qui peut également influencer l'alignement des spins. Ce mécanisme repose sur le transfert d'électrons entre les orbitales  $3d$  de deux cations via un ion non magnétique intermédiaire, favorisant ainsi un alignement ferromagnétique des spins. Il est à noter que le double échange ne peut se produire qu'entre des atomes de même nature, mais ayant des états de valence différents.

## I.2.7 Lien entre magnétisme et thermoélectricité

Selon la formule de Mott, le coefficient Seebeck pour les matériaux métalliques ou les semiconducteurs dégénérés est proportionnel à la dérivée de la conductivité électrique  $\sigma$  par rapport à l'énergie  $E$  au niveau de Fermi, exprimé par [27] :

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left( \frac{\partial \ln \sigma(E)}{\partial E} \right)_{E=E_F} \quad (\text{I.10})$$

avec  $\sigma(e) = en(E)\mu(E)$ , où  $\sigma$  est la conductivité électrique,  $n$  la densité de porteurs de charge et  $\mu$  la mobilité des porteurs.

Le coefficient Seebeck  $S$  est donc fortement lié à la structure électronique du matériau, dont dépendent également les propriétés magnétiques. L'influence du magnétisme peut se manifester par une modification de la structure de bande, modifiant ainsi le pouvoir thermoélectrique  $S$  sous l'action d'un champ magnétique appliqué, comme observé dans les pyrites [4]. Elle peut également se traduire par l'introduction de termes entropiques bénéfiques pour  $S$ , comme cela a été rapporté dans les oxydes [28, 29]. Il a aussi été récemment

montré que le coefficient Seebeck peut être fortement impacté par l'entropie associée aux spins dans des thiospinelles  $\text{CuCrTiS}_4$  [30], et que la présence de spins désordonnés entraîne une augmentation du coefficient Seebeck.

Par ailleurs, la résistivité électrique  $\rho$  peut être affectée dans les matériaux magnétiques par l'application d'un champ magnétique, ce qui peut réduire la résistivité de manière significative, comme observé dans le composé  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ , caractérisé par une magnétorésistance importante et négative autour de sa température de transition [31]. Enfin, la conductivité thermique  $\kappa_{\text{réseau}}$  peut également être réduite par un fort couplage spin-phonon.

## I.3 L'effet magnétocalorique

### I.3.1 Introduction

L'effet magnétocalorique est la variation de température ou d'entropie d'un matériau magnétique lorsqu'il est soumis à un champ magnétique extérieur. Cette propriété a été mise en évidence en 1881 par le physicien allemand Warburg, qui observa une élévation de la température lorsqu'il plaçait du fer dans un champ magnétique, suivie d'une chute de température en le retirant [32]. Ce n'est qu'en 1926 que Debye et Giaouque [33, 34] ont pu expliquer thermodynamiquement ce phénomène et proposer l'utilisation de processus d'aimantation/désaimantation adiabatique pour atteindre de basses températures. Peu après, Giaouque et McDougall ont confirmé expérimentalement ce mécanisme avec un prototype utilisant le sel paramagnétique de gadolinium  $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  permettant d'atteindre une température de 0,25 K en partant de 1,5 K sous un champ magnétique de 0,8 T.

Depuis, la réfrigération magnétique est devenue largement utilisée dans le domaine des très basses températures. Cependant, il a fallu attendre les années soixante-dix pour que cette technologie soit adaptée pour fonctionner à température ambiante. Ainsi, en 1976, Brown a réalisé une avancée significative en obtenant une différence de température de 47 K entre l'échangeur chaud (à 319 K) et l'échangeur froid (à 272 K) en utilisant du gadolinium sous un champ magnétique de 7 T [35].

### I.3.2 Principe

L'effet magnétocalorique est une propriété intrinsèque à certains matériaux magnétiques, qui provoque un changement de leur température en réponse à un champ magnétique externe, un phénomène également désigné sous le nom de démagnétisation ou magnétisation adiabatique. Cet effet découle de l'interaction entre les spins et le champ magnétique appliqué, entraînant une modification de l'entropie  $S$  du matériau. En effet, cette dernière est la somme de deux contributions : l'entropie magnétique relative à l'arrangement des spins dans le système  $S_M$ , et celle associée à la température du système, incluant à la fois l'entropie de réseau  $S_R$  et l'entropie électronique  $S_E$ .

Généralement, l'entropie électronique et de réseau sont indépendantes du champ magnétique, tandis que l'entropie magnétique en dépend fortement. Donc, l'entropie totale peut être exprimée comme suit [36] :

$$S(T, H) = S_M(T, H) + S_E(T) + S_R(T) \quad (\text{I.11})$$

Lorsqu'un champ magnétique est appliqué, les moments magnétiques tendent à s'aligner avec le champ, ce qui réduit l'entropie magnétique. Dans des conditions isothermes et pour une variation de champ appliqué  $\Delta H$ , l'entropie magnétique varie de  $\Delta S_M(T, \Delta H)$ , tandis que  $S_R$  et  $S_E$  restent constantes. Cette variation de l'entropie magnétique, appelée variation de l'entropie isotherme (Fig. I.9. a).

En revanche, dans des conditions adiabatiques où le système n'échange pas de chaleur avec le milieu extérieur, l'entropie totale du matériau demeure constante. Ainsi, tandis que l'entropie magnétique diminue, celles du réseau et électronique augmentent ( $\Delta(S_R + S_E) = -\Delta S_M$ ), entraînant un échauffement du système et donc une élévation de sa température. Cette variation de température est appelée variation de température adiabatique  $\Delta T_{ad}(T)$ . Inversement, si le processus est réversible, une désaimantation adiabatique provoque une diminution de la température du matériau jusqu'à sa valeur initiale (Fig. I.9. b).

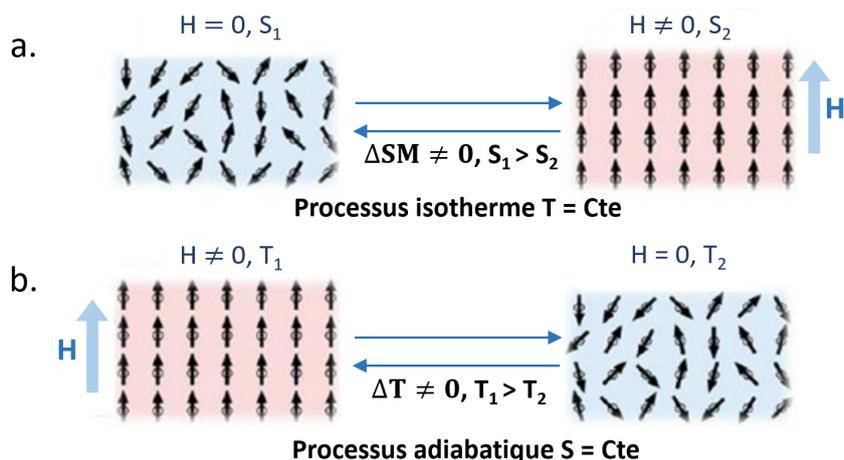


FIGURE I.9 – Principe de l'effet magnétocalorique.

La Fig. I.10 illustre graphiquement l'évolution de l'entropie d'un matériau ferromagnétique en fonction de la température, au voisinage de sa température de Curie  $T_C$ , pour deux valeurs différentes du champ magnétique appliqué  $H_0$  et  $H_1$ . Sur cette figure apparaissent les deux grandeurs magnétocaloriques  $\Delta S_M$  et  $\Delta T_{ad}$ . La valeur de  $\Delta T_{ad}$  peut être déterminée comme la différence isentropique entre les courbes  $S(T)$  à  $H_0$  et  $H_1$ . Par contre, la différence entre les courbes entropiques à  $H_0$  et  $H_1$  à une température donnée représente la variation de l'entropie magnétique  $\Delta S_M$ .

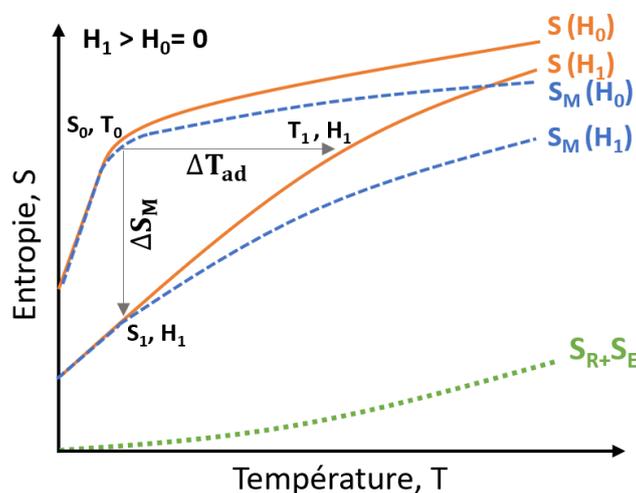


FIGURE I.10 – Diagramme S-T illustrant l'effet magnétocalorique pour deux valeurs différentes du champ magnétique,  $H_0$  et  $H_1$ . La ligne verte représente l'entropie combinée du réseau et du système électronique, tandis que les lignes bleues indiquent l'entropie magnétique pour les deux champs magnétiques.  $(S_0, T_0)$  et  $(S_1, T_1)$  correspondent à l'entropie et à la température associées au champ magnétique  $H_0$  et  $H_1$ , respectivement. D'après [36].

### I.3.3 Approches thermodynamiques

Pour mieux comprendre l'origine physique de l'effet magnétocalorique, il est essentiel de rappeler les notions thermodynamiques fondamentales d'un système soumis à un champ magnétique. Les grandeurs thermodynamiques de ce système sont décrites à travers l'enthalpie libre  $G$ , aussi appelée énergie libre de Gibbs. Cette fonction dépend de variables intensives comme la température  $T$ , la pression  $P$  et le champ magnétique  $\mu_0 H$ . L'enthalpie libre  $G$  peut être exprimée en fonction de l'énergie interne  $U$ , du volume  $V$ , de l'entropie magnétique  $S_M$ , et de l'aimantation  $M$  :

$$G(T, P, H) = U + PV - TS_M - M\mu_0 H \quad (\text{I.12})$$

La différentiel totale de  $G$  s'écrit après simplification :

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{\mu_0 H} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial \mu_0 H} \right)_T d\mu_0 H = -S_M dT - M d\mu_0 H \quad (\text{I.13})$$

A partir de l'équation I.13, l'entropie magnétique  $S_M$  et l'aimantation  $M$  peuvent être définies comme les dérivées partielles de  $G$  par rapport à  $T$  et  $\mu_0 H$  respectivement :

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{\mu_0 H} = -S_M \quad \text{et} \quad \left( \frac{\partial G}{\partial \mu_0 H} \right)_T = -M \quad (\text{I.14})$$

En appliquant la propriété des dérivées secondes croisées de  $G$ , nous obtenons la célèbre relation de Maxwell qui relie la variation d'entropie magnétique  $\Delta S_M$  à l'aimantation  $M$ , au champ magnétique  $H$  et à la température  $T$  [37] :

$$\frac{\partial}{\partial \mu_0 H} \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial G}{\partial \mu_0 H} \right) \quad (\text{I.15})$$

Ce qui donne :

$$\mu_0 \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H = \left( \frac{\partial S_M}{\partial H} \right)_T \quad (\text{I.16})$$

En intégrant l'équation de Maxwell I.16 sur un intervalle de champ magnétique, on obtient la variation de l'entropie magnétique  $\Delta S_M$  :

$$\Delta S_M(T, \mu_0 H) = S_M(T, \mu_0 H) - S_M(T, 0) = \int_0^{\mu_0 H} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (\text{I.17})$$

Ici,  $\Delta S_M$  représente la variation de l'entropie magnétique, tandis que  $S_M(T, 0)$  et  $S_M(T, \mu_0 H)$  désignent respectivement l'entropie magnétique en l'absence de champ magnétique et sous l'effet d'un champ  $\mu_0 H$ . Après approximation, l'équation I.17 devient :

$$\Delta S_M \left( \frac{T_i + T_{i+1}}{2} \right) = \frac{1}{T_{i+1} - T_i} \left[ \int_0^{\mu_0 H} M(T_{i+1}, H) dH - \int_0^{\mu_0 H} M(T_i, H) dH \right] \quad (I.18)$$

où  $M(T_i)$  et  $M(T_{i+1})$  sont les valeurs expérimentales de l'aimantation mesurées respectivement aux températures  $T_i$  et  $T_{i+1}$ .

Dans ce travail, le calcul de l'entropie magnétique  $\Delta S_M$  a été réalisé en utilisant l'équation I.18 en se basant sur les mesures expérimentales des isothermes d'aimantation  $M(\mu_0 H, T)$ . Cette méthode repose sur le principe que la variation de l'entropie magnétique à la température moyenne  $\frac{T_i + T_{i+1}}{2}$  correspond à l'aire comprise entre deux isothermes mesurées à  $T_i$  et  $T_{i+1}$ , divisée par la différence de température entre ces deux courbes, comme illustré dans la figure I.11. En traçant la variation de  $\Delta S_M$  en fonction de la température, nous constatons que le maximum de la variation d'entropie magnétique  $\Delta S_M^{\max}$  se situe autour de la température de Curie  $T_C$ . L'erreur associée à ce calcul dépend des incertitudes liées aux mesures de l'aimantation, de la température et du champ magnétique. L'accumulation de ces incertitudes peut entraîner une marge d'erreur relative pouvant atteindre 10% [36].

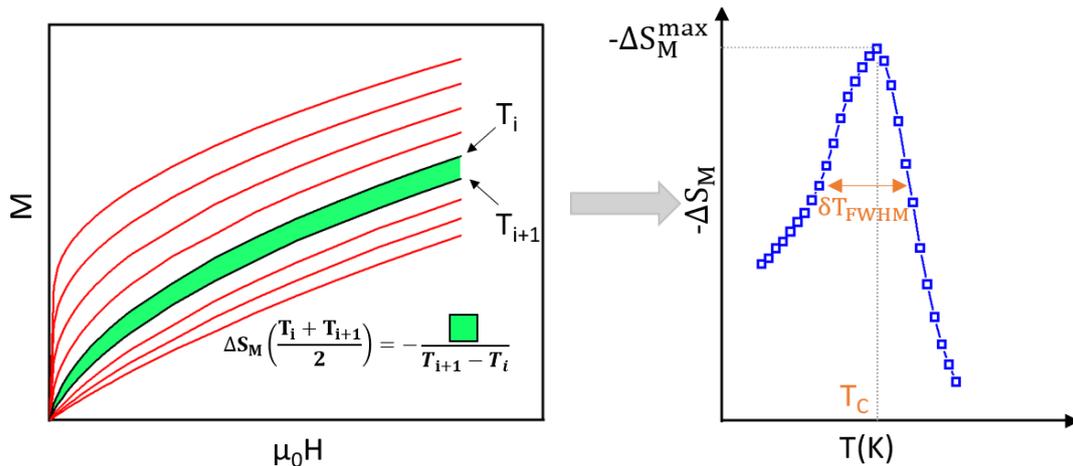


FIGURE I.11 – Illustration des isothermes d'aimantation montrant l'aire entre deux isothermes successives  $T_i$  et  $T_{i+1}$ , et la variation de l'entropie magnétique  $\Delta S_M$  avec un maximum autour de  $T_C$ .

### I.3.4 De l'effet magnétocalorique à la réfrigération magnétique

Les systèmes de réfrigération traditionnels, couramment utilisés dans les réfrigérateurs domestiques et industriels, reposent sur l'emploi d'un compresseur pour réaliser des cycles thermodynamiques impliquant la compression et la détente d'un fluide réfrigérant. Ce fluide subit des changements d'état (évaporation, compression, condensation et détente). Bien que cette technologie soit efficace, elle présente plusieurs inconvénients. Les fluides réfrigérants utilisés, comme les chlorofluorocarbures (CFC) et les hydrofluorocarbures (HCFC), sont néfastes pour l'environnement et contribuent à l'effet de serre. D'autre part, les compresseurs utilisés provoquent du bruit et des vibrations. Les risques environnementaux associés aux fluides frigorigènes, combinés aux enjeux énergétiques, incitent les chercheurs à explorer de nouvelles technologies alternatives.

Ainsi, la réfrigération magnétocalorique, apparaît comme une technologie prometteuse et alternative aux systèmes de réfrigération traditionnels. Elle permet de remplacer le cycle « compression/décompression » utilisé dans la réfrigération classique par un cycle « aimantation/désaimantation » du matériau magnétoréfrigérant [38]. Elle présente deux avantages majeurs, à la fois économiques et environnementaux :

- Une efficacité énergétique plus élevée, pouvant atteindre 60 %, tandis que les systèmes conventionnels sont autour de 40 %.
- L'absence de gaz nocifs comme CFC, les HFC et les hydrochlorofluorocarbures (HCFC), qui font partie des gaz à effet de serre responsables du réchauffement climatique.

Le principe de la réfrigération magnétique se décompose en quatre étapes, comme illustré dans la figure I.12 :

- a) Lorsque le matériau magnétoréfrigérant à une température  $T_0$  n'est soumis à aucun champ magnétique ( $H_1 = 0$ ), les moments magnétiques de spins s'orientent aléatoirement, entraînant ainsi une entropie magnétique  $S_M$  significative.
- b) L'application d'un champ magnétique dans un processus adiabatique ( $H_2 > 0$ ) réorganise les moments magnétiques, réduisant ainsi l'entropie magnétique et provoquant une augmentation de la température du matériau.
- c) L'excès de chaleur est ensuite évacuée par un fluide caloporteur tel que l'air ou l'eau.
- d) Lorsque le champ magnétique est annulé ( $H_3 = 0$ ) dans un processus adiabatique, le matériau retourne à un état désordonné, ce qui entraîne une augmentation de l'entropie magnétique  $S_M$ .

Le froid ainsi généré est ensuite récupéré par le système de réfrigération pour refroidir l'environnement ou l'objet cible. Le matériau magnétofrigorant retourne à sa température initiale. Si ce processus est répété, un cycle réversible est alors créé.

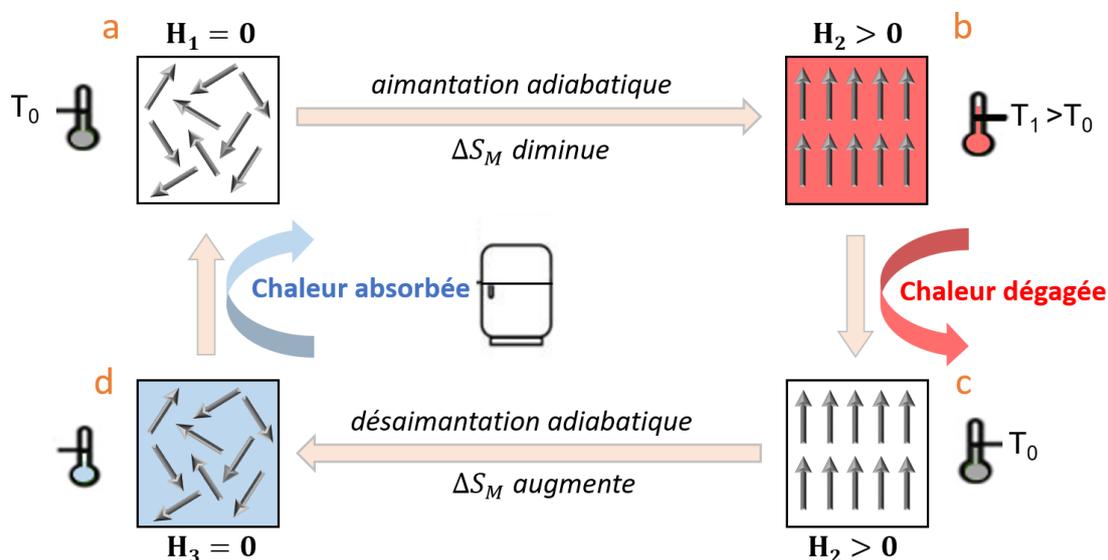


FIGURE I.12 – Schéma d'un cycle d'aimantation-désaimantation adiabatique montrant le mécanisme de l'effet magnéto-calorique. Inspiré de [39].

### I.3.5 Evaluation des matériaux magnéto-caloriques

La variation de l'entropie magnétique  $\Delta S_M$  est une grandeur essentielle pour évaluer les propriétés magnéto-caloriques d'un matériau. Une valeur élevée de  $\Delta S_M$  indique que le matériau possède de bonnes propriétés magnéto-caloriques. De plus, l'allure de la courbe de  $\Delta S_M(T)$  et sa valeur maximale autour de la température de transition  $T_C$  sont étroitement liées à la nature de la transition magnétique, qu'elle soit du premier ou du second ordre.

Les transitions du premier ordre impliquent une chaleur latente. Lors de ces transitions, le système absorbe ou libère une quantité de chaleur. Un exemple classique de transition de premier ordre est la fusion de la glace en eau à  $0^\circ\text{C}$  sous pression atmosphérique. Dans un système magnétique, la nature de la transition est déterminée par les dérivées premières de l'énergie libre de Gibbs (Eq.I.12) par rapport à la température et au champ magnétique. Lors d'une transition de premier ordre, ces dérivées sont discontinues, ce qui signifie que l'entropie  $S$  et l'aimantation  $M$  subissent des changements brusques au point de transition [40, 41]. Cette classe de matériaux présente un effet magnéto-calorique géant, caractérisé par

des variations significatives  $\Delta S_M(T)$  sur une plage de température réduite  $\delta T_{FWHM}$ . Toutefois, ces matériaux peuvent présenter une hystérèse magnétique et thermique significative, entraînant des pertes dans les performances des propriétés magnéto-caloriques.

Par ailleurs, les transitions du second ordre se caractérisent par des dérivées premières continues. L'avantage des matériaux présentant une transition du 2<sup>nd</sup> ordre est qu'ils possèdent une large gamme de température de fonctionnement et une faible hystérèse magnétique et thermique, bien que la valeur de  $\Delta S_M(T)$  soit inférieure à celle des matériaux de premier ordre [42, 43]. La figure I.13 illustre les transitions de phase magnétique de premier et de second ordre, ainsi que les variations associées de l'entropie magnétique.

Bien que la valeur maximale de la variation d'entropie magnétique  $|\Delta S_M^{max}|$  soit un critère essentiel pour évaluer les propriétés magnéto-caloriques d'un matériau, elle ne permet pas d'obtenir une estimation complète de leur performances magnéto-caloriques. Pour comparer les matériaux réfrigérants, il est nécessaire de prendre en compte un autre paramètre important : le pouvoir de refroidissement relatif (*Relative Cooling Power, RCP*) [44, 45]. Ce paramètre représente, de manière générale, la capacité du matériau réfrigérant à transférer la chaleur entre les sources chaude et froide dans un cycle de réfrigération magnétique idéal.

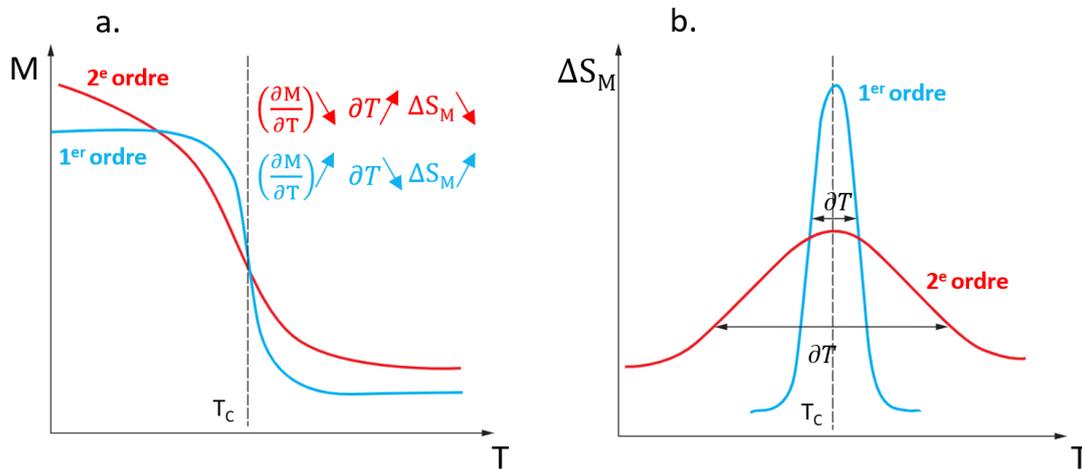


FIGURE I.13 – Transitions de phase (a) et variations d'entropie magnétique associées (b) [46].

Le calcul du pouvoir de refroidissement relatif (RCP) est lié à la valeur de  $\Delta S_M$  et peut être défini comme suit :

$$RCP = |-\Delta S_M^{max}| \times \delta T_{FWHM} \quad (I.19)$$

où  $-\Delta S_M^{max}$  est la valeur maximale de  $\Delta S_M$ , et  $\delta T_{FWHM}$  est la largeur à mi-hauteur du pic de la courbe  $\Delta S_M(T)$ .  $\delta T_{FWHM}$  est définie par  $\delta T_{FWHM} = T_{chaud} - T_{froid}$ , où  $T_{chaud}$  et  $T_{froid}$  sont les températures correspondant à la moitié de la valeur maximale de  $\Delta S_M$ . La figure I.14 présente une illustration graphique de RCP.

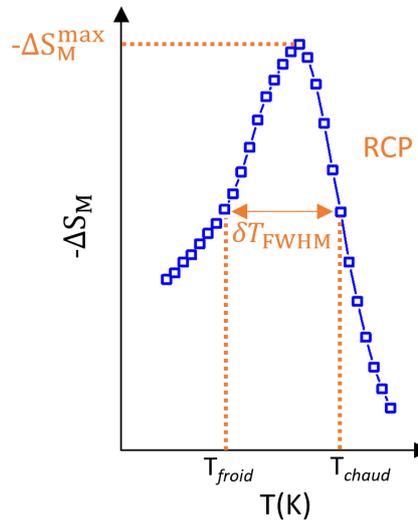


FIGURE I.14 – Schéma illustrant les paramètres pour le calcul du pouvoir de refroidissement relatif.

En résumé, un matériau magnéto­réfrigérant idéal doit répondre aux critères suivants :

- Un effet magnéto­calorique très élevé, c'est-à-dire des valeurs importantes de  $-\Delta S_M$  sur une large gamme de températures.
- Une température de transition proche de l'ambiante (transition du 2<sup>nd</sup> ordre).
- Une absence d'hystérèse magnétique et thermique pour minimiser les pertes d'énergie.
- Des matériaux peu coûteux, non toxiques, et faciles à synthétiser.

Le gadolinium (Gd) est considéré comme le matériau de référence pour la réfrigération magnétique à température ambiante [47]. C'est le premier matériau qui a permis de valider cette technologie à température ambiante, et il est toujours utilisé pour tester les prototypes. Avec une température de Curie  $T_C = 293\text{K}$  et un changement d'entropie magnétique de  $\Delta S_M = 10,2\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  sous un champ magnétique de 5 T [48, 49], le Gd est le seul élément magnétique pur adapté à ces applications. Cependant, son coût élevé (jusqu'à 4000 \$ par kg) et ses ressources limitées le rendent inadapté pour des applications grand public. Il est donc crucial de trouver de nouveaux matériaux alternatifs pour les applications de réfrigération magnétique.

## I.4 Les matériaux de structure spinelle

### I.4.1 La structure spinelle

Les composés spinelles ayant la formule générale  $AB_2X_4$  où A et B sont des cations et X un anion chalcogène (O, S, Se, Te), adoptent une structure cristalline similaire à celle du spinelle  $MgAl_2O_4$ , le composé parent de cette famille [50]. Dans cette structure, les cations  $Mg^{2+}$  et  $Al^{3+}$  peuvent être remplacés par une large variété de cations divalents et trivalents respectivement, ce qui confère à ces matériaux des propriétés électriques, magnétiques et structurales remarquables [51].

La structure cristalline du spinelle a été initialement identifiée par Bragg [52] et Nishikawa [53] en 1915. La majorité des spinelles appartiennent au groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$ , et leur formule chimique générale est  $A^{2+}B_2^{3+}X_4^{2-}$ . Les sites A sont occupés par des cations divalents, tandis que les sites B sont occupés par des cations trivalents. Le symbole X est généralement un anion chalcogène. Lorsque X est un ion sulfure  $S^{2-}$ , ces composés sont appelées thiospinelles. La figure I.15 présente la structure cristalline du spinelle  $MgAl_2O_4$ , et montre la répartition des ions A dans les sites tétraédriques et des ions B dans les sites octaédriques.

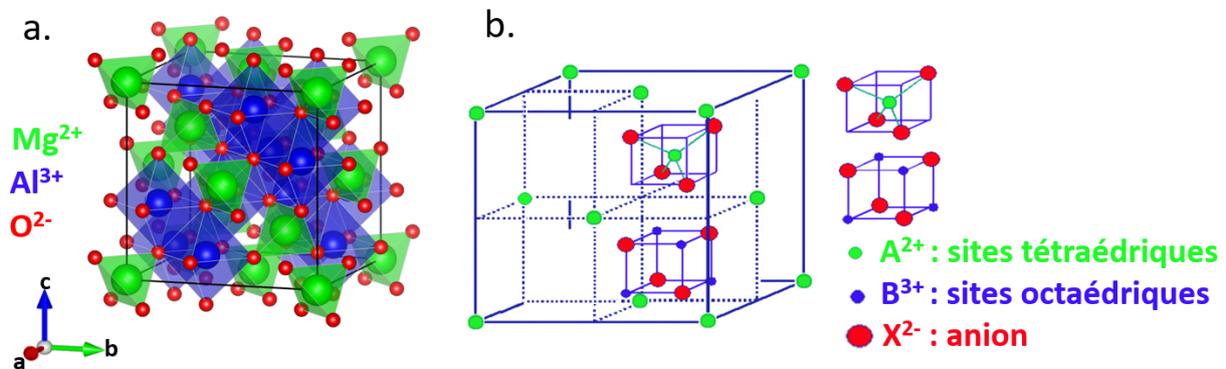


FIGURE I.15 – Structure cristalline du spinelle cubique et arrangement des cations dans les sites A tétraédriques et B octaédriques (a), ainsi qu'une représentation schématisée de la cellule conventionnelle du spinelle (b) [54].

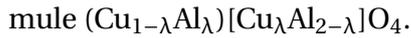
La cellule unitaire primitive du spinelle contient deux unités moléculaires,  $2AB_2X_4$ , et est représentée par deux octants (Fig. I.15. b). Ainsi, quatre cellules unitaires primitives, arrangées se combinent pour former la cellule cubique conventionnelle du spinelle. Dans cette structure, les anions forment un arrangement cubique à face centré compact, au sein duquel les cations se répartissent entre les sites tétraédriques ( $Td$ ) et les sites octaédriques ( $Oh$ ).

La maille unitaire conventionnelle comprend 32 anions, définissant 32 sites octaédriques et 64 sites tétraédriques. Parmi ces sites, seuls 8 sites tétraédriques et 16 sites octaédriques sont occupés par les cations. Les cations sur les sites A sont entourés par quatre anions X, formant une configuration  $AX_4$ , tandis que les cations sur les sites B sont entourés par six anions X, formant une configuration  $BX_6$ .

## I.4.2 Distribution cationique

La répartition des cations dans les spinelles peut varier, entraînant une occupation différente des cations A et B dans les sites tétraédriques et octaédriques, respectivement [55]. En fonction de cette distribution, les spinelles se classent en trois catégories : normaux, inverses et complexes. Pour représenter ces différentes configurations, la notation  $(A_{1-\lambda}B_\lambda)[B_{2-\lambda}A_\lambda]O_4$  est utilisée pour décrire les possibilités d'inversion, avec  $\lambda$  est le taux d'inversion. Par convention, les cations placés entre parenthèses occupent les sites tétraédriques, tandis que ceux placés entre crochets occupent sur les sites octaédriques.

- Spinelles normales : Dans ce cas  $\lambda = 0$ . Les cations divalents occupent généralement les sites A tétraédriques, tandis que les cations trivalents occupent les sites B octaédriques [56]. Un exemple typique de spinelle normale est l'oxyde  $MgAl_2O_4$ . Ainsi, les spinelles chromites,  $MCr_2O_4$ , où M représente des métaux divalents tels que Fe, Mg, Mn, Co, Ni ou Zn, sont systématiquement des spinelles normales, en raison de la forte préférence pour occuper les sites octaédriques de l'ion  $Cr^{3+}$  de configuration électronique  $d^3$  [57].
- Spinelles inverses : Dans ce cas,  $\lambda = 1$ . Barth et Posnjak [58] ont identifié une distribution cationique où la moitié des cations  $B^{3+}$  occupent les sites A, tandis que les cations  $A^{2+}$  et les  $B^{3+}$  restants se trouvent sur les sites B. Cette configuration est décrite par la formule  $(B)[AB]X$ . Un exemple classique est la magnétite,  $Fe_3O_4$  [59]. Dans ce composé, le fer existe sous deux états d'oxydation :  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$ . Le  $Fe^{2+}$  avec sa configuration électronique  $d^6$ , préfère les sites octaédriques en raison d'une stabilisation de champ cristallin (CFSE) plus élevée, tandis que le  $Fe^{3+}$  avec sa configuration  $d^5$ , n'a pas de préférence pour l'un ou l'autre site [60]. Ainsi, la formule de la magnétite s'écrit  $(Fe^{3+})[Fe^{2+}Fe^{3+}]O_4^{2-}$ .
- Spinelles complexes : Dans ce cas,  $0 < \lambda < 1$ . Les spinelles complexes sont définies comme intermédiaires entre les spinelles normales et inverses. Un exemple est le spinelle complexe  $CuAl_2O_4$ , dans lequel les cations  $Cu^{2+}$  et  $Al^{3+}$  occupent partiellement à la fois les sites octaédriques et tétraédriques [61]. Cette configuration peut être décrite par la for-



Différents facteurs peuvent influencer sur ce taux d'inversion, tels que le rayon cationique, leur charge, les interactions de Coulomb entre eux, ainsi que l'énergie de stabilisation du champ cristallin (CFSE) entre les sites tétraédriques et octaédriques. Généralement, les interstices tétraédriques sont plus petits que les interstices octaédriques, ce qui fait que les cations ayant un rayon plus petit préfèrent occuper les sites A, tandis que les cations plus grands tendent à se localiser sur les sites B. Selon la théorie du champ cristallin, l'énergie de préférence pour les sites octaédriques (OSPE) est définie comme la différence d'énergie de stabilisation entre les champs octaédriques et tétraédriques. Une valeur absolue plus élevée de l'OSPE indique que les cations auront tendance à occuper les interstices octaédriques [24].

Le tableau I.1 présente quelques exemples illustrant la valeur de l'énergie de stabilisation du champ cristallin (CFSE) pour certains cations dans les sites tétraédriques et octaédriques, ainsi que l'énergie de préférence pour les sites octaédriques (OSPE). Par exemple, ce tableau montre que la valeur absolue de l'OSPE pour  $\text{Mn}^{3+}$  ( $95,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) est plus grande que celle pour  $\text{Mn}^{2+}$  ( $0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), indiquant que  $\text{Mn}^{3+}$  préfère occuper les sites octaédriques, tandis que  $\text{Mn}^{2+}$  tend à occuper les sites tétraédriques. En conséquence,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  est un spinelle normal avec la formule  $(\text{Mn}^{2+})[\text{Mn}^{3+}]_2\text{O}_4$ .

TABLEAU I.1 – Nombre d'électrons 3d, énergie de stabilisation du champ cristallin (CFSE) entre les sites tétraédriques et octaédriques ainsi que l'énergie de préférence de site octaédrique (OSPE) pour quelques ions de métaux de transition 3d [62].

Ion	Nombre d'électrons 3d	CFSE* ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )		OSPE* ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
		Octaédrique	Tétraédrique	
$\text{Fe}^{2+}$	6	-49,8	-33,1	-16,7
$\text{Fe}^{3+}$	5	0	0	0
$\text{Cr}^{3+}$	3	-224,7	-66,9	-157,8
$\text{Co}^{2+}$	7	-92,9	-61,9	-31,0
$\text{Co}^{3+}$	6	-188,3	-108,8	-79,5
$\text{Mn}^{2+}$	5	0	0	0
$\text{Mn}^{3+}$	4	-135,6	-40,2	-95,4

\* CFSE : Crystal Field Stabilization Energy; OSPE : Octahedral Site Preference Energy

### I.4.3 Champ électrique cristallin et effet de Jahn-Teller

Dans la structure spinelle, les niveaux  $d$  des métaux de transition, occupant les sites A tétraédriques et B octaédriques, jouent un rôle crucial dans le magnétisme ainsi que dans la structure électronique du matériau. En effet, le champ électrique cristallin résultant de l'interaction électrostatique entre les orbitales  $d$  des cations et les orbitales  $p$  des anions voisins lève la dégénérescence des cinq orbitales  $d$  [63]. La figure I.16 illustre la division des cinq niveaux dégénérés  $d$  par le champ cristallin, représentatif des composés spinelles, pour un environnement tétraédrique et octaédrique de l'ion métallique.

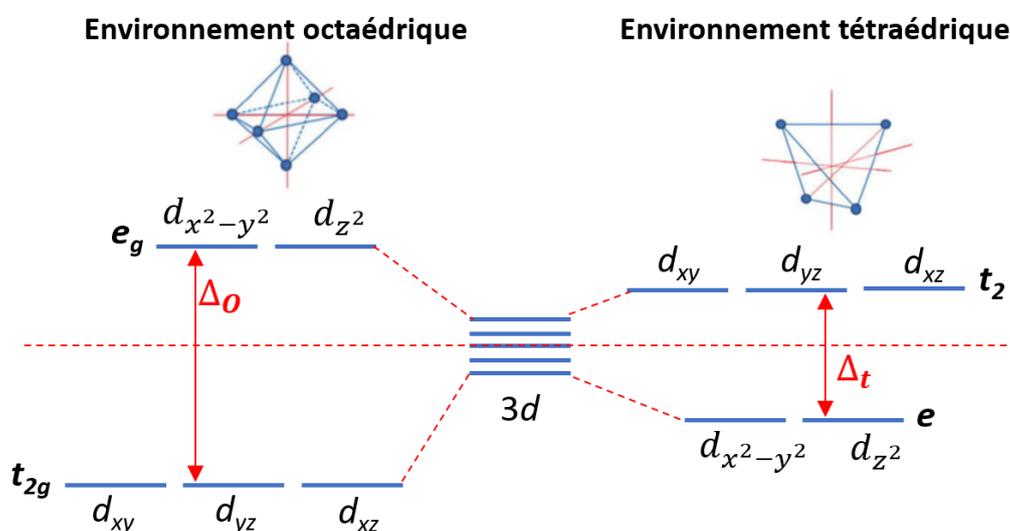


FIGURE I.16 – Levée de la dégénérescence des orbitales  $d$  dans les composés spinelles, sous l'influence d'un champ cristallin dans des environnements octaédrique et tétraédrique [59].

Le champ cristallin entraîne une division des niveaux des orbitales  $d$  en deux sous-niveaux : un premier sous-niveau  $t_{2g}$ , triplement dégénéré (orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$ ), et un deuxième sous-niveau  $e_g$ , doublement dégénéré (orbitales  $d_{z^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$ ). En fonction de la symétrie du site occupé par le cation, deux possibilités se présentent quant à l'ordre des sous-niveaux d'énergie [24]. En symétrie octaédrique ( $O_h$ ), les trois orbitales d'énergie inférieure  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  forment le sous-niveau  $t_{2g}$ , tandis que les deux orbitales d'énergie supérieure  $d_{z^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$  constituent le sous-niveau  $e_g$ . La séparation d'énergie entre ces orbitales est désignée par  $\Delta_o$ . En revanche, en symétrie tétraédrique ( $T_d$ ), les orbitales d'énergie inférieure  $d_{z^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$  forment le sous-niveau  $e$ , tandis que les orbitales d'énergie supérieure  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  constituent le sous-niveau  $t_2$ . La différence d'énergie entre ces orbitales est notée  $\Delta_t$ .

En fonction de la valence de l'ion métallique de transition, les cinq niveaux  $d$  peuvent être occupés par un maximum de 10 électrons, conformément au principe d'exclusion de Pauli. Ainsi, chaque niveau électronique est d'abord occupé par un électron de même spin (spin-up) avant d'être rempli par un électron de spin opposé (spin down). Dans ce cas, on parle de configuration *high spin*. Par contre, si la séparation des niveaux énergétiques est forte, les niveaux d'énergie les plus bas sont complètement occupés avant que les niveaux excités ne commencent à se remplir, ce qui conduit à un état de *low spin*.

L'effet de Jahn-Teller, ou distorsion de Jahn-Teller, décrit la déformation géométrique des molécules et des ions due à certaines configurations électroniques spécifiques. Cet effet stipule que les systèmes électroniques avec une dégénérescence orbitale sont intrinsèquement instables et subissent une déformation structurelle afin de réduire leur symétrie et abaisser leur énergie, levant ainsi la dégénérescence orbitale [64]. L'effet Jahn-Teller se manifeste particulièrement lorsque les orbitales dégénérées sont partiellement occupées de manière inégale. Cela génère une instabilité dans la structure du système. Cette instabilité entraîne une distorsion géométrique visant à lever la dégénérescence orbitale et à minimiser l'énergie globale dans le système.

Les composés spinelles ont joué un rôle essentiel dans la compréhension de cet effet, notamment en raison des électrons  $3d$  des métaux de transition occupant les sites octaédriques et tétraédriques. Par exemple, comme illustré dans la figure I.16, les ions ayant des configurations électronique  $d^4$  et  $d^9$  dans un site octaédrique, ou  $d^1$  et  $d^6$  dans un site tétraédrique, sont souvent appelés "ions Jahn-Teller" [65]. Ces ions peuvent provoquer des distorsions structurelles dans le réseau cristallin.

#### I.4.4 Spinelles chalcogénures

De nombreuses études ont porté sur les composés spinelles chalcogénures  $AB_2X_4$  (où A et B sont des métaux, et X = O, S, Se ou Te). En raison de la grande variété de substitutions cationiques sur les sites A et B, impliquant des ions de tailles et de caractères magnétiques différents, ces spinelles présentent une large gamme de propriétés magnétiques, optiques et électriques [66–68].

Les propriétés physiques varient considérablement, allant des spinelles oxydes (X = O) aux spinelles chalcogénures (X = S, Se, Te) [69]. Les spinelles oxydes sont généralement semi-conductrices ou isolantes avec des interactions antiferromagnétiques, tandis que les spinelles chalcogénures présentent des comportements ferro- ou ferrimagnétiques, avec des

propriétés allant de l'isolant au semi-conducteur, et même au métallique. Un aspect remarquable des spinelles réside dans la diversité des propriétés magnétiques et électriques, qui varient considérablement en fonction de la nature du cation A [70], comme illustré dans le diagramme de phase de la figure I.17.

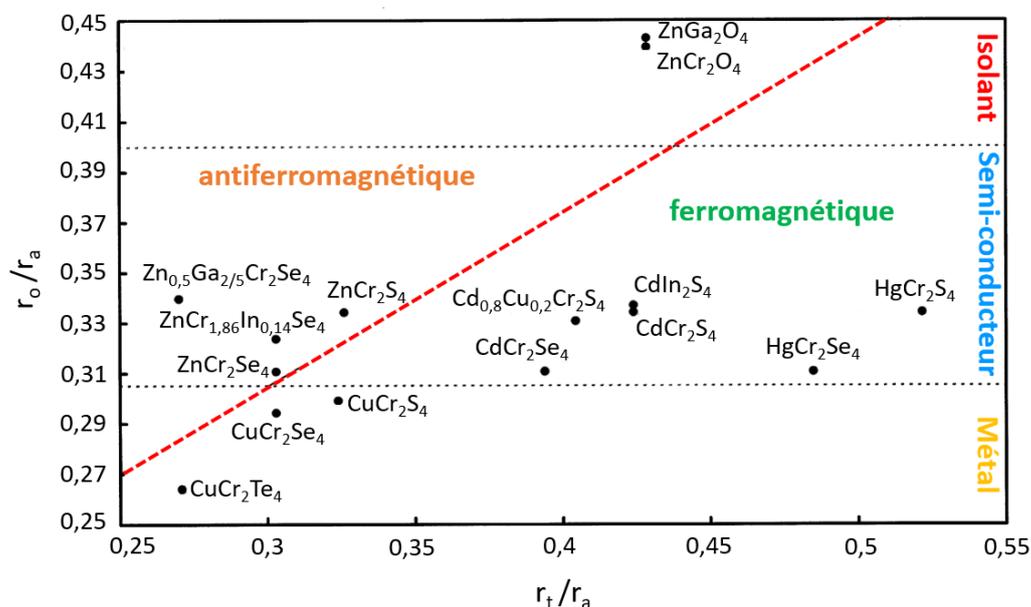


FIGURE I.17 – Diagramme de phase illustrant la variété des propriétés magnétiques et électriques des différents composés spinelles. Adaptée de [70].

Ce diagramme met en évidence une forte corrélation entre la taille du cation occupant le site A et les propriétés électroniques et magnétiques du composé spinelle. Cette relation a été étudiée par Kowalski et *al.* [70], qui ont montré une corrélation entre  $r_t$  (rayon ionique du cation dans la position tétraédrique),  $r_o$  (rayon ionique du cation dans la position octaédrique) et  $r_a$  (rayon ionique de l'anion).

Ici, on peut clairement distinguer la domination de la région antiferromagnétique pour ( $r_o/r_a > r_t/r_a$ ) et de la région ferromagnétique pour ( $r_o/r_a < r_t/r_a$ ). En parallèle, la conductivité électrique change d'un isolant à un semi-conducteur, voire à un métal, lorsque le rapport  $r_o/r_a$  diminue.

Grâce à leurs propriétés physiques remarquables, les spinelles attirent un intérêt croissant dans diverses applications technologiques, comme illustrées dans la figure I.18. Les composés spinelles contenant du Fe, Co, Cr ou Ni présentent un fort potentiel pour des applications avancées telles que le stockage de données dans le domaine des technologies de l'information [71], la détection magnétique en biotechnologie [72], ainsi que dans l'indus-

trie électronique pour les dispositifs spintroniques [73]. En outre, certains spinelles transparents ou semi-transparent ont des propriétés optiques intéressantes, pouvant être exploitées pour la photoluminescence [74] et les lasers [75]. De plus, les propriétés électriques des spinelles ont ouvert la voie à leur utilisation dans le stockage d'énergie, notamment pour les supercondensateurs [76] et les batteries à ions métalliques [77].

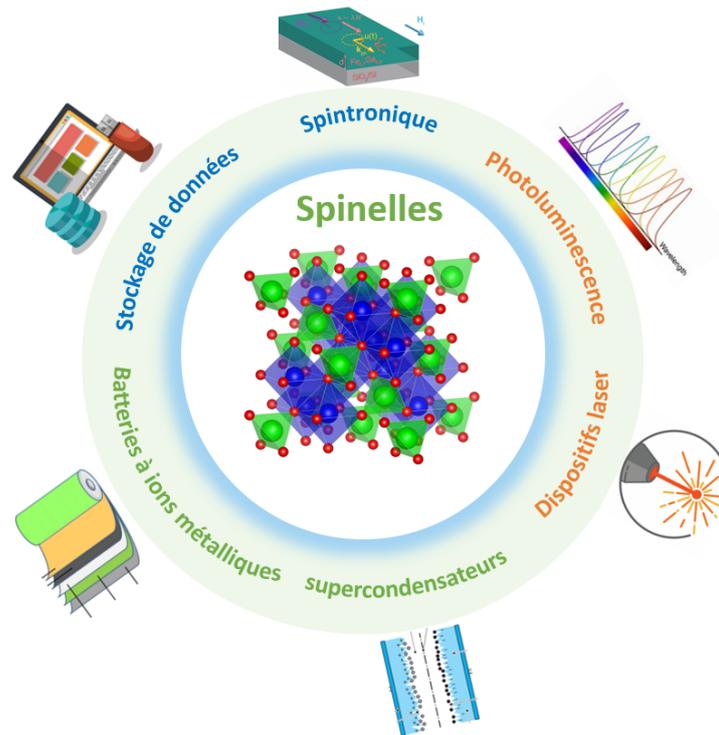


FIGURE I.18 – Illustration des applications technologiques des spinelles.

#### I.4.5 Les thiospinelles à base de fer et de chrome

Les spinelles où les anions sont des sulfures ( $S^{2-}$ ) au lieu d'oxydes ( $O^{2-}$ ) forment la classe des thiospinelles. Les thiospinelles à base de fer et de chrome sont généralement appelées *daubréelites* et ont pour formule chimique  $FeCr_2S_4$ . Dans cette structure spinelle, les cations de fer et de chrome occupent respectivement des sites tétraédriques et octaédriques au sein d'un réseau compact d'anions de soufre. Lorsque le fer est substitué par du cuivre, les deux cations se partagent les sites-A tétraédriques, avec des proportions qui varient en fonction de la concentration en Cu [65]. La figure I.19 illustre la cellule unitaire constituée de deux sous-structures atomiques dans les composés  $Fe_{1-x}Cu_xCr_2S_4$ , représentées par des cubes noirs et orange. L'arrangement de quatre de ces sous-structures forme la cellule unitaire complète

du matériau. Selon les travaux de Tsurkan et *al.* [78], dans ce système, le paramètre de maille diminue avec l'augmentation de la teneur en cuivre, en suivant la loi de Vegard.

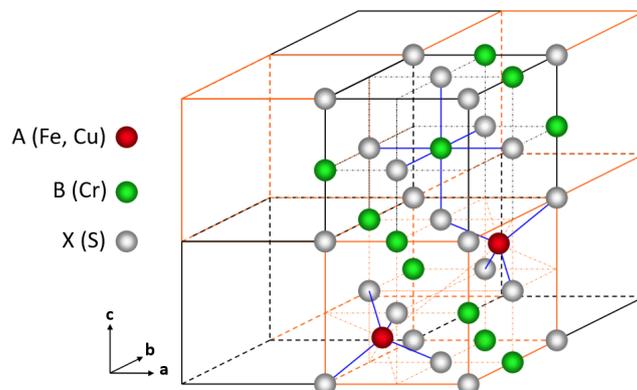


FIGURE I.19 – Cellule unitaire du spinelle  $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ . Les lignes bleues indiquent la symétrie octaédrique autour du site Cr et la symétrie tétraédrique du site mixte Cu-Fe [79].

Les thiospinelles  $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) présentent des propriétés ferrimagnétiques sur toute la gamme de substitution de Fe par Cu, à l'exception de  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$  ( $x = 1$ ) [80, 81]. Les interactions de super-échange sont supposées être à l'origine du mécanisme d'échange magnétique dans  $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  [78]. Deux interactions de super-échange sont présentes dans ce système (Fig. I.20) : un couplage ferromagnétique entre les ions Cr(B)-S-Cr(B) et un couplage antiferromagnétique entre les ions Fe(A)-Cr(B), conduisant globalement à un ordre ferrimagnétique [82].

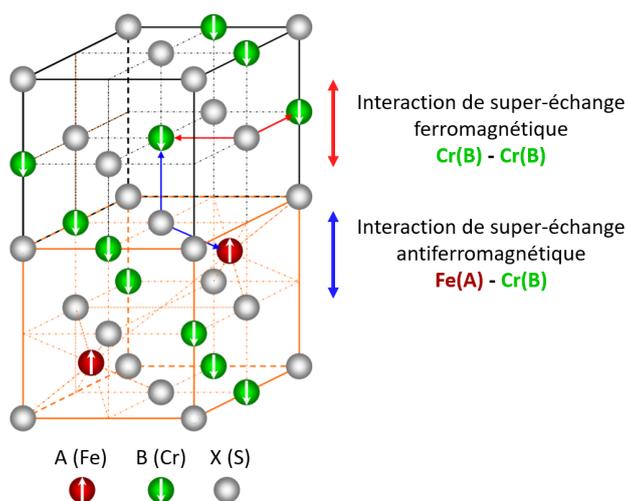


FIGURE I.20 – Illustration des deux interactions de super-échange dans  $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ . Seule une partie de la cellule unitaire est représentée. Les flèches blanches indiquent la direction des spins [79].

Le composé  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  ( $x = 0$ ) présente une température de Curie égale à 165 K, avec plusieurs anomalies observées dans le comportement de l'aimantation à basse température [83], dont une transition vers un état non colinéaire des spins hélimagnétique en dessous de 60 K, ainsi que l'apparition d'un ordre orbital en dessous de 9 K, induit par l'effet Jahn-Teller des ions  $\text{Fe}^{2+}$  dans l'environnement tétraédrique.

Les études Mössbauer reportées dans la littérature sur le composé  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  révèlent la présence d'un effet quadrupolaire non nul sur les sites-A tétraédriques dans l'état ferrimagnétique, malgré leur symétrie cubique [84–88]. La présence d'un gradient de champ électrique générant un effet quadripolaire a tout d'abord été attribué à des déviations par rapport à la symétrie cubique des sites-A tétraédriques occupés par  $\text{Fe}^{2+}$ . Des études plus récentes proposent un effet quadripolaire induit magnétiquement [89–91]. En effet, en dessous de  $T_C$ , l'apparition de l'ordre magnétique et le couplage spin-spin des électrons des ions  $\text{Fe}^{2+}$  génèrent un champ d'échange magnétique, qui lève la dégénérescence de l'orbitale  ${}^5E_g$  en cinq niveaux équidistants  $(2S+1)$  (Fig. I.21). Le couplage spin-orbite introduit une séparation supplémentaire, divisant le dernier doublet  $E_g$  en deux sous-niveaux distincts. Ces perturbations peuvent au final créer un gradient de champ électrique au site de fer.

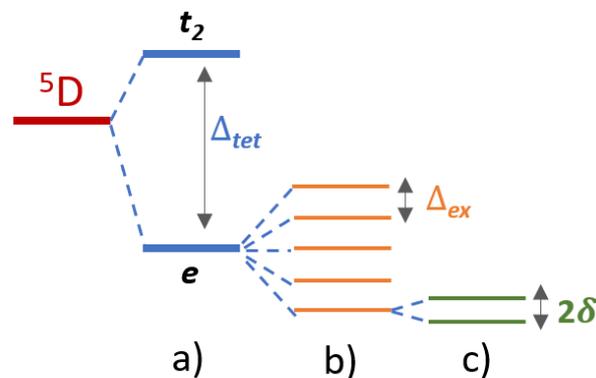


FIGURE I.21 – Structure des niveaux électroniques de l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  occupant le site tétraédrique [85]. (a) Le champ cristallin cubique divise l'état fondamental  ${}^5D$  en un doublet inférieur  $e_g$  et un triplet orbital excité  $t_{2g}$ . La séparation entre ces deux niveaux vaut  $\Delta_{tet} = 0,5 \text{ eV}$ . (b) En dessous de  $T_C$ , le niveau  ${}^5E_g$  est divisé en cinq doublets équidistants par le champ d'échange magnétique, séparés de  $\Delta_{ex}$ . (c) Le couplage spin-orbite supplémentaire introduit une perturbation finale qui divise le dernier doublet  $e_g$  en deux sous-niveaux séparés de  $2\delta$ .

Après une présentation de la technique dans le chapitre 2, le chapitre 3 exposera les résultats de la caractérisation Mössbauer des thiospinelles  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  et  $\text{Fe}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$  étudiés au cours de cette thèse.

## Références

- [1] S HÉBERT, David BERTHEBAUD, R DAOU, Y BRÉARD, D PELLOQUIN, E GUILMEAU, F GASCOIN, O LEBEDEV et A MAIGNAN : Searching for new thermoelectric materials : some examples among oxides, sulfides and selenides. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 28(1):013001, 2015. [7](#)
- [2] Sylvie HÉBERT : La recherche de nouveaux matériaux thermoélectriques. *Reflets de la physique*, (41):18–22, 2014. [7](#)
- [3] Patricia ARANGUREN : *Bringing thermoelectricity into reality*. BoD–Books on Demand, 2018. [8](#)
- [4] Ulises Acevedo SALAS, Ismail FOURATI, Jean JURASZEK, Fabienne RICHOMME, Denis PELLOQUIN, Antoine MAIGNAN et Sylvie HÉBERT : Impact of the iron substitution on the thermoelectric properties of  $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$   $x \leq 0.30$ . *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 377(2152):20180337, 2019. [9](#), [19](#)
- [5] Yongsheng ZHANG : First-principles debye–callaway approach to lattice thermal conductivity. *Journal of Materiomics*, 2(3):237–247, 2016. [9](#)
- [6] Gustav WIEDEMANN, Rudolf FRANZ et Arthur WEHNELT : Über die wärmeleitfähigkeit der metalle : Arbeiten. (*No Title*), 1927. [9](#)
- [7] George S NOLAS, Jeffrey SHARP et Julian GOLDSMID : *Thermoelectrics : basic principles and new materials developments*, volume 45. Springer Science & Business Media, 2013. [10](#)
- [8] Ali SHAKOURI : Recent developments in semiconductor thermoelectric physics and materials. *Annual review of materials research*, 41(1):399–431, 2011. [10](#)
- [9] GD MAHAN : Figure of merit for thermoelectrics. *Journal of applied physics*, 65(4):1578–1583, 1989. [11](#)
- [10] Eric S TOBERER, Catherine A COX, Shawna R BROWN, Teruyuki IKEDA, Andrew F MAY, Susan M KAUZLARICH et G Jeffrey SNYDER : Traversing the metal-insulator transition in a zintl phase : rational enhancement of thermoelectric efficiency in  $\text{Yb}_{14}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{S}_{11}$ . *Advanced Functional Materials*, 18(18):2795–2800, 2008. [11](#)

- [11] Joseph P HEREMANS, Vladimir JOVOVIC, Eric S TOBERER, Ali SARAMAT, Ken KUROSAKI, Anek CHAROENPHAKDEE, Shinsuke YAMANAKA et G Jeffrey SNYDER : Enhancement of thermoelectric efficiency in PbTe by distortion of the electronic density of states. *Science*, 321(5888):554–557, 2008. [11](#)
- [12] Abram Fedorovich IOFFE, LS STIL'BANS, EK IORDANISHVILI, TS STAVITSKAYA, A GELBTUCH et George VINEYARD : Semiconductor thermoelements and thermoelectric cooling. *Physics Today*, 12(5):42–42, 1959. [11](#)
- [13] G Jeffrey SNYDER et Eric S TOBERER : Complex thermoelectric materials. *Nature materials*, 7(2):105–114, 2008. [12](#)
- [14] RC O'BRIEN, RM AMBROSI, NP BANNISTER, SD HOWE et Helen V ATKINSON : Safe radioisotope thermoelectric generators and heat sources for space applications. *Journal of Nuclear Materials*, 377(3):506–521, 2008. [12](#)
- [15] Glen A SLACK : Design concepts for improved thermoelectric materials. *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, 478:47, 1997. [13](#)
- [16] BC SALES, DWRK MANDRUS et R KIFILLED WILLIAMS : Filled skutterudite antimonides : a new class of thermoelectric materials. *Science*, 272(5266):1325–1328, 1996. [13](#)
- [17] Sedat BALLIKAYA, Guoyu WANG, Kai SUN et Ctirad UHER : Thermoelectric properties of triple-filled  $Ba_xYb_yIn_zCo_4Sb_{12}$  skutterudites. *Journal of electronic materials*, 40:570–576, 2011. [13](#)
- [18] J MARTIN, H WANG et GS NOLAS : Optimization of the thermoelectric properties of  $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ . *Applied Physics Letters*, 92(22), 2008. [13](#)
- [19] Ichiro TERASAKI, Yoshitaka SASAGO et Kunimitsu UCHINOKURA : Large thermoelectric power in  $NaCo_2O_4$  single crystals. *Physical Review B*, 56(20):R12685, 1997. [13](#)
- [20] Wolfgang PAULI : Remarks on the history of the exclusion principle. *Science*, 103(2669): 213–215, 1946. [17](#)
- [21] Werner HEISENBERG : Mehrkörperproblem und resonanz in der quantenmechanik. *Zeitschrift für Physik*, 38(6):411–426, 1926. [17](#)

- [22] Paul Adrien Maurice DIRAC : On the theory of quantum mechanics. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 112(762):661–677, 1926. [17](#)
- [23] HA KRAMERS : L'interaction entre les atomes magnétogènes dans un cristal paramagnétique. *Physica*, 1(1-6):182–192, 1934. [18](#)
- [24] Vladimir TSURKAN, Hans-Albrecht Krug VON NIDDA, Joachim DEISENHOFER, Peter LUNKENHEIMER et Alois LOIDL : On the complexity of spinels : Magnetic, electronic, and polar ground states. *Physics Reports*, 926:1–86, 2021. [19](#), [31](#), [32](#)
- [25] Aaron WOLD et Kirby DWIGHT : *Solid state chemistry: synthesis, structure, and properties of selected oxides and sulfides*. Springer Science & Business Media, 1993. [19](#)
- [26] Clarence ZENER : Interaction between the d-shells in the transition metals. ii. ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. *Physical Review*, 82(3):403, 1951. [19](#)
- [27] Axel FRAUEN, André KOBBS, Tim BÖHNERT, Ann-Kathrin MICHEL, Gerrit WINKLER, Cornelius NIELSCH et Hans Peter OEPEN : Magnetothermoelectric power in Co/Pt layered structures : Interface versus bulk contributions. *Physical Review B*, 92(14):140402, 2015. [19](#)
- [28] A MAIGNAN, S HÉBERT, M HERVIEU, C MICHEL, D PELLOQUIN et D KHOMSKII : Magnetoresistance and magnetothermopower properties of Bi/Ca/Co/O and Bi (Pb)/Ca/Co/O misfit layer cobaltites. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 15(17):2711, 2003. [19](#)
- [29] Yayu WANG, Nyrisa S ROGADO, Robert Joseph CAVA et Nai Phuan ONG : Spin entropy as the likely source of enhanced thermopower in  $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ . *Nature*, 423(6938):425–428, 2003. [19](#)
- [30] David BERTHEBAUD, Oleg I LEBEDEV, Antoine MAIGNAN et Sylvie HEBERT : Magnetothermopower and giant magnetoresistance in the spin-glass  $\text{CuCrTiS}_4$  thiospinel. *Journal of Applied Physics*, 124(6), 2018. [20](#)
- [31] AP RAMIREZ : Colossal magnetoresistance. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 9(39):8171, 1997. [20](#)

- [32] Emil WARBURG : Magnetische untersuchungen. *Annalen der Physik*, 249(5):141–164, 1881. [20](#)
- [33] Peter DEBYE : Einige bemerkungen zur magnetisierung bei tiefer temperatur. *Annalen der Physik*, 386(25):1154–1160, 1926. [20](#)
- [34] WF GIAUQUE : A thermodynamic treatment of certain magnetic effects. a proposed method of producing temperatures considerably below 1 absolute. *Journal of the American Chemical Society*, 49(8):1864–1870, 1927. [20](#)
- [35] GV BROWN : Magnetic heat pumping near room temperature. *Journal of Applied Physics*, 47(8):3673–3680, 1976. [20](#)
- [36] Vitalij K PECHARSKY et Karl A GSCHNEIDNER JR : Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 200(1-3):44–56, 1999. [21](#), [22](#), [24](#)
- [37] T HASHIMOTO, T NUMASAWA, M SHINO et Tl OKADA : Magnetic refrigeration in the temperature range from 10 k to room temperature : the ferromagnetic refrigerants. *Cryogenics*, 21(11):647–653, 1981. [23](#)
- [38] Phahul Zhemas Zul NEHAN, Okvarahireka VITAYAYA, Dicky Rezky MUNAZAT, Maykel MANAWAN, Darminto DARMINTO et Budhy KURNIAWAN : The magnetocaloric effect properties for potential applications of magnetic refrigerator technology : a review. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2024. [25](#)
- [39] JY LAW, V FRANCO, P KEBLINSKI et Raju V RAMANUJAN : Active transient cooling by magnetocaloric materials. *Applied thermal engineering*, 52(1):17–23, 2013. [26](#)
- [40] Anis BISWAS, NA ZARKEVICH, Arjun K PATHAK, Oleksandr DOLOTKO, Ihor Z HLOVA, AV SMIRNOV, Yaroslav MUDRYK, DD JOHNSON et VK PECHARSKY : First-order magnetic phase transition in Pr<sub>2</sub>In with negligible thermomagnetic hysteresis. *Physical Review B*, 101(22):224402, 2020. [26](#)
- [41] AT SATHYANARAYANA et Awadhesh MANI : Magnetic, magnetocaloric effect and resistivity behavior of Sb substituted MnAs. *Journal of Alloys and Compounds*, 862:158322, 2021. [26](#)

- [42] Ali Osman AYAŞ, Selda Kılıç ÇETİN, Gönül AKÇA, Mustafa AKYOL et Ahmet EKICIBİL : Magnetic refrigeration : Current progress in magnetocaloric properties of perovskite manganite materials. *Materials Today Communications*, 35:105988, 2023. [27](#)
- [43] MA ISLAM et AKM Akther HOSSAIN : Magnetic properties, magnetocaloric effect, and critical behaviors in  $\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ . *RSC advances*, 12(27):17362–17378, 2022. [27](#)
- [44] M BOUHBOU, R MOUBAH, W BELAYACHI, A BELAYACHI, Lotfi BESSAIS et H LASSRI : Magnetic and magnetocaloric properties in sulfospinel  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  ( $x = 0, 0.3, 0.5$ ) powders. *Chemical Physics Letters*, 688:84–88, 2017. [27](#)
- [45] Youshun JIA, Peiyu ZHAO et Xianmang XU : Magnetic properties and magnetocaloric effect (MCE) in the spinel  $\text{ACr}_2\text{O}_4$  (A= Co, Ni) oxides. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 37(1):217–222, 2024. [27](#)
- [46] Christian MULLER, Guillaume BRUMPTER, Lhassan ELOUAD et Jean-Baptiste POLMARD : Systèmes de réfrigération magnétique. *Techniques de l'ingénieur*, (BE9830 V1), 2014. Date de publication : 10 juillet 2014. [27](#)
- [47] K LAAJIMI, M KHLIFI, EK HLIL, K TAIBI, MH GAZZAH et J DHAHRI : Room temperature magnetocaloric effect and critical behavior in  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.23}\text{Sr}_{0.1}\text{Mn}_{0.98}\text{Ni}_{0.02}\text{O}_3$  oxide. *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, 30:11868–11877, 2019. [28](#)
- [48] Tino GOTTSCHALL, MD KUZ'MIN, KP SKOKOV, Y SKOURSKI, M FRIES, O GUTFLEISCH, M Ghorbani ZAVAREH, Deborah L SCHLAGEL, Yaroslav MUDRYK, Vitalij PECHARSKY *et al.* : Magnetocaloric effect of gadolinium in high magnetic fields. *Physical Review B*, 99(13):134429, 2019. [28](#)
- [49] E BOUZAIENE, AH DHAHRI, J DHAHRI et EK HLIL : Structural, magnetic, magnetocaloric properties and critical behavior of  $\text{La}_{0.6}\text{Bi}_{0.1}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$  manganites (with  $x = 0.1$  and  $0.15$ ). *Inorganic Chemistry Communications*, 132:108824, 2021. [28](#)
- [50] Kurt E SICKAFUS, John M WILLS et Norman W GRIMES : Structure of spinel. *Journal of the American Ceramic Society*, 82(12):3279–3292, 1999. [29](#)
- [51] NW GRIMES : The spinels : versatile materials. *Physics in Technology*, 6(1):22, 1975. [29](#)
- [52] William Henry BRAGG : Xxx. the structure of the spinel group of crystals. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 30(176):305–315, 1915. [29](#)

- [53] Shôji NISHIKAWA : Structure of some crystals of spinel group. *Proceedings of the Tokyo Mathematico-Physical Society. 2nd Series*, 8(7):199–209\_1, 1915. [29](#)
- [54] Bashar ISSA, Ihab M OBAIDAT, Borhan A ALBISS et Yousef HAIK : Magnetic nanoparticles : surface effects and properties related to biomedicine applications. *International journal of molecular sciences*, 14(11):21266–21305, 2013. [29](#)
- [55] Atsuto SEKO, Koretaka YUGE, Fumiyasu OBA, Akihide KUWABARA et Isao TANAKA : Prediction of ground-state structures and order-disorder phase transitions in ii-iii spinel oxides : A combined cluster-expansion method and first-principles study. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 73(18):184117, 2006. [30](#)
- [56] EJW VERWEY et EL HEILMANN : Physical properties and cation arrangement of oxides with spinel structures i. cation arrangement in spinels. *The Journal of Chemical Physics*, 15(4):174–180, 1947. [30](#)
- [57] JD t DUNITZ et LE ORGEL : Electronic properties of transition-metal oxides-ii : cation distribution amongst octahedral and tetrahedral sites. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 3(3-4):318–323, 1957. [30](#)
- [58] Tom FW BARTH et E POSNJAK : Spinel structures : with and without variate atom equi-points. *Zeitschrift Für Kristallographie-Crystalline Materials*, 82(1-6):325–341, 1932. [30](#)
- [59] Riyajul ISLAM et JP BORAH : Electronic structure and magnetic properties investigation of cubic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . *Materials Today : Proceedings*, 68:159–162, 2022. [30](#), [32](#)
- [60] Roger G BURNS : *Mineralogical applications of crystal field theory*. Numéro 5. Cambridge university press, 1993. [30](#)
- [61] V ANDAL, G BUVANESWARI et RJJoN LAKSHMIPATHY : Synthesis of  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  nanoparticle and its conversion to CuO nanorods. *Journal of Nanomaterials*, 2021(1):8082522, 2021. [30](#)
- [62] Qing ZHAO, Zhenhua YAN, Chengcheng CHEN et Jun CHEN : Spinel : controlled preparation, oxygen reduction/evolution reaction application, and beyond. *Chemical reviews*, 117(15):10121–10211, 2017. [31](#)
- [63] John B GOODENOUGH : Descriptions of outer d electrons in thiospinels. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 30(2):261–280, 1969. [32](#)

- [64] Hermann Arthur JAHN et Edward TELLER : Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states—orbital degeneracy. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A-Mathematical and Physical Sciences*, 161(905):220–235, 1937. [33](#)
- [65] John B GOODENOUGH : Jahn-teller distortions induced by tetrahedral-site  $\text{Fe}^{2+}$  ions. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 25(2):151–160, 1964. [33](#), [35](#)
- [66] José F MARCO, J Ramón GANCEDO, Mercedes GRACIA, Juan Luis GAUTIER, Edmundo I RÍOS, Helen M PALMER, Colin GREAVES et Frank J BERRY : Cation distribution and magnetic structure of the ferrimagnetic spinel  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ . *Journal of Materials Chemistry*, 11(12):3087–3093, 2001. [33](#)
- [67] Noriyuki SONOYAMA, Ken KAWAMURA, Atsuo YAMADA et Ryoji KANNO : Electrochemical luminescence of rare earth metal ion doped  $\text{MgIn}_2\text{O}_4$  electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 153(3):H45, 2006.
- [68] AK KUSHWAHA, Ş UĞUR, S AKBUDAK et GÖKAY UĞUR : Investigation of structural, elastic, electronic, optical and vibrational properties of silver chromate spinels : Normal ( $\text{CrAg}_2\text{O}_4$ ) and inverse ( $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ). *Journal of Alloys and Compounds*, 704:101–108, 2017. [33](#)
- [69] JB GOODENOUGH : Tetrahedral-site copper in chalcogenide spinels. *Solid State Communications*, 5(8):577–580, 1967. [33](#)
- [70] J KROK-KOWALSKI, J WARCZEWSKI et K NIKIFOROV : Correlations of the magnetic and electrical properties with the ionic radii of cations and anions for the series of ternary and quaternary spinel-type chromium compounds. *Journal of alloys and compounds*, 315(1-2):62–67, 2001. [34](#)
- [71] Sukon PHANICHPHANT *et al.* : Cellulose-precursor synthesis of nanocrystalline  $\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  spinel ferrites. *Materials Research Bulletin*, 47(2):473–477, 2012. [34](#)
- [72] Mircea VOMIR, Robin TURNBULL, Ipek BIRCED, Pedro PARREIRA, Donald A MACLAREN, Stephen L LEE, Pascal ANDRÉ et Jean-Yves BIGOT : Dynamical torque in  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  nanocube thin films characterized by femtosecond magneto-optics : A  $\pi$ -shift control of the magnetization precession. *Nano letters*, 16(8):5291–5297, 2016. [34](#)

- [73] Yugandhar BITLA, Yi-Ying CHIN, Jheng-Cyuan LIN, Chien Nguyen VAN, Ruirui LIU, Yuanmin ZHU, Heng-Jui LIU, Qian ZHAN, Hong-Ji LIN, Chien-Te CHEN *et al.* : Origin of metallic behavior in NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferrimagnet. *Scientific reports*, 5(1):1–8, 2015. 35
- [74] Noriyuki SONOYAMA, Ken KAWAMURA, Atsuo YAMADA et Ryoji KANNO : Electrochemical luminescence of rare earth metal ion doped MgIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 153(3):H45, 2006. 35
- [75] Atiar Rahaman MOLLA, CR KESAVULU, RPS CHAKRADHAR, Anal TARAFDER, SK MOHANTY, JL RAO, Basudeb KARMAKAR et SK BISWAS : Microstructure, mechanical, thermal, EPR, and optical properties of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> : Cr<sup>3+</sup> spinel glass–ceramic nanocomposites. *Journal of alloys and compounds*, 583:498–509, 2014. 35
- [76] Chao WEI, Zhenxing FENG, Murat BAISARIYEV, Linghui YU, Li ZENG, Tianpin WU, Haiyan ZHAO, Yaqin HUANG, Michael J BEDZYK, Thirumany SRITHARAN *et al.* : Valence change ability and geometrical occupation of substitution cations determine the pseudocapacitance of spinel ferrite XFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (x= mn, co, ni, fe). *Chemistry of Materials*, 28(12):4129–4133, 2016. 35
- [77] M Stanley WHITTINGHAM : Ultimate limits to intercalation reactions for lithium batteries. *Chemical reviews*, 114(23):11414–11443, 2014. 35
- [78] V TSURKAN, J GROZA, G BOCELLI, D SAMUSI, P PETRENCO, V ZESTREA, M BARAN, R SZYMCZAK, H SZYMCZAK, M MÜCKSCH *et al.* : Influence of cation substitution on the magnetic properties of the FeCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> ferrimagnet. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 66(11):2040–2043, 2005. 36
- [79] Christian TAUBITZ : Investigation of the magnetic and electronic structure of fe in molecules and chalcogenide systems. 2010. 36
- [80] G HAACKE et LC BEEGLE : Magnetic properties of the spinel system Fe<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>Cr<sub>2</sub>S<sub>4</sub>. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 28(9):1699–1704, 1967. 36
- [81] FK LOTGERING, RP VAN STAPELE, GHAM VAN DER STEEN et JS VAN WIERINGEN : Magnetic properties, conductivity and ionic ordering in Fe<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>Cr<sub>2</sub>S<sub>4</sub>. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 30(4):799–804, 1969. 36

- [82] Sam Jin KIM, Woo Chul KIM et Chul Sung KIM : Neutron diffraction and mössbauer studies on  $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  ( $x = 0.0, 0.04, 0.08$ ). *Journal of applied physics*, 91(10):7935–7937, 2002. 36
- [83] Vladimir TSURKAN, Oksana ZAHARKO, Florian SCHRETTLE, Ch KANT, Joachim DEISENHOFER, H-A Krug von NIDDA, Viorel FELEA, Peter LEMMENS, Joanna R GROZA, Dat V QUACH *et al.* : Structural anomalies and the orbital ground state in  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ . *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 81(18):184426, 2010. 37
- [84] Gilbert R HOY et Subhas CHANDRA : Effective field parameters in iron mössbauer spectroscopy. *The Journal of Chemical Physics*, 47(3):961–965, 1967. 37
- [85] M EIBSCHUTZ, S SHTRIKMAN et Y TENENBAUM : Magnetically induced electric field gradient in tetrahedral divalent iron :  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ . *Physics Letters A*, 24(11):563–564, 1967. 37
- [86] Gilbert R HOY et KP SINGH : Magnetically induced quadrupole interactions in  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ . *Physical Review*, 172(2):514, 1968.
- [87] MR SPENDER et AH MORRISH : Mössbauer study of the ferrimagnetic spinel  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ . *Canadian Journal of Physics*, 50(11):1125–1138, 1972.
- [88] MR SPENDER et AH MORRISH : A low temperature transition in  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ . *Solid State Communications*, 11(10):1417–1421, 1972. 37
- [89] J ENGELKE, FJ LITTERST, Alexander KRIMMEL, Alois LOIDL, FE WAGNER, GM KALVIUS et Vladimir TSURKAN : Spin re-orientation in  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ . *Hyperfine Interactions*, 202:57–61, 2011. 37
- [90] GM KALVIUS, Alexander KRIMMEL, Ola HARTMANN, Roger WÄPPLING, FE WAGNER, FJ LITTERST, Vladimir TSURKAN et Alois LOIDL : Low temperature incommensurately modulated and noncollinear spin structure in  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ . *Journal of Physics : Condensed Matter*, 22(5):052205, 2010.
- [91] E. SADROLLAHI :  $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  Studied By Mössbauer Spectroscopy and Muon Spin Rotation and Relaxation. Thèse de doctorat, Technical University of Braunschweig, 2019. Ph.D. thesis. 37

# Chapitre II

## Techniques experimentales

### Sommaire

---

<b>II.1 Méthode de Synthèse des échantillons</b> . . . . .	<b>49</b>
<b>II.2 Techniques d'analyses et de caractérisation</b> . . . . .	<b>50</b>
II.2.1 Diffraction des rayons X . . . . .	50
II.2.2 Microscopie électronique à balayage . . . . .	51
II.2.3 Magnétométrie SQUID . . . . .	53
II.2.3.1 Mesure de l'aimantation en fonction de la température $M(T)$ .	54
II.2.3.2 Mesure de l'aimantation en fonction du champ magnétique $M(H)$ . . . . .	55
II.2.3.3 Mesure indirecte de l'effet magnétocalorique . . . . .	55
II.2.4 Spectroscopie Mössbauer . . . . .	56
II.2.4.1 Principe . . . . .	56
II.2.4.2 Interactions hyperfines . . . . .	58
II.2.4.2.1 Interaction monopolaire électrique . . . . .	59
II.2.4.2.2 Interaction quadripolaire électrique . . . . .	60
II.2.4.2.3 Interaction dipolaire magnétique . . . . .	61
II.2.4.2.4 Interaction magnétique et quadripolaire combinées .	62
II.2.4.3 Mise en œuvre expérimentale . . . . .	64
II.2.4.3.1 Source radioactive . . . . .	64
II.2.4.3.2 Instrumentation . . . . .	64
II.2.4.3.3 Mesure à basse température . . . . .	65
II.2.4.3.4 Traitement de données . . . . .	67
<b>II.3 Conclusion</b> . . . . .	<b>68</b>

**Références** ..... **69**

---

## II.1 Méthode de Synthèse des échantillons

La préparation des échantillons a été réalisée au laboratoire CRISMAT. Les échantillons ont été synthétisés par voie solide, à partir des poudres des éléments chimiques appropriés en fonction de la composition. Le mélange des poudres a été effectué dans un environnement contrôlé à l'intérieur d'une boîte à gants sèche, afin d'éviter toute contamination par l'humidité ou l'oxygène. Les poudres ont été pesées selon le rapport stœchiométrique propre à chaque échantillon, puis soigneusement mélangées et broyées manuellement dans un mortier en agate, pour assurer un mélange homogène. Après cette étape, la poudre obtenue a été pressée en barres compactes afin d'augmenter la densité du matériau et de faciliter les réactions lors du traitement thermique. Ces barres ont été placées dans un tube en quartz, qui a été scellé à la flamme sous vide. Le tube scellé a ensuite été introduit dans un four pour subir un traitement thermique, conformément au profil de température illustré sur la Fig. II.1, adapté à chaque échantillon. Après ce premier traitement thermique, les barres obtenues ont été broyées en poudre à l'air ambiant pour un second cycle de traitement thermique, suivant un processus similaire. La structure cristalline et la pureté des échantillons ont ensuite été confirmées par diffraction des rayons X, une technique de caractérisation, qui sera expliquée dans la section suivante.

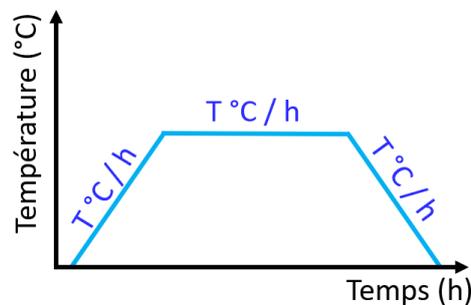


FIGURE II.1 – Illustration du traitement thermique pour la synthèse des échantillons.

Les échantillons obtenus ont été à nouveau broyés, puis insérés dans un moule en graphite de 10 mm de diamètre pour subir un frittage par Spark Plasma Sintering (SPS). Une pression uniaxiale de 64 MPa est appliquée verticalement sur l'échantillon, accompagnée de séries d'impulsions de courant électrique de forte intensité, permettant d'atteindre et de maintenir la température de frittage. Ce procédé assure une densification élevée du matériau, en minimisant la porosité tout en limitant la croissance des grains.

## II.2 Techniques d'analyses et de caractérisation

### II.2.1 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode non destructive basée sur les interactions du rayonnement X avec les atomes constituant le matériau. Lorsqu'un faisceau des rayons X d'angle d'incidence  $\theta$  interagit avec les atomes d'un cristal, il se diffuse de manière élastique dans toutes les directions avec la même énergie (Fig. II.2). Les rayonnements diffusés peuvent interférer de manière constructive ou destructive. Selon leur orientations par rapport aux plans cristallins, on observe sur le diffractogramme des pics de diffraction chacun associé à une famille de plans réticulaires ( $h, k, l$ ) selon la notation de Miller. Les positions angulaires des pics sont régies par la loi de Bragg :

$$2d \sin(\theta) = n\lambda \quad (\text{II.1})$$

avec  $d$  est la distance interréticulaire séparant deux plans de la même famille ( $h, k, l$ ),  $\theta$  l'angle d'incidence des rayons X,  $n$  un nombre entier et  $\lambda$  la longueur d'onde des rayons X.

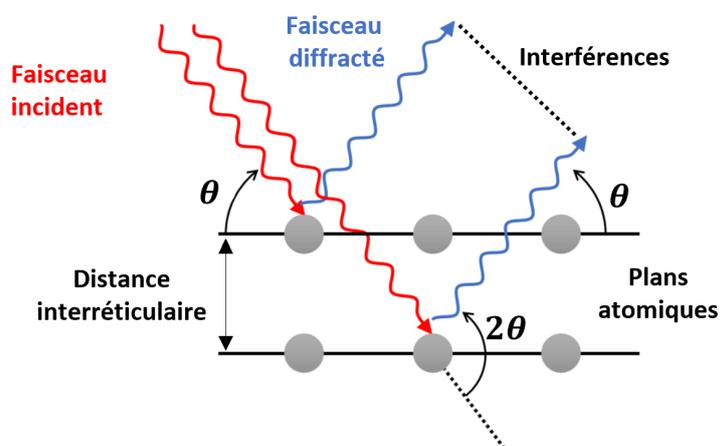


FIGURE II.2 – Illustration de la loi de Bragg.

Comme le montre la Fig. II.3, un diffractomètre se compose essentiellement d'une source émettrice de rayons X, d'un porte-échantillon et d'un détecteur. L'instrument utilisé dans ce travail au GPM est de type PANalytical EMPYREAN, équipé d'une anticathode de cobalt avec une longueur d'onde  $\lambda_{Co} = 1,7886 \text{ \AA}$ . Les échantillons à analyser ont été finement broyés afin d'obtenir une répartition aléatoires des cristalites, puis la poudre a été déposée sur un porte-échantillon en acier présentant une cavité circulaire d'environ 10 millimètres de diamètre. Les diffractogrammes ont été enregistrés à température ambiante.

Le diffractogramme d'un cristal présente une succession de pics d'intensités variables, chaque pic correspond à un angle  $\theta$  bien déterminé. Pour analyser ces diffractogrammes, ils sont tout d'abord indexés à l'aide du logiciel *EVA* [1], en se basant sur les fiches de données publiées par l'*International Center for Diffraction Data (ICDD)*. L'affinement de la structure a été réalisé au laboratoire CRISMAT en utilisant la méthode de Rietveld, basée sur le programme *FullProf* [2].

La diffraction de rayons X permet d'identifier la structure et la pureté des échantillons, les paramètres de maille et les positions atomiques.

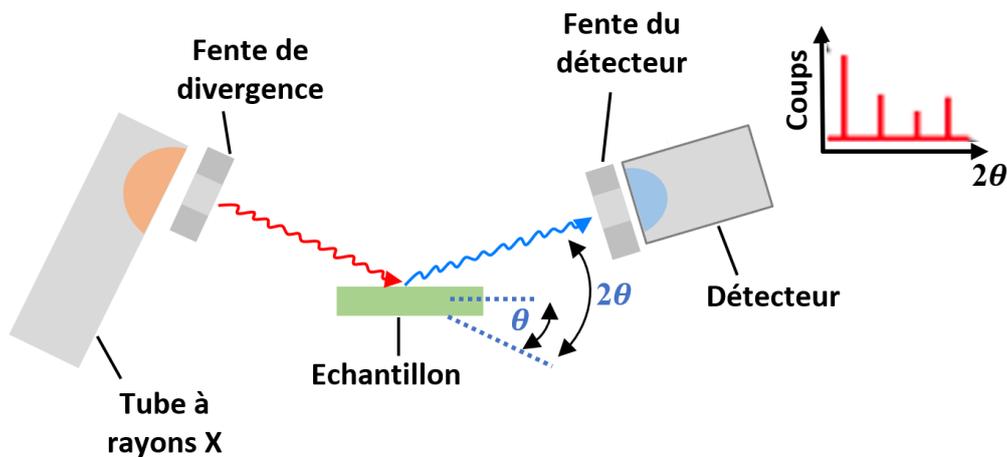


FIGURE II.3 – Illustration schématique de l'analyse d'un échantillon par diffraction des rayons X en géométrie  $\theta$ - $2\theta$ .

## II.2.2 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB), est une technique de caractérisation basée sur les interactions électrons-matière, permettant d'obtenir des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Dans la pratique, un microscope électronique à balayage se compose d'une source d'électrons, d'un ensemble de lentilles (condenseurs) conçues pour focaliser le faisceau, formant ainsi un spot très fin, de quelques nanomètres de diamètre. Ce spot est déplacé à la surface de l'échantillon grâce à un ensemble de bobines de déflexion. Le faisceau d'électrons balaye point par point la surface de l'échantillon, et des détecteurs appropriés recueillent un signal pendant le balayage pour former une image. L'image résultante fournit des informations relatives à la morphologie de nos échantillons, comme la forme des grains et leur taille. La figure II.4 présente le principe de fonctionnement d'un MEB.

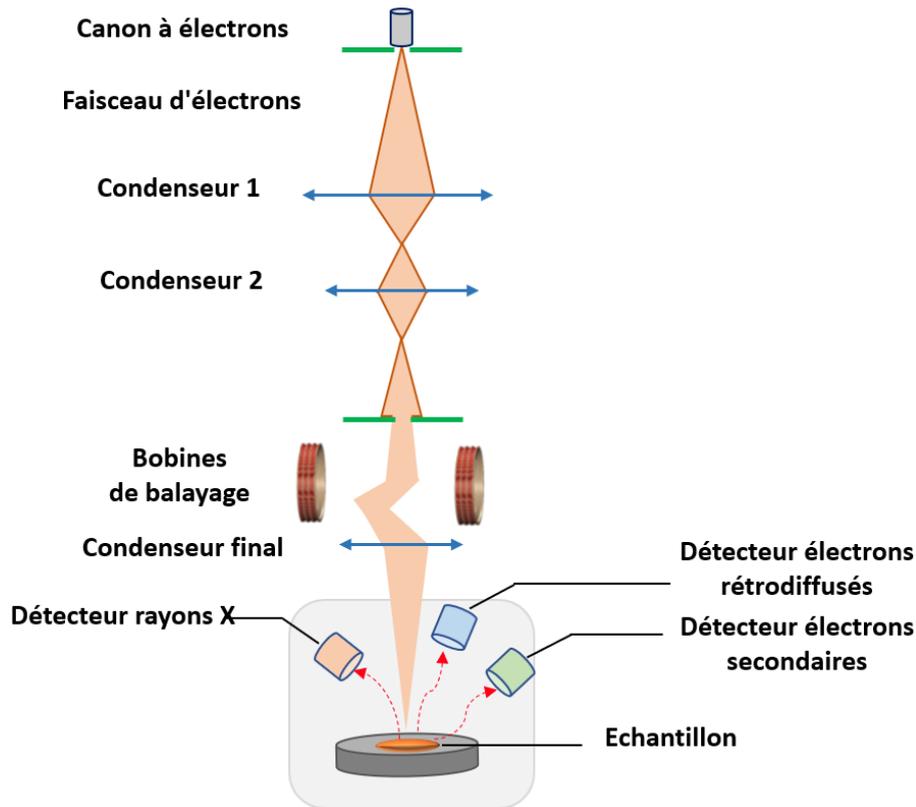


FIGURE II.4 – Schéma de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage.

Lorsque le faisceau d'électrons incident interagit avec l'échantillon, plusieurs phénomènes se produisent, parmi lesquels l'émission d'électrons secondaire, rétrodiffusés et l'émission de rayons X, entre autres. La figure II.5 illustre l'ensemble de ces différentes émissions.

- Les électrons secondaires sont issus de l'interaction inélastique des électrons primaires du faisceau incident avec ceux des atomes de l'échantillon, provoquant une ionisation de ces derniers. Leur énergie est faible de l'ordre de quelques dizaines d'eV, et proviennent d'une zone proche de la surface de l'échantillon (volume de l'ordre du  $\text{nm}^3$ ). Cette émission est donc particulièrement sensible à la topographie de la surface de l'échantillon.
- Les électrons rétrodiffusés sont réémis à la suite d'une collision élastique entre les électrons primaires et les noyaux atomiques. En raison de leur énergie élevée, ces électrons proviennent d'une profondeur plus importante de l'échantillon (volume de l'ordre de  $\mu\text{m}^3$ ). Le nombre d'électrons rétrodiffusés croît proportionnellement au numéro atomique des atomes constitutifs de l'échantillon (les éléments les plus légers apparaissent avec un contraste plus sombre). Ainsi, les images obtenues seront moins détaillées que celles produites à partir des électrons secondaires.

- L'émission de rayons X se produit lorsque le faisceau incident provoque l'éjection d'un électron provenant d'une couche électronique profonde de l'atome. Par la suite, la désexcitation vers l'état fondamental se fait en émettant un photon X. Cette émission est utilisée pour *l'energy dispersive spectroscopy (EDS)*. En effet, l'énergie des photons X est caractéristique de la transition et donc de l'élément chimique concerné. Ainsi, la position en énergie des différentes raies d'émission permet d'effectuer une analyse qualitative et quantitative des éléments présents dans l'échantillon.

Dans ce travail, le microscope utilisé est le modèle 7900F du fabricant *JEOL*. Les poudres à analyser sont simplement déposées sur un ruban adhésif de carbone, qui est ensuite fixé sur le porte-échantillon.

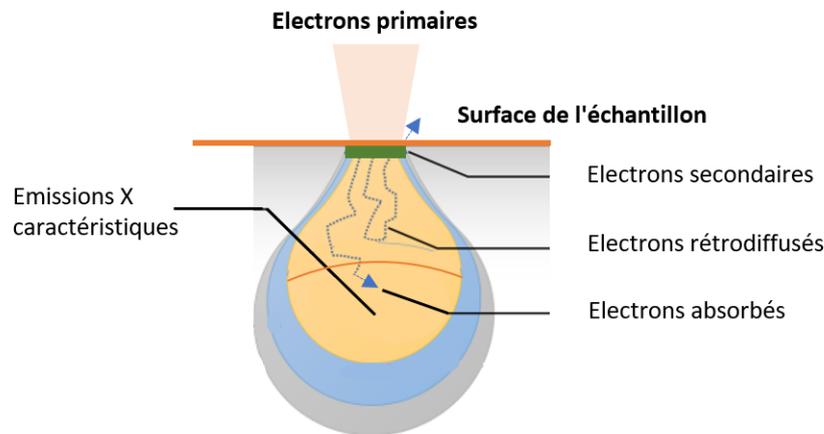


FIGURE II.5 – Schéma illustrant les diverses émissions résultant de l'interaction entre un faisceau d'électrons et un matériau.

### II.2.3 Magnéto­métrie SQUID

Le magnéto­mètre à SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*), est de loin l'appareil le plus sensible pour mesurer l'aimantation d'un matériau. Sa sensibilité de mesure d'un moment magnétique est typiquement de  $10^{-7}$  emu ( $10^{-10}$  A m<sup>2</sup>). Son principe de mesure consiste à détecter la variation du flux magnétique engendrée par le déplacement de l'échantillon à l'intérieur de bobines de détection. Ce flux est mesuré par un anneau supraconducteur fermé par deux jonctions Josephson, appelé SQUID, agit comme un transformateur flux magnétique – tension. Ce signal est directement proportionnel au moment magnétique de l'échantillon. En prenant en compte la masse de l'échantillon, on peut calculer l'aimantation spécifique du matériau en divisant l'aimantation mesurée par la masse

de l'échantillon placé dans le SQUID. Cette valeur est exprimée en  $\text{emu.g}^{-1}$ .

Dans ce travail, l'instrument utilisé est un magnétomètre *MPMS-XL5* de *Quantum Design*. Il est équipé d'une bobine supraconductrice permettant de générer un champ magnétique variant de -5 à +5 T. Le dispositif est placé à l'intérieur d'un cryostat refroidi à l'hélium liquide, avec un système de régulation thermique permettant de contrôler et varier la température de l'échantillon, sur une plage allant de 4 à 400 K. Les échantillons sous forme de poudre sont placés dans une gélule insérée dans une paille en plastique. Afin d'étudier les propriétés magnétiques des échantillons, des mesures d'aimantation en fonction de la température,  $M(T)$ , ont été réalisées sous un faible champ magnétique de 100 Oe, selon les protocoles ZFC (Zero-Field-Cooled) et FC (Field-Cooled). De plus, des cycles d'hystérésis ont été effectués à 5 K. Des isothermes d'aimantation  $M(H)$ , couvrant un champ magnétique de 0 à 5 T, ont également été mesurées autour de la température de transition propre à chaque échantillon, dans le cadre des études magnéto-caloriques.

### II.2.3.1 Mesure de l'aimantation en fonction de la température $M(T)$

Ces mesures consistent à enregistrer l'aimantation en fonction de la température selon le protocole suivant (Fig. II.6. a) :

- **ZFC (Zero-Field-Cooled)** : L'échantillon est tout d'abord refroidi sans champ magnétique, à partir d'une température supérieure à la température de transition (dans la phase paramagnétique), jusqu'à atteindre 5 K. Ensuite, un faible champ magnétique (dans notre cas, 100 Oe) est appliqué, et l'aimantation est mesurée pendant le réchauffement de l'échantillon.
- **FC (Field-Cooled)** : Contrairement au protocole ZFC, le champ magnétique est appliqué dès le début, dans la phase paramagnétique. L'aimantation est mesurée pendant que l'échantillon est refroidi sous l'influence du champ magnétique appliqué.

Ces mesures fournissent des informations cruciales sur la nature du magnétisme dans le matériau, qu'il soit antiferromagnétique, ferromagnétique, ou paramagnétique. Elles permettent, entre autres, de déterminer la température de transition magnétique, telle que la température de Curie pour un composé ferromagnétique ou ferrimagnétique, la température de Néel d'un composé antiferromagnétique, ou encore la température de blocage dans le cas de nanoparticules magnétiques. La présence d'anomalies sur les courbes ZFC-FC peut enfin révéler des états magnétiques plus complexes, aussi bien ordonnés (héliomagnétisme par exemple), que désordonnés comme pour une structure "verre de spin".

### II.2.3.2 Mesure de l'aimantation en fonction du champ magnétique M(H)

Les cycles d'hystérésis ont été réalisés en mesurant l'aimantation pour un champ magnétique variant de -5 à 5 T, à une température de 5 K. Ces mesures permettent d'accéder à plusieurs paramètres magnétiques importants du matériau, notamment l'aimantation à saturation ( $M_s$ ), le champ coercitif ( $H_c$ ), et l'aimantation rémanente ( $M_r$ ), comme illustré dans la figure II.6. b.

### II.2.3.3 Mesure indirecte de l'effet magnétocalorique

A partir des mesures isothermes de l'aimantation  $M(H,T)$  (Fig. II.6. c), nous avons calculé de manière indirecte la variation de l'entropie magnétique  $\Delta S_M$  sous différents champs magnétiques appliqués. Cette approche repose sur l'analyse des courbes d'aimantation enregistrées à diverses températures et sous différents champs magnétiques. À partir de ces données, il est possible de calculer la variation de l'entropie magnétique  $\Delta S_M$  (Eq. I.16), permettant ainsi de quantifier l'effet magnétocalorique.

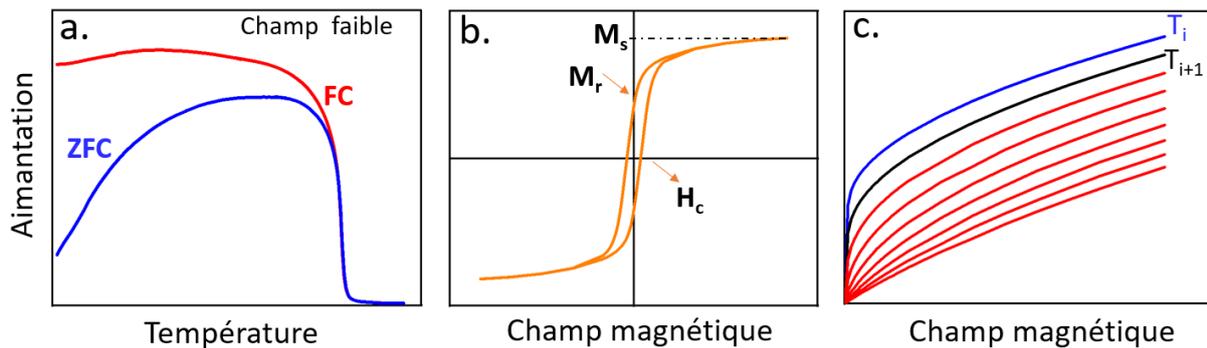


FIGURE II.6 – Illustration des propriétés magnétiques montrant (a) la variation de l'aimantation sous faible champ selon le protocole ZFC-FC, (b) le cycle d'hystérésis mesuré à 5 K dans un champ magnétique variant de -5 T à 5 T, et (c) les isothermes d'aimantation  $M(H,T)$  mesurées sous différents champs magnétiques, utilisées pour le calcul de la variation d'entropie magnétique  $\Delta S_M$ .

## II.2.4 Spectroscopie Mössbauer

La spectrométrie Mössbauer est une technique nucléaire de caractérisation des matériaux, basée sur l'effet Mössbauer, découvert par Rudolph L. Mössbauer en 1958 [3]. Ce phénomène repose sur la résonance nucléaire liée à l'émission puis à l'absorption de photons  $\gamma$  sans effet de recul dans les solides, pour un isotope donné (comme le  $^{57}\text{Fe}$ ). Elle fournit des informations uniques sur les propriétés magnétiques, électriques et structurales à l'échelle locale du site de l'isotope étudié.

### II.2.4.1 Principe

Lorsqu'un noyau émetteur effectue une transition de l'état excité d'énergie  $E_e$  vers l'état fondamental d'énergie  $E_f$ , il émet un photon  $\gamma$ . Un noyau absorbeur identique dans l'état fondamental peut alors absorber cette énergie, en passant à un état excité (Fig. II.7). Ce phénomène est appelé la résonance gamma nucléaire, et il ne se produit que si l'énergie du photon incident correspond exactement à la différence d'énergie entre les niveaux fondamental et excité,  $E_0 = E_e - E_f$ .

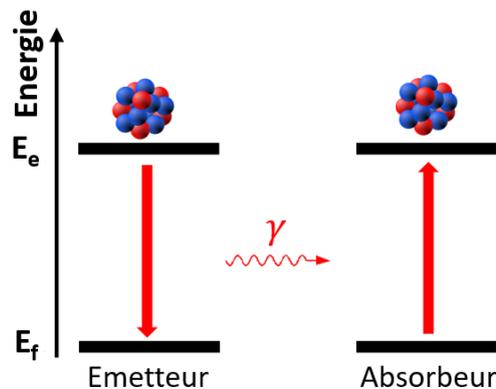


FIGURE II.7 – Principe de la résonance gamma nucléaire.

Le niveau d'énergie excité nucléaire a une durée de vie finie  $\tau$ , et selon le principe d'incertitude d'Heisenberg, cela conduit à une incertitude sur l'énergie du photon émis. Cette probabilité d'énergie est représentée par une distribution spectrale, décrite par une fonction Lorentzienne avec une largeur à mi-hauteur :

$$\Gamma = \frac{\hbar}{\tau} \quad (\text{II.2})$$

avec  $\hbar$  étant la constante de Planck divisée par  $2\pi$ .

Cependant, dans le cas d'un atome libre, l'effet de recul du noyau associé à l'émission ou à l'absorption d'un photon  $\gamma$  s'oppose à l'apparition de cette résonance. En effet, ce recul est quantifié par une impulsion :

$$P_{recul} = -P_{\gamma} = -\frac{E_{\gamma}}{c} \quad (\text{II.3})$$

avec  $P_{recul}$  est l'impulsion de recul du noyau,  $P_{\gamma}$  est l'impulsion du photon émis,  $c$  est la vitesse de la lumière dans le vide et  $E_{\gamma}$  est l'énergie du photon émis.

Donc, en termes d'énergie, cela se traduit par une énergie de recul du noyau :

$$E_R = \frac{P_{recul}^2}{2M} = \frac{E_{\gamma}^2}{2Mc^2} \quad (\text{II.4})$$

avec  $M$  la masse du noyau émetteur.

Par conservation de l'énergie, l'énergie du photon émis diminue donc de cette quantité  $E_R$ ,  $E_{\gamma} = E_0 - E_R$ , tandis qu'elle augmente de la même quantité lors de l'absorption,  $E_{\gamma} = E_0 + E_R$ . Ainsi, les raies d'émission et d'absorption sont séparées de  $2E_R$  ce qui rend impossible l'observation d'une résonance entre les atomes libres (Fig. II.8).

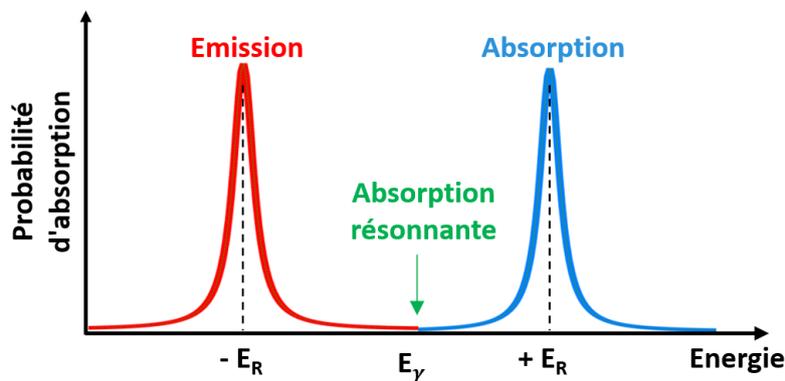


FIGURE II.8 – Décalage des raies d'émission et d'absorption dû qu'à l'énergie de recul du noyau.

Néanmoins, les noyaux sont rigidement liés au réseau cristallin dans un solide, et ce dernier peut alors absorber l'énergie de recul et limiter l'élargissement Doppler, néfaste pour une bonne résolution énergétique. Ceci implique une émission de rayons  $\gamma$  sans effet de recul, et autorise la résonance nucléaire. Donc, il existe une fraction  $f$  des noyaux pour lesquels les photons  $\gamma$  peuvent être émis ou absorbés sans recul. Cette fraction est appelée fraction sans recul ou facteur de Lamb-Mössbauer, est définie comme :

$$f = \exp \left[ -\frac{E_{\gamma}^2 \langle x^2 \rangle}{(\hbar c)^2} \right] \quad (\text{II.5})$$

avec  $\langle x^2 \rangle$  est l'amplitude quadratique moyenne du déplacement du noyau résonant de sa position d'équilibre. Il est évident que ce facteur dépend fortement de la température du cristal, parce qu'une diminution de cette dernière conduit à une réduction de l'amplitude de déplacement du noyau  $\langle x^2 \rangle$ , et donc à l'accroissement de la fraction  $f$ .

En principe, l'effet Mössbauer s'applique à tous les nucléides, mais pour l'observer en pratique, certaines conditions doivent être remplies. Tout d'abord, comme indiqué dans l'équation (II.5), l'énergie de transition nucléaire doit être relativement faible (10 – 100 keV) afin d'obtenir une fraction résonnante  $f$  suffisamment élevée ( $f=0,8$  pour le noyau de  $^{57}\text{Fe}$  à température ambiante). Ensuite, la durée de vie du niveau excité ne doit pas être trop courte au risque d'impacter fortement la résolution en énergie, ni trop longue ce qui pourrait induire une sensibilité excessive aux vibrations ( $10^{-6} - 10^{-11}$  s), comme illustré dans l'équation (II.2).

Pour le cas de  $^{57}\text{Fe}$ , le niveau excité à une énergie  $E_0 = 14,4$  keV et possède un temps de vie de  $\tau = 141$  ns, ce qui correspond à une résolution en énergie de l'ordre de  $\Gamma = 4,5 \times 10^{-9}$  eV, permettant ainsi d'accéder aux interactions hyperfines. Ces paramètres sont tout à fait adaptés pour obtenir l'effet de résonance nucléaire sur une grande gamme de température, incluant l'ambiante, c'est pourquoi la grande majorité des études Mössbauer concerne l'isotope  $^{57}\text{Fe}$ .

#### II.2.4.2 Interactions hyperfines

A l'échelle atomique, les noyaux sont soumis à des champs électriques et magnétiques créés par leur environnement, ce qui perturbe les niveaux d'énergie nucléaire. Ces perturbations, quantifiables par spectrométrie Mössbauer, sont appelées les interactions hyperfines. Un spectre Mössbauer se compose d'un ensemble de raies, chacune correspondant à un noyau de fer situé dans un environnement atomique spécifique de l'échantillon. Alors, chaque série de pics apparaît en fonction de ce que le noyau de Fe "voit" dans son environnement, ce que l'on appelle un site nucléaire. Ce dernier est influencé par plusieurs facteurs, notamment le degré d'oxydation ( $\text{Fe}^0$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ), le nombre d'anions de coordination, la symétrie du site ainsi que la présence ou l'absence d'ordre magnétique [4].

Les interactions hyperfines peuvent provoquer un décalage et/ou une levée de dégénérescence des niveaux d'énergie nucléaire. Trois types d'interactions hyperfines peuvent être observés dans un spectre Mössbauer :

- Interaction monopolaire électrique, caractérisée par le déplacement isométrique ( $\delta$ ).

- Interaction quadripolaire électrique, caractérisée par la séparation quadripolaire ( $\Delta E_Q$ ).
- Interaction dipolaire magnétique, caractérisée par le champ hyperfin ( $B_{hf}$ ).

**II.2.4.2.1 Interaction monopolaire électrique** Elle découle de l'interaction électrostatique Coulombienne entre la distribution de charge nucléaire et la densité de charge électronique contenue dans le volume nucléaire [5]. Cette interaction crée des environnements locaux différents pour les noyaux dans la source et dans l'absorbeur, entraînant ainsi des décalages énergétiques différents des niveaux nucléaires,  $E_S$  et  $E_A$ , respectivement (Fig. II.9). Le spectre Mössbauer associé est constitué d'une Lorentzienne qui n'est pas centré sur une énergie relative nulle, mais décalée d'une quantité  $\delta$ , appelée le déplacement isomérique.  $\delta$  représente la différence entre les énergies d'absorption ( $E_A$ ) et d'émission ( $E_S$ ).

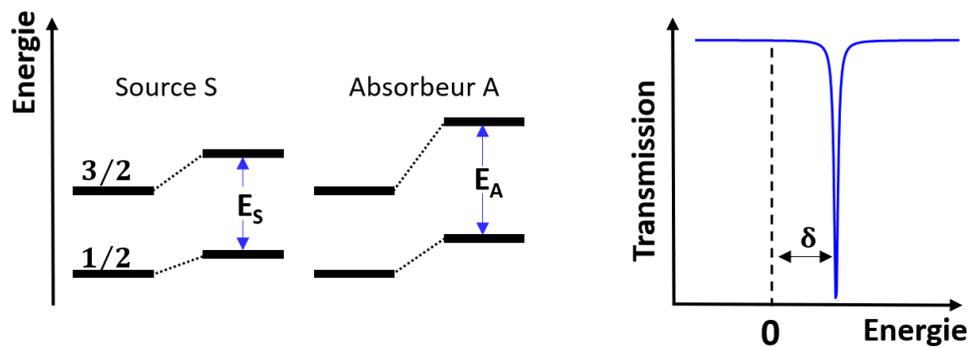


FIGURE II.9 – Différence d'énergie entre  $E_S$  et  $E_A$  du  $^{57}\text{Fe}$  entre l'état fondamental ( $I = 1/2$ ) et l'état excité ( $I = 3/2$ ) du fait de l'interaction monopolaire électrique, et spectre Mössbauer associé.

Ce paramètre  $\delta$  est directement proportionnel à la densité électronique du noyau Mössbauer étudié. Par exemple, les ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  ont respectivement des configurations électroniques de  $(3d^6)$  et  $(3d^5)$ , ce qui conduit à un déplacement isomérique plus important pour le fer ferreux que pour le fer ferrique. Il dépend donc fortement de la structure électronique, et fournit des informations chimiques telles que le degré d'oxydation et le nombre de coordination de l'atome de fer sondé.

Le déplacement isomérique est composé de deux contributions, et s'exprime sous la forme [6] :

$$\delta = \delta_0 + \delta_{sod} \quad (\text{II.6})$$

avec  $\delta_0$  est une valeur indépendante de la température, liée uniquement à la densité de charge des électrons  $s$  au noyau sondé, et  $\delta_{sod}$  correspond au déplacement Doppler du se-

cond ordre, qui varie fortement de la température.  $\delta_{sod}$  est directement lié à la vitesse quadratique moyenne des noyaux de fer, exprimée par :

$$\delta_{SOD} = -\frac{\langle v^2 \rangle}{2c^2} \quad (\text{II.7})$$

La vitesse quadratique moyenne  $v^2$  est proportionnelle à la température de Debye  $\theta_D$  du réseau cristallin. Ainsi, l'analyse de  $\delta$  en fonction de la température permet d'estimer  $\theta_D$ , en supposant que le comportement des phonons suit le modèle de Debye, lequel sera détaillé dans le chapitre suivant (Eq. III.2).

**II.2.4.2.2 Interaction quadripolaire électrique** Cette interaction se manifeste entre le Gradient de Champ Électrique (GCE) inhomogène entourant le noyau Mössbauer et le moment quadripolaire nucléaire  $Q$  [7]. Ce dernier est non nul pour une distribution de charge nucléaire non sphérique, comme c'est le cas pour un spin nucléaire  $I > 1/2$ .

Cette interaction entraîne une levée partielle de la dégénérescence de l'état excité ( $I = 3/2$ ) en deux sous-niveaux, séparés d'une grandeur  $\Delta E_Q$ , appelée la séparation quadripolaire. Deux transitions sont possibles entre les 2 sous-niveaux excités et le niveau fondamental. La différence d'énergie  $\Delta E_Q$  correspond à la séparation entre les deux raies de résonance. Le spectre correspondant se compose alors d'un doublet paramagnétique, représentant les deux transitions possibles entre l'état fondamental ( $I = 1/2$ ) et l'état excité ( $I = 3/2$ ) (voir figure II.10). Notez que le décalage du doublet par rapport à l'origine de l'énergie correspond au déplacement isomérique  $\delta$ .

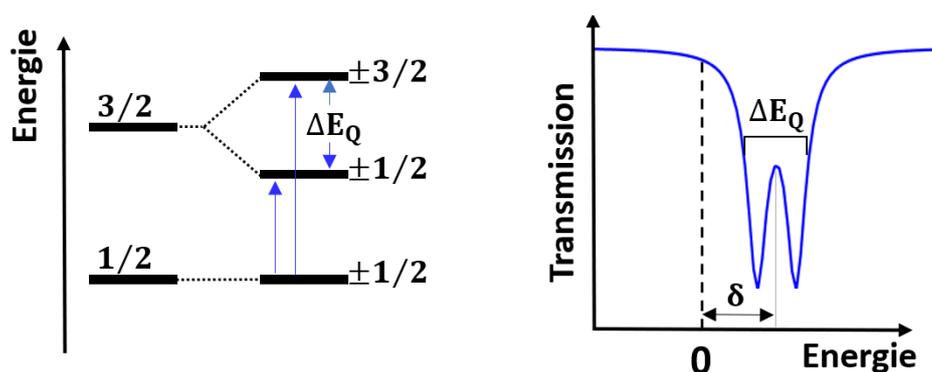


FIGURE II.10 – Levée de dégénérescence du niveau nucléaire excité ( $I = 3/2$ ) du  $^{57}\text{Fe}$  et spectre Mössbauer associé.

L'état fondamental, de moment quadripolaire nul reste doublement dégénéré. Cette dégénérescence peut être levée par l'interaction dipolaire magnétique (effet Zeeman, expliqué

ci-dessous en § II.2.4.2.3).

Le gradient de champ électrique au noyau est une grandeur tensorielle définie par :

$$\Delta E = \begin{bmatrix} V_{xx} & V_{xy} & V_{xz} \\ V_{yx} & V_{yy} & V_{yz} \\ V_{zx} & V_{zy} & V_{zz} \end{bmatrix} \quad \text{avec } V_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial i \partial j} \quad (\text{II.8})$$

avec  $V$  est le potentiel électrique au noyau.

Dans le cas de  $^{57}\text{Fe}$ , on peut exprimer la séparation quadripolaire par :

$$\Delta E_Q = \frac{eQV_{zz}}{2} \left( 1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2} \quad (\text{II.9})$$

avec  $V_{zz}$  la composante du GCE suivant l'axe principal Oz du GCE, et  $\eta$  le paramètre d'asymétrie du GCE compris entre 0 et 1, tel que  $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$  avec l'hypothèse  $V_{zz} \geq V_{xx} \geq V_{yy}$ . Dans le cas d'une symétrie axiale du GCE, le paramètre d'asymétrie  $\eta$  vaut 0.

**II.2.4.2.3 Interaction dipolaire magnétique** Elle résulte de l'interaction entre le moment magnétique nucléaire  $\mu$  et l'induction magnétique effective autour du noyau  $B_{eff}$ . Cette dernière est la somme de l'induction magnétique créée au noyau par son environnement électronique, appelé le champ hyperfin  $B_{hf}$ , et de l'induction magnétique appliqué  $B_{app}$ . Cette interaction, également connue sous le nom d'interaction Zeeman, entraîne la levée complète de la dégénérescence pour les niveaux de spin nucléaire  $I > 0$ . Dans le cas de  $^{57}\text{Fe}$ , l'effet Zeeman divise l'état fondamentale ( $I = 1/2$ ) en deux sous-niveaux et l'état excité ( $I = 3/2$ ) en quatre sous-niveaux, correspondant à  $2I + 1$  niveaux énergétiques.

La figure II.11 illustre les six transitions possible pour le  $^{57}\text{Fe}$  en tenant compte des règles de sélection  $\Delta I = \pm 1$  et  $\Delta m_I = 0, \pm 1$ , et montre le spectre Mössbauer associé avec les six raies de résonance symétriques (sextuplet magnétique). Comme dans le cas de la séparation quadripolaire illustrée précédemment, le déplacement isomérique  $\delta$  correspond au décalage du centre de gravité du sextuplet par rapport à l'origine des énergies.

L'écart  $\Delta E_M$  entre les raies externes est directement proportionnel à l'induction magnétique au noyau, définie par le décalage d'énergie :

$$\Delta E_M = -\mu \cdot B_{hf} = -g_N \mu_N m_I B_{hf} \quad (\text{II.10})$$

avec  $g_N$  représente le facteur de Landé nucléaire,  $\mu_N$  le magnéton nucléaire et  $m_I$  la composante du vecteur spin  $I$  selon la direction de l'induction.

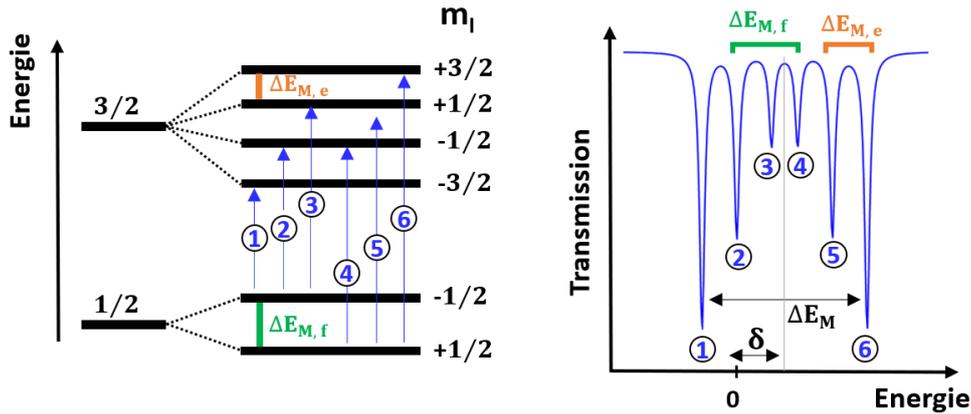


FIGURE II.11 – Effet Zeeman nucléaire du  $^{57}\text{Fe}$  et spectre Mössbauer associé.  $\Delta E_{M,f}$  et  $\Delta E_{M,e}$  représentent les énergies Zeeman des états fondamental et excité, respectivement.

Cette interaction fournit des informations sur l'ordre magnétique local au niveau du site de fer. Des mesures à différentes températures permettent de déterminer les températures de transition magnétique. La valeur du champ hyperfin  $B_{hf}$  est proportionnelle au moment magnétique du noyau de fer sondé.

**II.2.4.2.4 Interaction magnétique et quadripolaire combinées** Il est possible que les interactions dipolaire magnétique et quadripolaire électrique soient présentes simultanément dans un matériau. Dans ce cas, les sous-niveaux de l'état excité ( $I = 3/2$ ) initialement équidistants, sont décalés en raison de la distorsion induite par le gradient de champ électrique, conduisant à un spectre magnétique asymétrique (Fig. II.12). Si l'interaction quadripolaire est faible, elle peut être traitée comme une perturbation de l'interaction dipolaire magnétique, et est quantifiée par le paramètre  $2\epsilon$ , appelé le déplacement quadripolaire. Cette quantité correspond à la différence entre l'écart des raies 6 et 5 et celui des raies 2 et 1, avec les pics numérotés de gauche à droite, soit  $2\epsilon = \Delta_{65} - \Delta_{21}$ . Ce paramètre peut être positif ou négatif, en fonction de la direction du gradient de champ électrique (GCE).

Dans le cas d'une symétrie axiale du GCE où  $\eta = 0$ , le paramètre  $2\epsilon$  s'exprime par :

$$2\epsilon(\theta) = \frac{\Delta E_Q}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (\text{II.11})$$

où  $\theta$  est l'angle formé par l'axe principal du gradient de champ électrique ( $Oz$ ) et la direction du champ hyperfin.

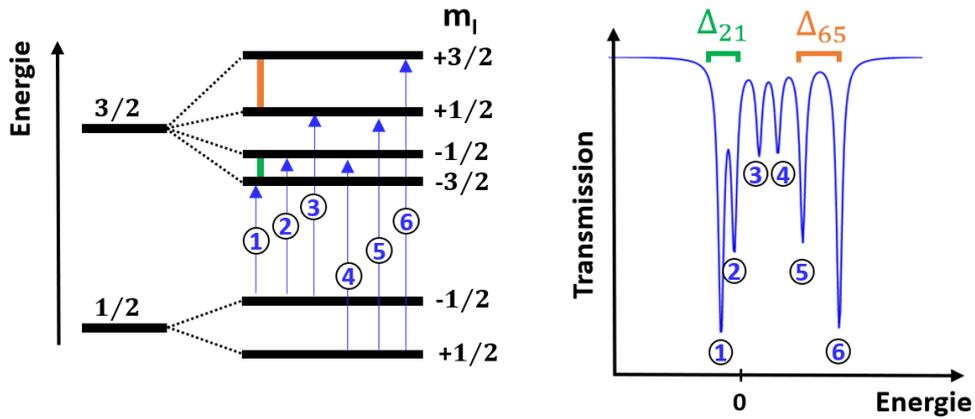


FIGURE II.12 – Effet de la combinaison de l'interaction quadripolaire électrique et dipolaire magnétique et le spectre Mössbauer associé.

La mesure de  $2\epsilon$  apporte donc une information sur l'orientation du  $B_{hf}$  par rapport à l'axe (Oz).  $2\epsilon$  varie donc entre  $-\Delta E_Q/2$  et  $+\Delta E_Q$  pour une orientation perpendiculaire ( $\theta = 90^\circ$ , Fig. II.13.a) ou parallèle ( $\theta = 0^\circ$ , Fig. II.13.b) du champ hyperfin selon Oz, respectivement. Une valeur nulle de  $2\epsilon$  peut être obtenue pour une orientation particulière du champ hyperfin par rapport à Oz (angle "magique"  $\theta = 54,74^\circ$ , Fig. II.13.c)

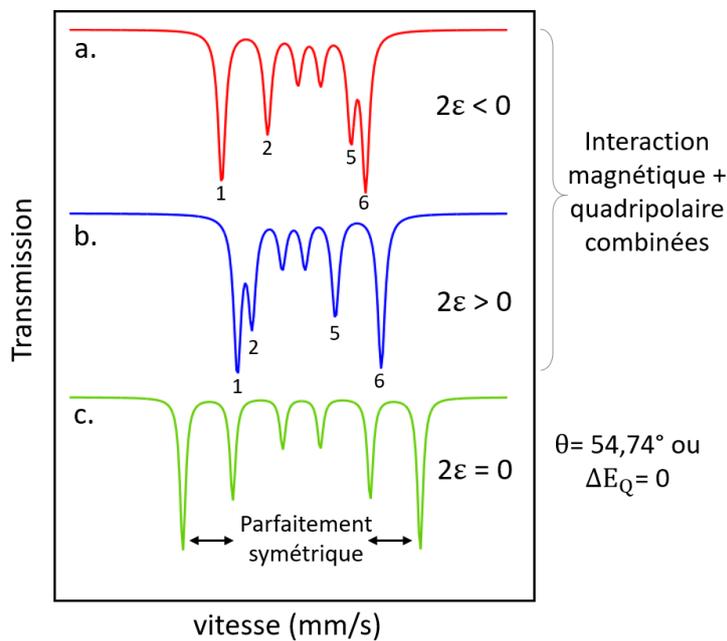


FIGURE II.13 – Représentation des différents types de sextuplets observés dans les spectres Mössbauer en présence d'interaction dipolaires magnétiques et quadripolaires combinées.

Dans des cas plus complexes, le spectre Mössbauer résulte de la somme de différentes contributions spectrales, incluant des singulets, des doublets et des sextuplets, en fonction des interactions présentes.

### II.2.4.3 Mise en œuvre expérimentale

**II.2.4.3.1 Source radioactive** La spectroscopie Mössbauer nécessite d'utiliser d'une source radioactive contenant l'isotope de l'élément que l'on souhaite étudier, mais dans un état excité. Dans le cas du  $^{57}\text{Fe}$ , l'isotope parent est le  $^{57}\text{Co}$  dispersé dans une matrice de Rhodium (Rh), avec une demi-vie de 270 jours. Le  $^{57}\text{Co}$  subit une désintégration par capture électronique en  $^{57}\text{Fe}$  dans un état excité à 136,3 keV, puis le  $^{57}\text{Fe}$  se désexcite vers l'état fondamental. Majoritairement, il passe par un état intermédiaire et émet un photon  $\gamma$  d'énergie 14,4 KeV, utilisable en spectroscopie Mössbauer (Fig. II.14).

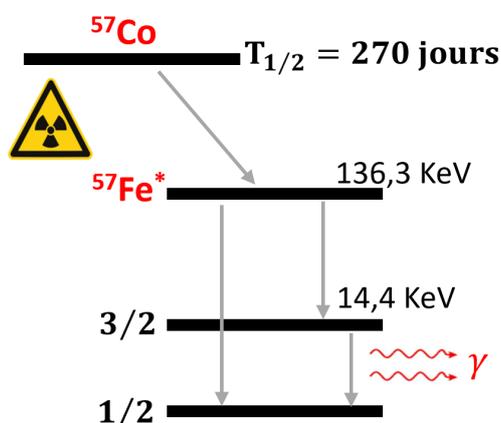


FIGURE II.14 – Schéma de décroissance radioactive du  $^{57}\text{Co}$  en  $^{57}\text{Fe}$ .

Pour sonder les différentes transitions nucléaires associées aux interactions hyperfines mentionnées précédemment, il est nécessaire de moduler légèrement l'énergie des photons  $\gamma$  émis par la source. Ces légères modifications sont réalisées par effet Doppler, en changeant la vitesse de la source par rapport à l'absorbant (l'échantillon). On notera au passage que par convention en spectroscopie Mössbauer, le spectre est généralement représenté par le taux de comptage des photons  $\gamma$  transmis en fonction de la vitesse Doppler de la source. Les énergies sont exprimées alors en unités de vitesse en mm/s, et alors on comprend aisément qu'il est important d'isoler le spectromètre de toutes sources de vibrations extérieures.

**II.2.4.3.2 Instrumentation** Un spectromètre Mössbauer se compose d'une source radioactive de rayonnement gamma et d'une chaîne de détection. Sur la figure II.15, on présente une illustration schématique d'un spectromètre Mössbauer en géométrie de transmission. Dans cette géométrie, les photons gamma émis par la source sont dirigés directement vers le détecteur. La source radioactive du  $^{57}\text{Co}$  est montée sur un transducteur, modulant l'énergie

des photons incidents. Ensuite, ce rayonnement est collimaté avant de traverser l'échantillon, afin d'éviter les distorsions du spectre. Un échantillon contenant l'isotope Mössbauer  $^{57}\text{Fe}$  est placé sur le trajet du faisceau, absorbe une partie du rayonnement pour certaines énergies. Un détecteur situé derrière l'échantillon récolte les photons transmis.

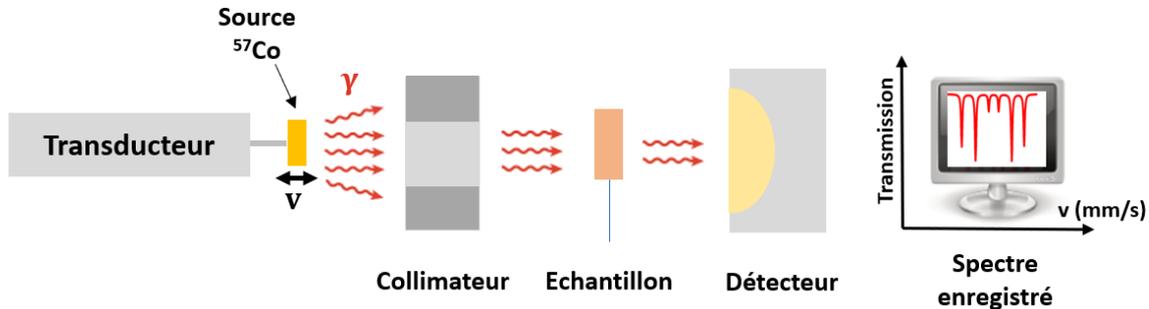


FIGURE II.15 – Schéma d'un spectromètre Mössbauer en géométrie de transmission.

Dans ce travail, les échantillons utilisés se présentent sous forme de poudre. Pour obtenir un spectre Mössbauer avec un bon rapport signal sur bruit, il est important de déterminer l'épaisseur idéale de l'échantillon, qui dépend de la masse de poudre à utiliser. En effet, une augmentation de l'épaisseur peut entraîner un élargissement des raies et diminuer également la transmission du rayonnement gamma [3]. Dans le cas du fer métallique pur, la valeur optimale de l'épaisseur est d'environ  $16 \text{ mg/cm}^2$  [8].

Durant ma thèse, des expériences à basse température ont été réalisées sur les échantillons, avec des températures allant de 20 K jusqu'à 350 K, en fonction des propriétés magnétiques de chaque échantillon. L'obtention d'un spectre Mössbauer de bonne qualité statistique peut nécessiter plusieurs jours de comptage. Toutefois, dans l'état paramagnétique, une journée peut suffire pour obtenir un bon rapport signal/bruit.

**II.2.4.3.3 Mesure à basse température** Le refroidissement de l'ensemble du dispositif est réalisé à l'aide d'un cryostat nécessitant l'utilisation d'un fluide cryogénique, tel que l'azote liquide ou l'hélium liquide selon la gamme de température souhaitée. La figure II.16 présente un schéma illustratif du cryostat utilisé avec les principaux éléments, pour des mesures de spectroscopie Mössbauer à basse température.

Dans ce travail, le cryostat utilisé est commercialisé par *JANIS RESEARCH COMPANY* de type CCS-850, à circulation d'hélium en cycle fermé. Ce cryostat est équipé d'une tête froide (1) et d'un compresseur d'hélium conçu pour fonctionner en température entre 15 K et 350 K. Le compresseur fournit une alimentation en hélium gazeux à haute pression à la tête froide, située dans la partie inférieure du cryostat. Le support échantillon (2) est suspendu

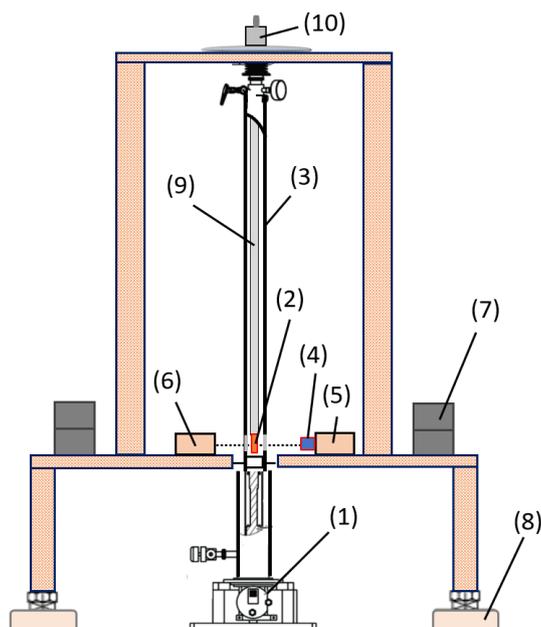


FIGURE II.16 – Diagramme schématisique du cryostat utilisé en spectroscopie Mössbauer pour les mesures à basse température. Les éléments principaux du cryostat sont : (1) tête froide; (2) porte-échantillon; (3) tube de gaz d'échange; (4) source radioactive; (5) transducteur; (6) détecteur; (7) blocs de plomb; (8) support en caoutchouc; (9) tige; (10) connecteur de commutation. Inspiré de [9].

à l'intérieur d'un tube contenant le gaz d'échange (3), qui à son tour transfère la chaleur de l'échantillon à la tête froide, refroidissant ainsi l'échantillon au cours du processus. Un spectromètre Mössbauer standard tel que décrit en § II.2.4.3.2, a été employé. Ce spectromètre est composé d'une source radioactive (4) montée sur un transducteur (5) et d'un détecteur (6), disposés sur une table lestée de briques de plomb (7). Les pieds de cette table sont équipés de supports en caoutchouc (8) sous pression d'air de quelques bars, visant à minimiser les vibrations issues de la tête froide et du système de pompage.

L'échantillon est disposé à l'extrémité inférieure d'une tige en acier (9) de 10 mm de diamètre. Le porte-échantillon en cuivre présente un orifice de 12 mm de diamètre (Fig. II.17). La poudre est maintenue dans cet orifice grâce à deux disques en mylar aluminisé. Pour contrôler et surveiller la température de l'échantillon pendant toute la durée de l'expérience, une résistance chauffante et un capteur de température sont montés sur le manchon du porte-échantillon. Les bornes des fils de contact de la résistance et du capteur sont positionnées dans le connecteur de commutation (10) situé en haut de la tige. Enfin, un contrôleur électronique de type *Lakeshore* est utilisé pour réguler la température de l'échantillon.



FIGURE II.17 – Porte-échantillon utilisé pour les mesures Mössbauer.

**II.2.4.3.4 Traitement de données** La première étape consiste à replier les deux spectres enregistrés sur 512 canaux, car le spectre va être enregistré deux fois du fait du mouvement de va-et-vient de la source. Une fois cette étape réalisée, il est nécessaire d'associer chaque canal à une vitesse de la source. Cet étalonnage est réalisé par un étalon de  $\alpha$ -fer à température ambiante. A partir du spectre étalon, on déduit deux paramètres principaux : le déplacement isomérique qui doit être nul pour le  $\alpha$ -fer par convention, et la constante de calibration qui représente la vitesse par canal.

Dans ce travail, l'ajustement des spectres expérimentaux est effectué à l'aide du programme *Mosfit*. A partir d'un ensemble des spectres théoriques, l'algorithme ajuste les paramètres hyperfins de chacune des contributions au spectre global, en minimisant l'écart entre le spectre théorique et le spectre expérimental. Ces spectres théoriques sont définis par les paramètres suivants :

- Le déplacement isomérique  $\delta$  (mm/s)
- La demi-largeur expérimentale à mi-hauteur  $\Gamma_{1/2}$  (mm/s)
- La séparation quadripolaire  $\Delta E_Q$  ou le déplacement quadripolaire  $2\epsilon$  (mm/s)
- Le champ hyperfin  $B_{hf}$  (T)
- L'aire relative de la contribution A

La figure II.18 présente le spectre Mössbauer ajusté de l'étalon de fer à température ambiante. Ce spectre montre un sextuplet magnétique caractéristique de levée de dégénérescence des niveaux nucléaires du  $^{57}\text{Fe}$  par effet Zeeman. Les paramètres hyperfins ajustés du fer métallique sont résumés dans le tableau II.1. L'étape d'étalonnage permet aussi de contrôler la largeur expérimentale des raies du spectre étalon. En effet, la présence de vibrations parasites entraîne un élargissement indésirable des raies, réduisant ainsi considérablement la résolution. Une demi-largeur de raie typique en géométrie de transmission est d'environ  $\Gamma_{1/2} = 0,13-0,14$  mm/s à température ambiante. La valeur  $\Gamma_{1/2}$  à température ambiante est d'environ 0,15 mm/s lorsque l'échantillon est placée dans la canne de mesure du cryostat.

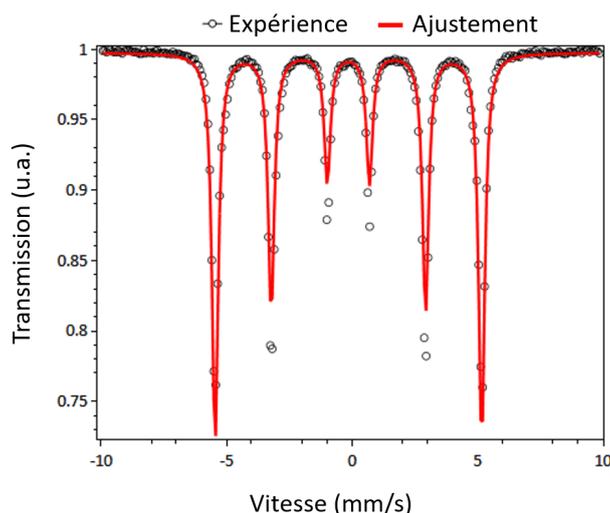
FIGURE II.18 – Spectre Mössbauer de l'étalon de  $\alpha$ -fer à température ambiante.

TABLEAU II.1 – Paramètres hyperfins ajustés du fer métallique à température ambiante.

Contribution	$\delta$ (mm/s)	$\Gamma_{1/2}$ (mm.s <sup>-1</sup> )	$2\epsilon$ (mm/s)	$B_{hf}$ (T)
	$\pm 0,02$	$\pm 0,003$	$\pm 0,02$	$\pm 0,16$
$\alpha$ -fer	0 {★}	0,147	0	33,04

{★} Les valeurs du déplacement isomérique  $\delta$  sont toujours données, par convention, par rapport au fer à température ambiante.

## II.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les diverses techniques expérimentales utilisées pour caractériser les échantillons. Une attention particulière a été portée à la technique de spectroscopie Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$ , notamment dans le contexte des mesures effectuées à basses températures. Nous avons expliqué en détail les aspects fondamentaux et pratiques de cette méthode. La spectroscopie Mössbauer s'avère être un outil précieux pour obtenir des informations locales sur l'environnement chimique, électrique et magnétique des sites de fer dans les échantillons. Nous avons abordé d'autres techniques complémentaires telles que le SQUID, la microscopie électronique à balayage et la diffraction de rayons X qui contribuent à la caractérisation des propriétés magnétiques, microstructurales et structurales des matériaux, et dont les résultats sont présentés dans les chapitres suivants.

## Références

- [1] DIFFRAC.EVA software. URL <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/diffractometers-and-x-ray-microscopes/x-ray-diffractometers/diffrac-suite-software/diffrac-eva.html>. Accessed : 2023-11-02. 51
- [2] Thierry ROISNEL et Juan RODRÍQUEZ-CARVAJAL : Winplotr : A windows tool for powder diffraction pattern analysis. *Materials Science Forum*, 378-381:118 – 123, 2001. URL <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:54692345>. 51
- [3] Norman Neill GREENWOOD : *Mössbauer spectroscopy (book)*. Springer Science & Business Media, 2012. 56, 65
- [4] Christian JANOT : Effet mossbauer et applications à la physique du solide. *Pure and Applied Chemistry XVIII*, 48(1):53–64, 1976. 58
- [5] M Darby DYAR, David G AGRESTI, Martha W SCHAEFER, Christopher A GRANT et Elizabeth C SKLUTE : Mössbauer spectroscopy of earth and planetary materials. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, 34:83–125, 2006. 59
- [6] Wenbin ZUO, Vasiliy PELENOVICH, Qidong LI, Xiaomei ZENG et Dejun FU : Study on velocity mode of  $^{57}\text{Fe}$  mössbauer spectroscopy and determination of lattice dynamics in  $\text{Fe}_3\text{S}_4$ . *Results in Physics*, 12:1214–1217, 2019. 59
- [7] Yutaka YOSHIDA et Guido LANGOUCHE : Mössbauer spectroscopy. *Springer Berlin Heidelberg, do i*, 10:978–3, 2013. 60
- [8] DG RANCOURT, AM McDONALD, AE LALONDE et JY PING : Mössbauer absorber thicknesses for accurate site populations in Fe-bearing minerals. *American Mineralogist*, 78 (1-2):1–7, 1993. 65
- [9] SS STARCHIKOV, KO FUNTOV, VA ZAYAKHANOV, KV FROLOV, MG KLENOV, I Yu BONDARENKO et IS LYUBUTIN : Modernized liquid helium-free closed-cycle cryostat for mössbauer research. *Instruments and Experimental Techniques*, 66(3):497–507, 2023. 66



# Chapitre III

## Etude du spinelle $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ( $x = 0,0$ et $x = 0,5$ )

### Sommaire

---

<b>III.1 Introduction</b> . . . . .	<b>72</b>
<b>III.2 Caractérisation par diffraction de rayons X</b> . . . . .	<b>72</b>
<b>III.3 Caractérisation par microscopie électronique à balayage</b> . . . . .	<b>76</b>
<b>III.4 Caractérisation par magnétométrie SQUID</b> . . . . .	<b>79</b>
<b>III.5 Caractérisation par spectrométrie Mössbauer du composé <math>\text{FeCr}_2\text{S}_4</math></b> . . . . .	<b>82</b>
III.5.1 Gamme de températures 300 - 180 K . . . . .	82
III.5.2 Gamme de températures inférieures à 170 K . . . . .	85
III.5.3 Discussion . . . . .	89
<b>III.6 Caractérisation par spectrométrie Mössbauer du composé <math>\text{Fe}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4</math></b> . . . . .	<b>92</b>
III.6.1 Régime paramagnétique au-dessus de la température de Curie . . . . .	92
III.6.2 Régime ferrimagnétique en dessous de la température de Curie . . . . .	93
III.6.3 Discussion . . . . .	97
<b>III.7 Conclusion</b> . . . . .	<b>98</b>
<b>Références</b> . . . . .	<b>102</b>

---

### III.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus sur la caractérisation structurale et magnétique de la famille des composés  $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  ( $x = 0,0$  et  $x = 0,5$ ), synthétisés au laboratoire CRISMAT. Cette étude comprend des analyses de diffraction des rayons X (DRX) et microscopie électronique à balayage (MEB) pour déterminer les propriétés structurales et microstructurales des échantillons. Les mesures d'aimantation ont été réalisées à l'aide d'un magnétomètre SQUID. De plus, des caractérisations par spectrométrie Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$  à différentes températures ont été effectuées pour sonder les différents environnements du fer dans chaque composé et mieux comprendre comment l'incorporation du cuivre influence les propriétés magnétiques de  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ .

### III.2 Caractérisation par diffraction de rayons X

Pour déterminer la structure et la pureté de nos échantillons, une analyse par diffraction de rayons X (DRX) a été réalisée sur les poudres, élaborée selon la méthode décrite dans le chapitre 2 (II.1). Les diffractogrammes obtenus à température ambiante pour les composés  $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  ( $x = 0,0$  et  $x = 0,5$ ) sont présentés sur la Fig. III.1 (a).

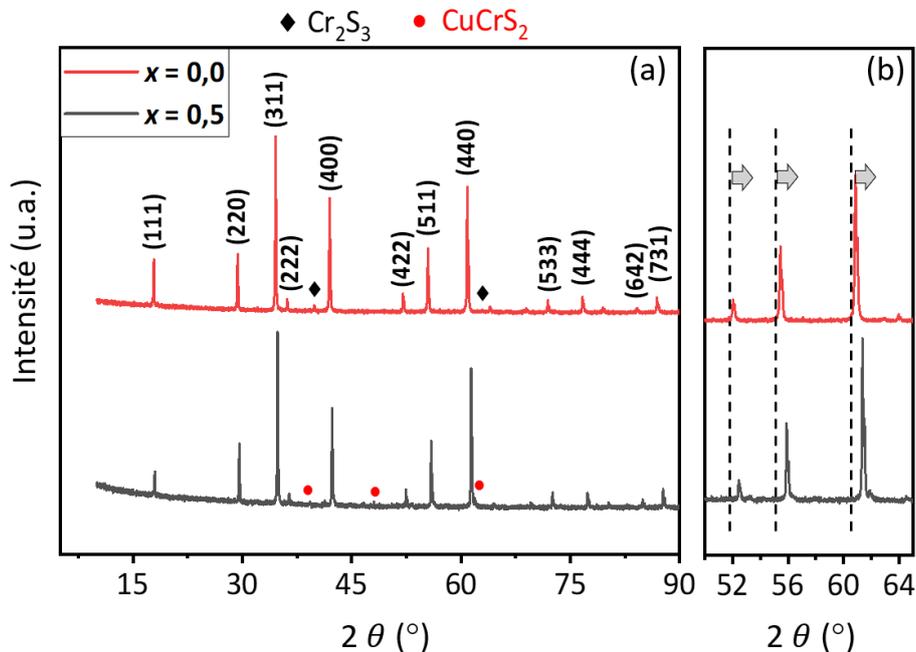


FIGURE III.1 – Diffractogrammes X de  $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  ( $x = 0,0$  et  $x = 0,5$ ) mesurés avec une source de  $\text{Co-K}\alpha$  à température ambiante (a) avec un agrandissement sur le domaine 50-65° (b). Les indices de Miller correspondent à la phase spinelle  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ .

Ces diffractogrammes révèlent que les deux composés présentent la même structure cristallographique, avec une phase majoritaire identifiée comme étant la daubreelite  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ , qui se cristallise dans une structure cubique avec le groupe d'espace  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$  (n° 227). Deux phases minoritaires ont été détectées :  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  pour  $x = 0,0$  et  $\text{CuCrS}_2$  pour  $x = 0,5$ . La figure III.1(b) présente un agrandissement des diffractogrammes dans la plage  $50\text{-}65^\circ$ . Après la substitution de 50% du Fe par du Cu, un décalage des pics de la phase  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  vers des angles élevés est observé. Ce décalage est caractéristique d'une diminution du volume de maille de la phase  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ , indiquant une contraction de la structure cristalline. Ces résultats sont en accord avec les travaux de [1], qui montrent une réduction des paramètres de maille suite à la substitution du Fe par le Cu dans la phase spinelle.

L'affinement Rietveld des diagrammes DRX de ces échantillons a été réalisé au laboratoire CRISMAT par Denis Peloquin. Les spectres obtenus après affinement sont présentés dans la figure III.2. L'affinement montre une excellente valeur du coefficient de corrélation  $\chi^2$ , indiquant un bon ajustement entre les spectres expérimentaux et calculés. L'analyse confirme la structure spinelle cubique normale avec le groupe d'espace  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$  pour les deux échantillons, ainsi que l'identification des phases secondaires mineures  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  pour  $x = 0,0$  et  $\text{CuCrS}_2$  pour  $x = 0,5$ . La fraction volumique de ces deux phases d'impuretés est très faible et de l'ordre de 4 %. Concernant leurs propriétés magnétiques,  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  est un composé ferri-magnétique avec une très faible aimantation en dessous de 120 K [2], tandis que  $\text{CuCrS}_2$  présente un ordre antiferromagnétique en dessous de 40 K [3]. En raison de leur faible proportion et de leurs comportements magnétiques spécifiques, nous nous attendons à ce que ces phases d'impuretés aient un impact négligeable sur les propriétés magnétiques des échantillons.

Les paramètres structuraux et cristallographiques affinés sont présentés dans les tableaux III.1 et III.2, respectivement. La substitution de 50% du Fe par du Cu entraîne une réduction du paramètre de maille, qui passe de 9,9976 à 9,9196 Å. En supposant que les sites-A tétraédriques sont occupés par des ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$ , cette contraction de la maille peut être attribuée à la différence de rayons ioniques entre ces deux ions (0,91 Å et 0,87 Å pour  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$ , respectivement). De plus, les résultats de l'affinement Rietveld confirment que le cuivre se substitue au fer sur les sites tétraédriques, comme indiqué dans le tableau III.2.

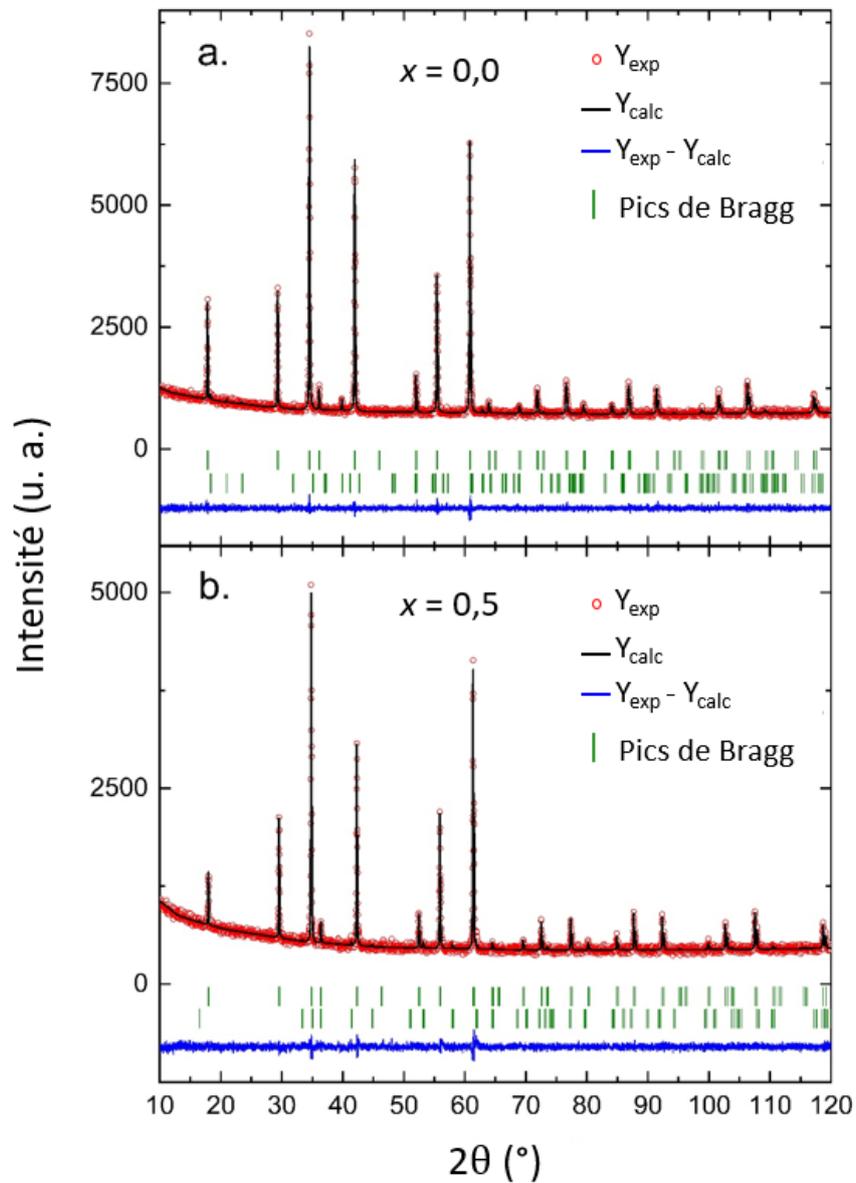


FIGURE III.2 – Affinement Rietveld des diffractogramme de rayons X de  $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  à température ambiante : (a) pour  $x = 0,0$  et (b) pour  $x = 0,5$ . Les cercles rouges représentent les données expérimentales ( $Y_{\text{exp}}$ ) tandis que la ligne noire correspond à l'intensité calculée ( $Y_{\text{calc}}$ ). Les barres vertes indiquent les positions des pics de Bragg pour la phase principale (première ligne) et les phases d'impuretés (deuxième ligne). La courbe bleue en bas montre les résidus ( $Y_{\text{exp}} - Y_{\text{calc}}$ ), représentant la différence entre les données expérimentales et calculées.

TABLEAU III.1 – Paramètres structuraux déduits de l’affinement Rietveld de  $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  ( $x = 0,0$  et  $x = 0,5$ ).

Composés	x = 0,0	x = 0,5
<b>Groupe d'espace</b>	$\text{Fd}\bar{3}\text{m}$	$\text{Fd}\bar{3}\text{m}$
<b>Paramètre de maille a (Å)</b>	9,9976(1)	9,9196(1)
<b>Volume de la maille (Å<sup>3</sup>)</b>	999,28(1)	976,06(1)
<b>Facteurs de divergence</b>		
R <sub>P</sub> (%)	2,84	3,61
R <sub>WP</sub> (%)	3,59	4,63
R <sub>EXP</sub> (%)	3,37	4,17
$\chi^2$	1,13	1,23
<b>Phase principale (%)</b>	96,56(12)	96,24(63)
<b>Impuretés (%)</b>	$\text{Cr}_2\text{S}_3$	$\text{CuCrS}_2$
	3,44(13)	3,76(22)

TABLEAU III.2 – Identification des sites en notation de Wyckoff, positions atomiques et taux d’occupation des sites cristallographiques de  $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  ( $x = 0,0$  et  $x = 0,5$ ) obtenus à partir de l’affinement Rietveld.

Atome	Wyckoff	x	y	z	Occupation
<b>Phase x = 0,0</b>					
Fe	8b	3/8	3/8	3/8	0,89(1)
Cr	16c	0	0	0	0,94(1)
S	32e	0.24065(8)	0.24065(8)	0.24065(8)	1,03(1)
<b>Phase x = 0,5</b>					
Fe	8b	5/8	5/8	5/8	0,49(5)
Cu	8b	5/8	5/8	5/8	0,45(5)
Cr	16c	0	0	0	0,95(1)
S	32e	0,24187(1)	0,24187(1)	0,24187(1)	1,03(1)

### III.3 Caractérisation par microscopie électronique à balayage

Les images obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) des échantillons et l'analyse EDS correspondante sont présentées sur la figure III.3. Pour le composé  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  (Fig. III.3(a)), on observe des particules de différentes formes, incluant de grosses particules agglomérées et de petites particules séparées. L'analyse EDS révèle la présence des éléments Fe, Cr, et S (Fig. III.3(c)). Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par DRX, confirmant la présence de tous les éléments chimiques attendus.

De même, pour le composé  $\text{Fe}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ , l'image MEB montre une morphologie différente avec des cristallites de formes variées (Fig. III.3(b)). L'analyse EDS indique la présence des mêmes éléments Fe, Cr, et S, avec des pics supplémentaires pour le Cu (Fig. III.3(d)). Ces résultats sont bon accord avec les résultats DRX, confirmant l'incorporation du Cu dans la structure cristalline.

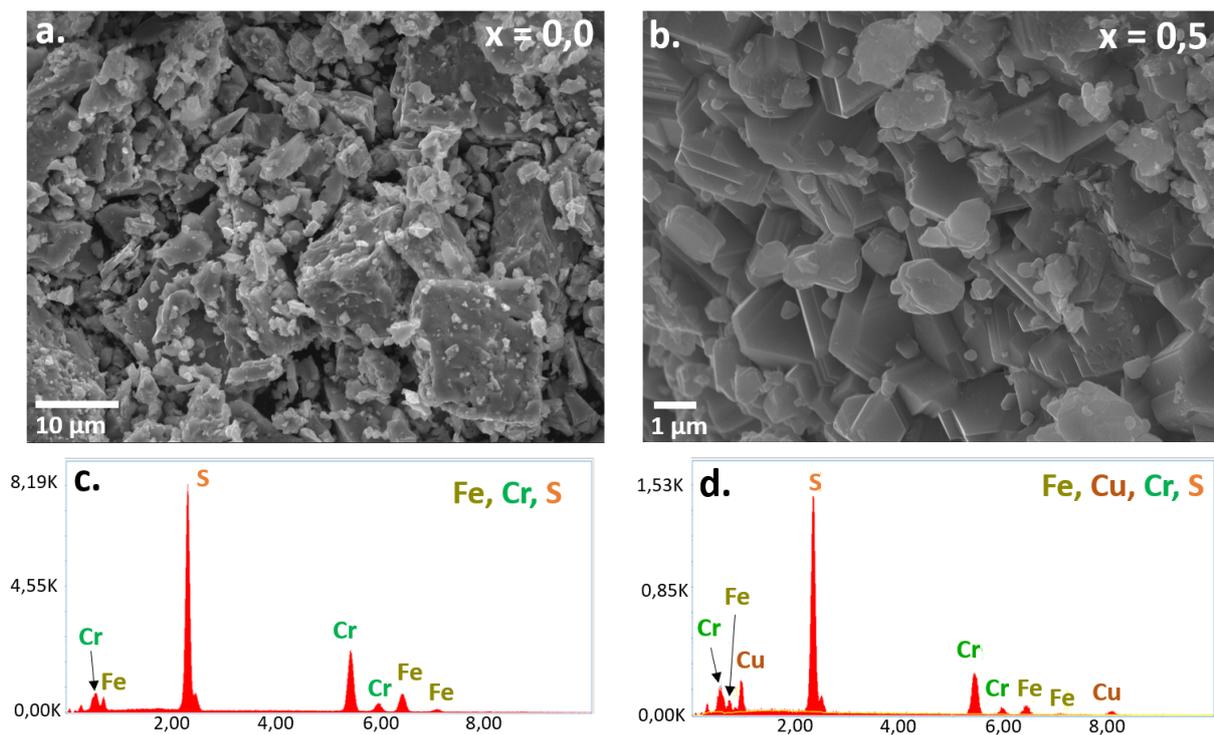


FIGURE III.3 – Images MEB (a, b) et analyse EDS (c, d) pour les composés  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  ( $x = 0,0$ ) et  $\text{Fe}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$  ( $x = 0,5$ ).

Le tableau III.3 présente les pourcentages atomiques obtenus par l'analyse EDS ainsi que les compositions chimiques calculées pour les deux échantillons. Les résultats montrent que les compositions diffèrent légèrement de la composition chimique désirée, mais restent dans les limites de précision de détection de l'EDS. Dans ce tableau, on observe que pour le composé  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  ( $x = 0$ ), les pourcentages atomiques des éléments Fe, Cr et S sont respectivement de 14,80 %, 28,90 % et 56,30 %. Les compositions chimiques calculées en fonction de ces pourcentages sont proches de la stœchiométrie attendue. Pour le composé  $\text{Fe}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$  ( $x = 0,5$ ), les pourcentages atomiques des éléments Fe, Cu, Cr et S sont respectivement de 7,20 %, 7,10 %, 28,01 % et 57,69 %. Les compositions chimiques calculées montrent une bonne concordance avec la stœchiométrie désirée.

Pour évaluer la distribution spatiale des éléments dans nos échantillons, nous avons réalisé une analyse de cartographie élémentaire, comme illustré dans la Fig. III.4. Elle révèle une distribution homogène des tous les éléments à la surface des échantillons.

TABLEAU III.3 – Analyse EDS et compositions atomiques calculées pour les composés  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  et  $\text{Fe}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ .

Élément	$\text{FeCr}_2\text{S}_4$		$\text{Fe}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$	
	% atomique	Composition calculée	% atomique	Composition calculée
<b>Fe</b>	14,80(0,05)	1,036	7,20(0,12)	0,504
<b>Cu</b>	-	-	7,10(0,14)	0,497
<b>Cr</b>	28,90(0,04)	2,023	28,01(0,05)	1,961
<b>S</b>	56,30(0,04)	3,941	57,69(0,05)	4,038

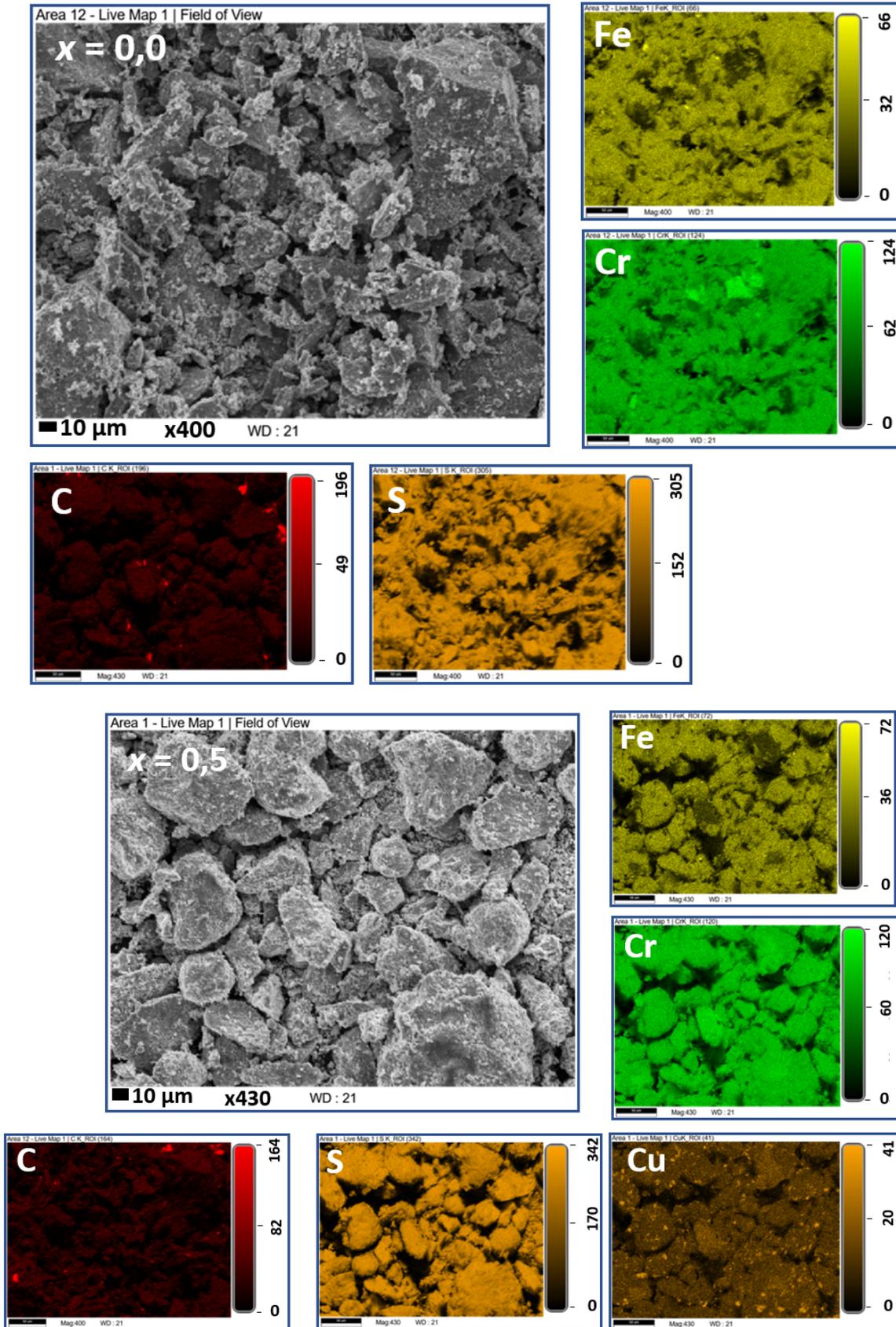


FIGURE III.4 – Micrographies MEB et Cartographies EDS des éléments Fe, Cu, Cr et S de  $Fe_{1-x}Cu_xCr_2S_4$  ( $x = 0,0$  et  $x = 0,5$ ).

### III.4 Caractérisation par magnétométrie SQUID

La figure III.5(a) présente la variation de l'aimantation en fonction de la température pour le composé  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ , mesurée en mode ZFC et FC sous un champ magnétique faible de 0,01 T. Autour de la température de Curie  $T_C = 176$  K, on observe une augmentation rapide de  $M(T)$ , caractéristique d'une transition de phase paramagnétique-ferrimagnétique, où les spins du Fe et du Cr commencent à s'aligner dans des directions opposées en réponse au champ magnétique. La température de transition  $T_C$ , en accord les valeurs rapportées précédemment [4, 5], est déterminée par le minimum de la dérivée de l'aimantation  $dM/dT$ , comme illustré dans l'encart de la Fig. III.5(a). L'aimantation  $M(T)$  présente une large irréversibilité entre les courbes ZFC et FC, qui commencent à se séparer en dessous de  $T_C$ . De plus, des anomalies sont observées aux alentours de 70 K dans la courbe ZFC et de 50 K dans la courbe FC, accompagnées d'une diminution de l'aimantation à des températures plus basses. Ce comportement a également été rapporté par Tsurkan *et al.* [6], et interprété comme une transition vers une structure de spin plus complexe, probablement due à un changement dans la configuration magnétique. Une autre bosse apparaît ainsi autour de 10 K dans la courbe ZFC, attribuée à l'apparition d'un ordre orbital induit par l'effet Jahn-Teller des ions  $\text{Fe}^{2+}$  dans un environnement tétraédrique [7].

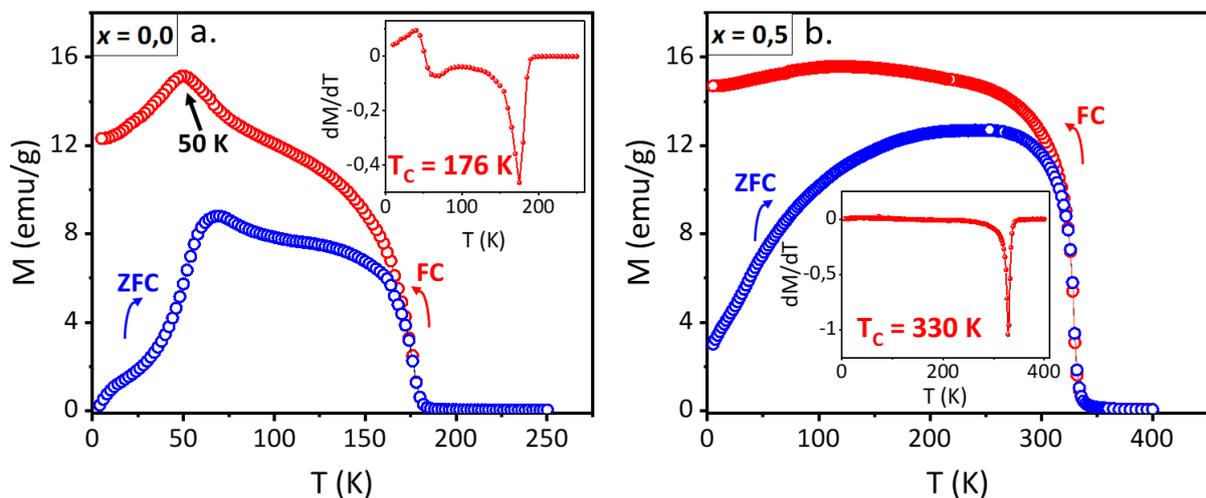


FIGURE III.5 – Courbes d'aimantation en fonction de la température en mode ZFC-FC sous un champ magnétique de 0,01 T pour le composé  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  (a) et  $\text{Fe}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$  (b). L'encart présente la dérivée de l'aimantation FC en fonction de la température.

Pour le composé  $\text{Fe}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ , la transition ferrimagnétique /paramagnétique se manifeste au voisinage de  $T_C = 330$  K, en accord avec les valeurs rapportées précédemment

[8, 9] (Fig. III.5 (b)). En comparaison avec le composé  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ , les courbes d'aimantation ZFC et FC ne présentent pas le type d'anomalies observée à basse température pour le composé  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ . La valeur de l'aimantation FC à 5 K (14,7 emu/g) est plus élevée que celle de  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  (12,32 emu/g).

Des mesures d'aimantation en fonction de la température, réalisées sous différents champs magnétiques autour de 50 K, ont été effectuées pour le composé  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ . Les résultats de ces mesures sont illustrés dans la Fig. III.6 (a). Lorsque le champ magnétique augmente, nous remarquons que l'aimantation augmente également. L'anomalie observée aux alentours de 50 K pour un champ faible disparaît pour un champ magnétique appliqué  $\mu_0 H$  supérieur à 0,5 T. Le composé  $\text{Fe}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$  présente une valeur d'aimantation à 5 K toujours plus élevée que  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ , quel que soit l'intensité du champ magnétique appliqué (Fig. III.6 (b)). On constate que l'augmentation du champ magnétique appliqué tend à déformer la variation thermique de l'aimantation dans la phase ferrimagnétique.

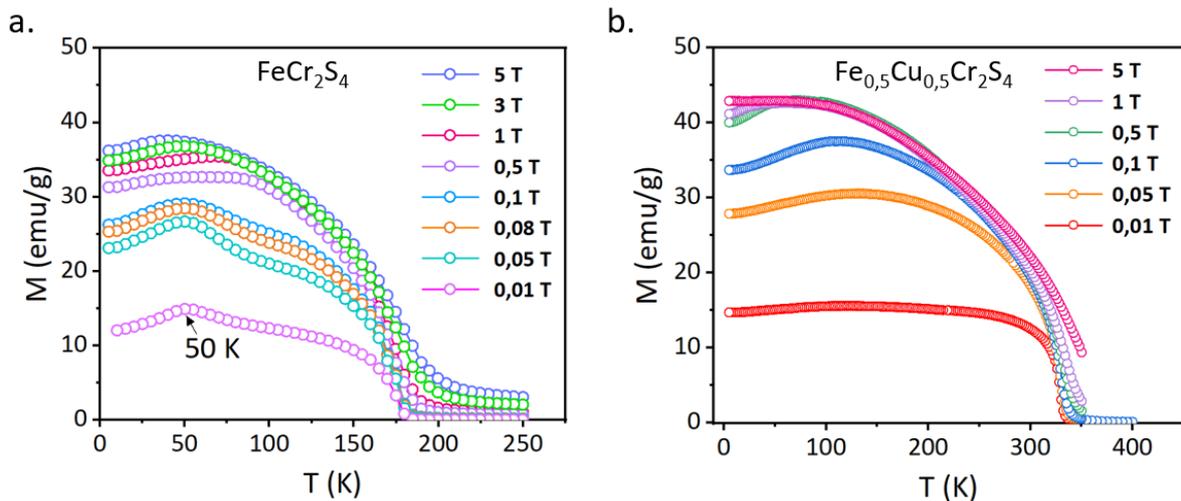


FIGURE III.6 – Variation de l'aimantation FC en fonction de la température pour différents champs magnétiques pour  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  (a) et  $\text{Fe}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$  (b).

Les courbes de la dérivée de l'aimantation  $dM/dT$  pour différents champs magnétiques appliqués, sont montrées dans la figure. III.7. On observe, pour les deux échantillons, un très faible décalage vers les hautes températures du minimum de  $dM/dT$ , et donc de la température de la transition, lorsque l'intensité du champ magnétique appliqué augmente.

La figure III.8 présente l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué  $M(H)$  mesurée à 5 K pour les échantillons avec  $x = 0,0$  et  $x = 0,5$ . Comme le montre cette figure, les deux échantillons présentent un comportement similaire, avec un cycle d'hystérésis de

très faible champ coercitif. Nous observons que l'aimantation augmente rapidement pour des champs magnétiques faibles et tend à se saturer à des champs plus élevés. Pour le composé  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ , l'aimantation à saturation atteint  $M_s = 36$  emu/g pour un champ magnétique  $\mu_0 H = 5$  T. En effet, cette aimantation augmente pour le composé  $\text{Fe}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ , avec une saturation à  $M_s = 51$  emu/g. Nous allons par la suite utiliser la spectrométrie Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  pour étudier l'influence de l'environnement des sites de fer sur les propriétés magnétiques des deux composés.

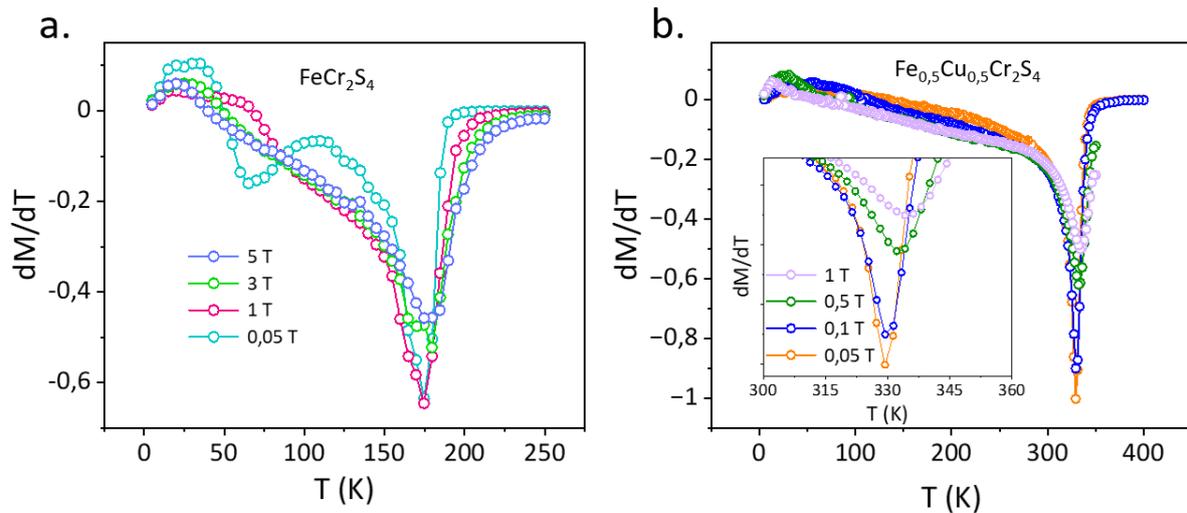


FIGURE III.7 – Variation de la dérivée  $dM/dT$  de l'aimantation FC en fonction de la température pour différents champs magnétiques pour  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  (a) et  $\text{Fe}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$  (b).

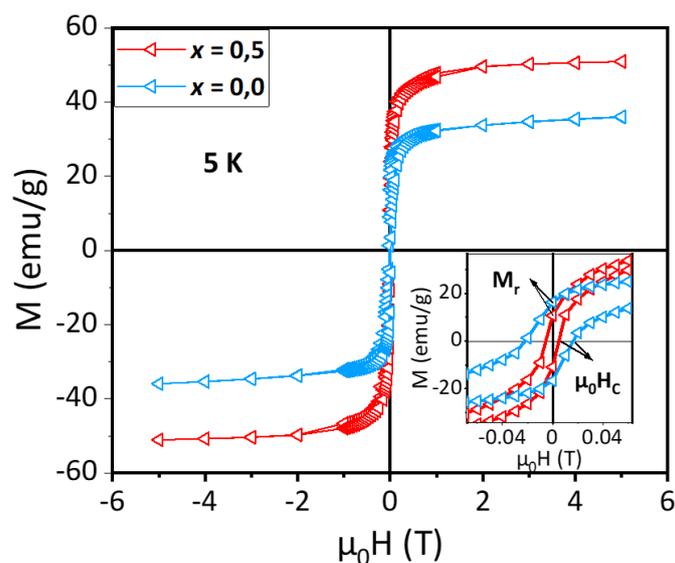


FIGURE III.8 – Cycles d'hystérésis mesurés à 5 K pour les composés  $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  ( $x = 0,0$  et  $x = 0,5$ ).

## III.5 Caractérisation par spectrométrie Mössbauer du composé $\text{FeCr}_2\text{S}_4$

La spectrométrie Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$  a été employée pour sonder l'environnement chimique et magnétique des atomes de fer dans l'échantillon. Les mesures ont été réalisées sur une gamme de température allant de 300 K à 20 K.

### III.5.1 Gamme de températures 300 - 180 K

La figure III.9 présente le spectre Mössbauer de  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  mesuré à 300 K en géométrie de transmission sur une gamme de vitesse comprise entre -2 et +2  $\text{mm s}^{-1}$ . Cette gamme de vitesse a été choisie pour obtenir une résolution en énergie optimale. Le spectre présente une raie avec une base élargie. Il a été ajusté avec trois composantes paramagnétiques : une Lorentzienne (site 1) et deux doublets quadripolaires (sites 2 et 3). Les valeurs des paramètres hyperfins issues de l'ajustement du spectre sont reportées dans le tableau III.4.

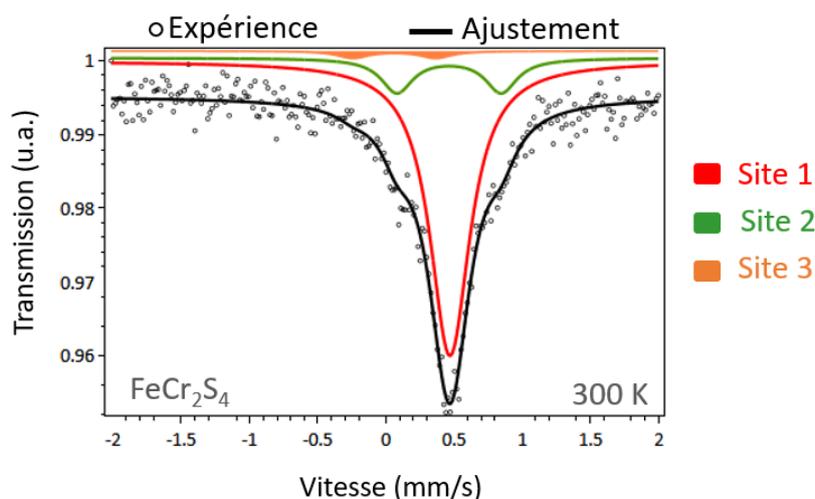


FIGURE III.9 – Spectre Mössbauer de  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  enregistré à 300 K sur une gamme de vitesse réduite.

TABEAU III.4 – Paramètres hyperfins déduits de l'ajustement du spectre Mössbauer du composé  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  à 300 K.

T (K)	Contribution	$\delta$ ( $\text{mm.s}^{-1}$ )	$\Delta E_Q$ ( $\text{mm.s}^{-1}$ )	$\Gamma_{1/2}$ (mm/s)	Aire (%)
300	site 1	0,590	0	0,17	82
	site 2	0,584	0,764	0,14	15
	site 3	0,183	0,608	0,14	3

La raie Lorentzienne (site 1) dont l'aire relative représente 82% du spectre correspond à un site de fer majoritaire. La valeur de la séparation quadripolaire de l'ajustement est nulle, ce qui montre que l'environnement électronique du site est parfaitement symétrique en accord avec la structure cubique du composé. Le déplacement isomérique de cette raie ( $\delta = 0,59 \text{ mm/s}$ ) est typique d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  occupant les sites-A tétraédriques de la structure spinelle  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ , ayant 12 ions  $\text{Cr}^{3+}$  plus proches voisins dans les sites-B octaédriques. Le site 1 est donc attribué au site cristallographique  $8b$  de la phase spinelle  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ .

Le doublet quadripolaire (site 2) a une aire représentant 15% du spectre total. La valeur ajustée de la séparation quadripolaire est  $\Delta E_Q = 0,747 \text{ mm/s}$ , indique un environnement dissymétrique du fer pour ce site. La valeur de  $\delta$  est très proche de celle de la composante 1 et donc est typique d'ions  $\text{Fe}^{2+}$ . Ce doublet est attribué à des ions  $\text{Fe}^{2+}$  occupant un site-A tétraédrique, avec 11 ions  $\text{Cr}^{3+}$  et un ion  $\text{Fe}^{3+}$  comme plus proches voisins en sites-B octaédriques en raison d'un désordre cationique. Un tel doublet a été observé par Lotgering *et al.*[10] pour une spinelle riche en fer  $\text{Fe}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{S}_4$  avec  $x = 0,06$ .

Enfin, le second doublet quadripolaire minoritaire (site 3), dont l'aire représente 3% du spectre total, et de plus faible déplacement isomérique ( $\delta \sim 0.18 \text{ mm s}^{-1}$ ), est attribué aux ions  $\text{Fe}^{3+}$  en sites-B octaédriques.

Dans le cas d'un modèle de distribution aléatoire des cations dans la structure spinelle, la probabilité  $P(k)$  pour que l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  occupant les sites-A tétraédriques, appelé Fe(A), ait parmi ses plus proches voisins dans les sites-B octaédriques  $k$  ions  $\text{Cr}^{3+}$  est donnée par [11] :

$$P(k) = \frac{12!}{k!(12-k)!} \left(1 - \frac{z}{2}\right)^k \left(\frac{z}{2}\right)^{12-k} \quad (\text{III.1})$$

où  $z$  est la fraction de  $\text{Fe}^{3+}$  dans les sites-B octaédriques.

La probabilité d'avoir 12  $\text{Cr}^{3+}$  entourant Fe(A) est égale à l'aire relative de la raie lorentzienne  $P(12) = 0,82$ , et par conséquent  $z = 0,03$ . Ainsi, la probabilité d'avoir 11  $\text{Cr}^{3+}$  et un  $\text{Fe}^{3+}$  entourant Fe(A) est  $P(11) = 12 (1,97/2)^{11} (0,03/2) = 0,152$ . On peut noter que cette probabilité correspond à l'intensité du doublet (site 2) du spectre Mössbauer mesuré à 300 K. Si tous les sites A sont occupés par du  $\text{Fe}^{2+}$ , la présence de  $\text{Fe}^{3+}$  en site B serait dû à un faible écart à la stoechiométrie, avec un rapport d'intensité entre singulet et doublet  $I_s/I_d = 82 : 15$  équivalent à la composition  $\text{Fe}_{1,03}\text{Cr}_{1,97}\text{S}_4$ .

La figure. III.10 montre les spectres Mössbauer pour des température allant de 250 à 180 K, enregistrés sur une gamme de vitesse allant de -10 à +10  $\text{mm s}^{-1}$ . L'ensemble des spectres a pu être ajusté avec les trois composantes paramagnétiques précédentes, et les paramètres hyperfins déduits de l'ajustement des spectres sont reportés dans le tableau III.5. La gamme de vitesse étendue permet de contrôler qu'aucune phase magnétique (sextuplet) parasite contenant du fer n'est détectée, en accord avec les résultats de diffraction de rayons X.

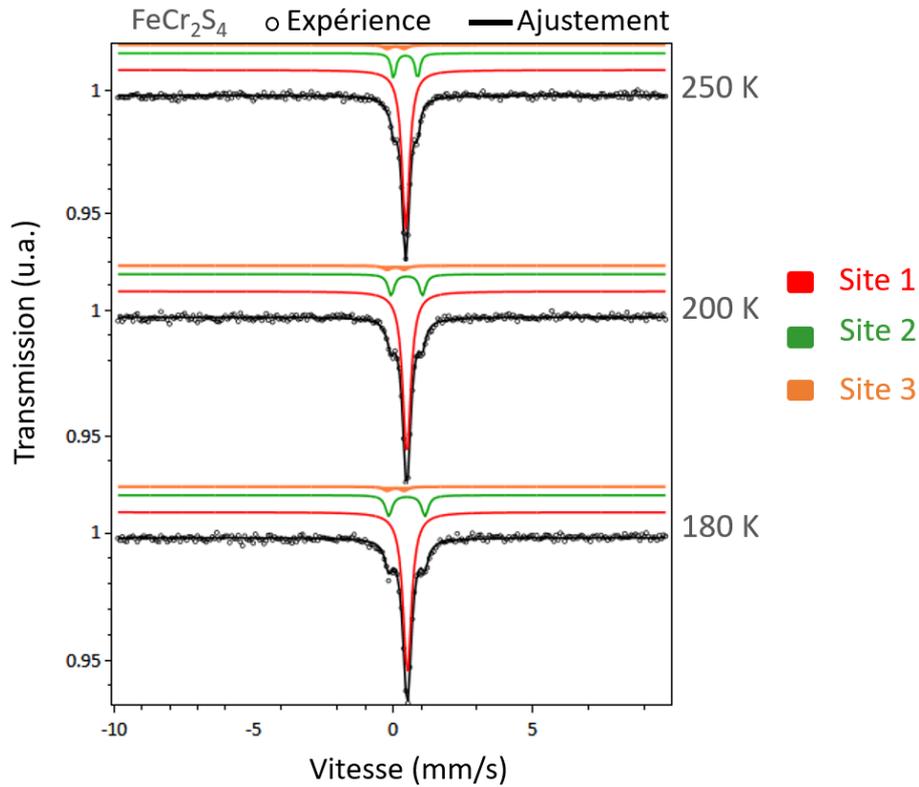


FIGURE III.10 – Spectres Mössbauer de  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  mesurés à 250 K, 200 K et 180 K.

TABLEAU III.5 – Paramètres hyperfins déduits de l'ajustement des spectres Mössbauer de  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  de 250 à 180 K.

T (K)	Contribution	$\delta$ ( $\text{mm s}^{-1}$ )	$\Delta E_Q$ ( $\text{mm s}^{-1}$ )	$\Gamma_{1/2}$ (mm/s)	Aire (%)
250	site 1	0,631	0	0,16	81
	site 2	0,625	0,861	0,13	15
	site 3	0,270	0,611	0,16	4
200	site 1	0,667	0	0,17	81
	site 2	0,669	1,124	0,13	16
	site 3	0,270	0,611	0,16	3
180	site 1	0,686	0	0,18	80
	site 2	0,672	1,298	0,14	16
	site 3	0,270	0,611	0,16	4

### III.5.2 Gamme de températures inférieures à 170 K

Les figures III.11 et III.12 montrent les spectres Mössbauer de  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  pour des températures variant de 170 à 20 K. À 170 K, le spectre s'élargit considérablement à la base de la Lorentzienne, indiquant le début de la mise en ordre magnétique, en accord avec la valeur de température de Curie  $T_C = 176$  K déterminée par magnétométrie SQUID (Fig. III.5. a). Pour une température  $T \leq 160$  K, il apparaît clairement sur les spectres un sextuplet magnétique majoritaire, avec des raies supplémentaires de plus faible intensité. En cohérence avec les mesures à des températures supérieures, l'ajustement des spectres a été réalisé avec trois composantes : deux sextuplets magnétiques attribués aux sites 1 et 2, et un doublet para-magnétique (site 3).

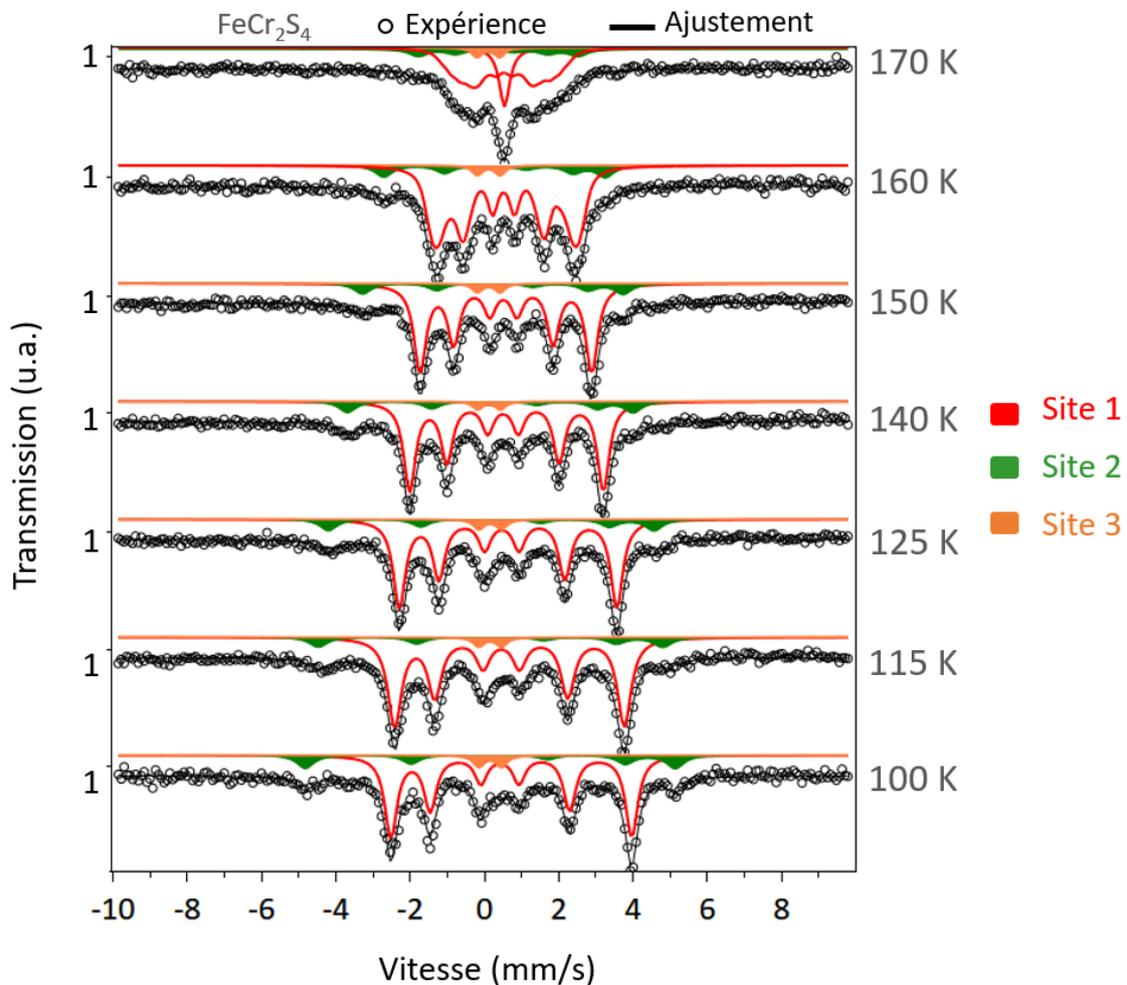
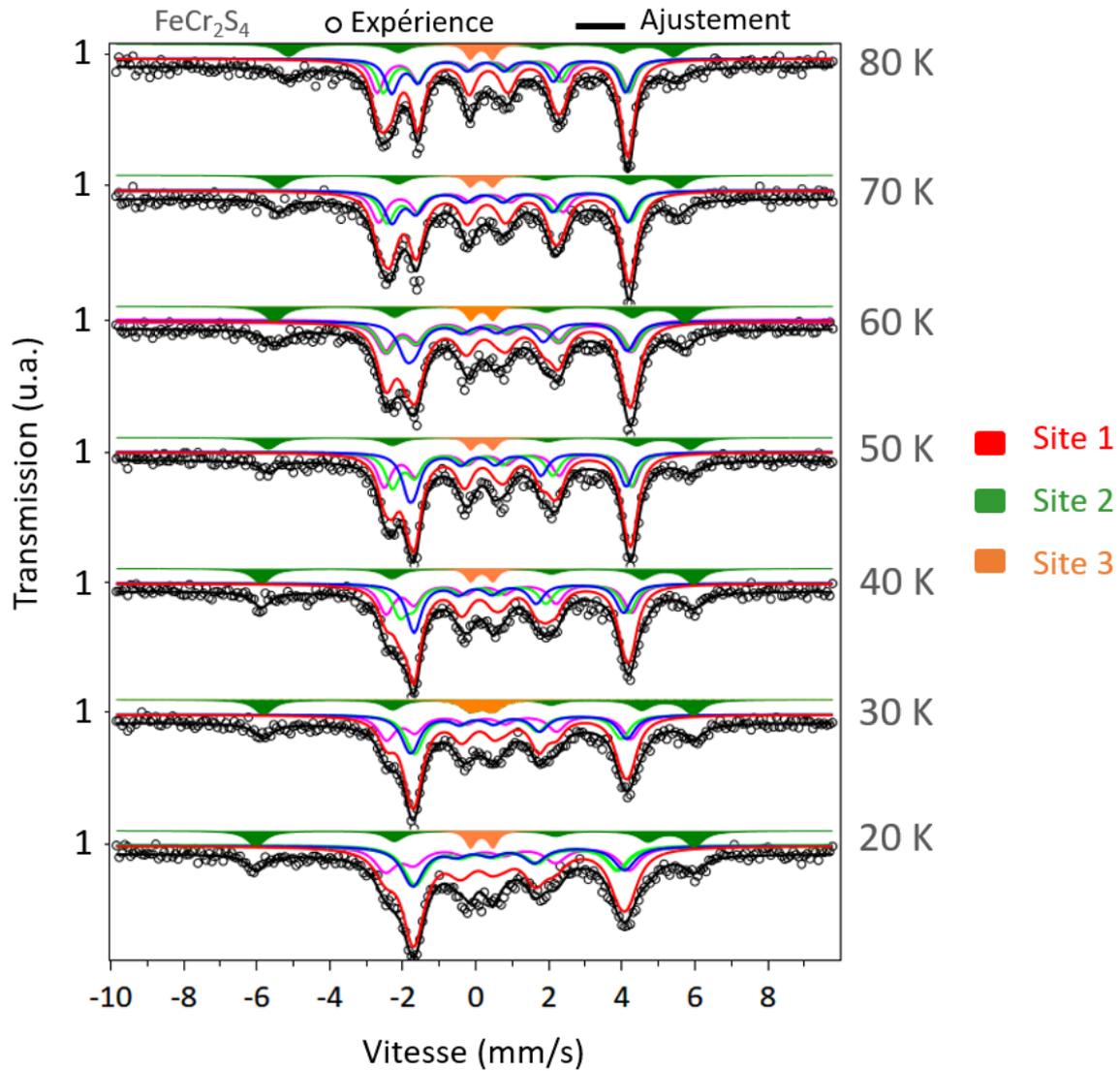


FIGURE III.11 – Spectres Mössbauer du  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  à différentes températures entre 170 et 100 K.


 FIGURE III.12 – Spectres Mössbauer du  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  à différentes températures entre 80 K et 20 K.

Le profil des raies de la composante magnétique du site 1 n'est pas Lorentzien. Il a fallu utiliser une distribution de champs hyperfins pour ajuster cette composante aux alentours de  $T_C$ , comme illustré à titre d'exemple pour la température 160 K sur la figure III.13, avec un champ hyperfin moyen  $\langle B_{\text{hf}} \rangle = 11,45$  T. Au voisinage de  $T_C$  la largeur de la distribution  $P(B_{\text{hf}})$  est fortement liée aux fluctuations thermiques du champ hyperfin et décroît avec la température. Néanmoins, le site 1 reste magnétiquement distribué même aux plus basses températures et une distribution de trois sextuplets de même déplacement isomérique a été utilisée pour ajuster cette composante dans la gamme de température 80 - 20 K (Fig. III.12). Pour la composante magnétique attribuée au site 2, qui apparaît en plus faible proportion, un sextuplet à raies Lorentziennes a été utilisé pour simplifier la procédure d'ajustement. On

note que la composante minoritaire attribuée au site 3 reste paramagnétique dans toute la gamme de température analysée.

Les valeurs des paramètres hyperfins sont reportées dans le tableau III.6. Dans ce domaine des basses températures, les aires relatives des trois composantes sont en accord avec les valeurs déduites de l'ajustement du spectre à 300 K.

Au fur et à mesure que la température décroît de 170 à 20 K, on observe que l'écart entre les raies des sextuplets magnétiques augmente, en accord avec une augmentation du champ hyperfin moyen. Il apparaît aussi une dissymétrie de la position des raies des sextuplets, typique d'interactions dipolaires magnétiques et quadripolaires électriques combinées, avec un déplacement quadripolaire  $2\epsilon$  qui augmente avec la température. Ceci met notamment en évidence la présence d'un gradient de champ électrique pour le site 1 ( $\text{Fe}^{2+}$  en site-A tétraédrique) dans la phase ferrimagnétique, qui n'existait pas dans l'état paramagnétique (absence d'éclatement quadripolaire au dessus de  $T_C$ ). La composante du site 2 présentant déjà un effet quadripolaire dans l'état paramagnétique, le déplacement quadripolaire des raies en dessous de  $T_C$  est tout à fait cohérent. Les valeurs négatives de  $2\epsilon$  pour la composante du site 2 indiquent une orientation quasi-perpendiculaire du  $B_{\text{hf}}$  par rapport à l'axe principal du GCE. Enfin, on remarque que la valeur de la séparation quadripolaire pour la composante  $\text{Fe}3$  n'évolue quasiment pas avec la température.

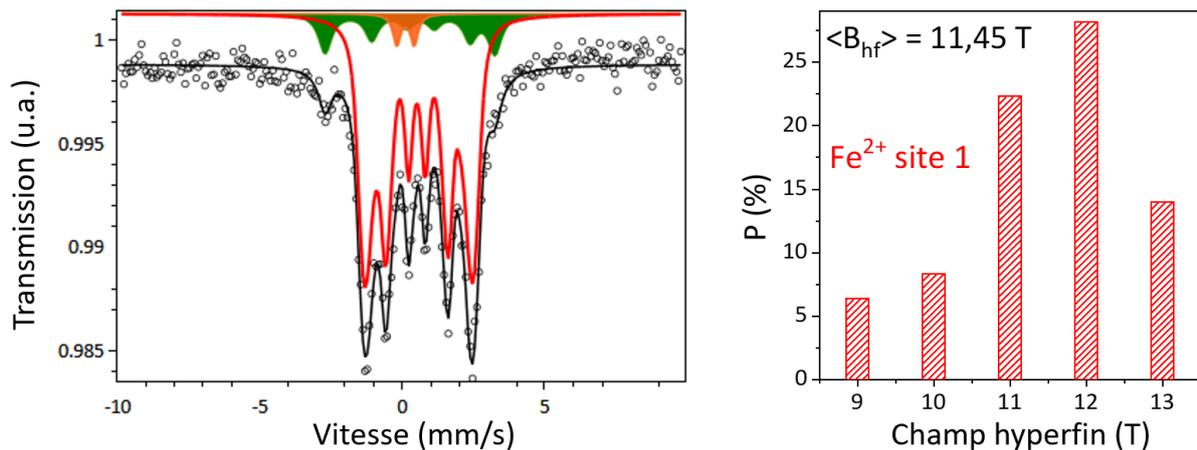


FIGURE III.13 – Spectre Mössbauer de  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  à 160 K. La composante magnétique majoritaire (site 1) a été ajustée par une distribution de champs hyperfins  $P(B_{\text{hf}})$ .

TABLEAU III.6 – Paramètres ajustés des spectres Mössbauer de  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  de 170 à 20 K.

T (K)	Contributions	$\delta$ ( $\text{mm.s}^{-1}$ )	$\Delta E_Q$ ou $2\epsilon$ ( $\text{mm.s}^{-1}$ )	$\langle B_{\text{hf}} \rangle$ (T)	Aire (%)
170	site 1	0,706	0,03	6,09	82
	site 2	0,616	-0,29	13,33	13
	site 3	0,270	0,611	0	5
160	site 1	0,713	0,06	11,45	84
	site 2	0,619	-0,38	18,52	13
	site 3	0,280	0,612	0	3
150	site 1	0,710	0,07	14,35	83
	site 2	0,630	-0,48	21,76	14
	site 3	0,280	0,612	0	3
140	site 1	0,713	0,09	16,20	82
	site 2	0,650	-0,65	23,89	15
	site 3	0,290	0,612	0	3
125	site 1	0,719	0,17	18,19	81
	site 2	0,656	-0,64	27,24	15
	site 3	0,320	0,612	0	4
115	site 1	0,730	0,22	19,20	83
	site 2	0,669	-0,66	28,84	13
	site 3	0,320	0,612	0	4
100	site 1	0,733	0,31	20,14	78
	site 2	0,677	-0,81	30,85	17
	site 3	0,312	0,613	0	5
80	site 1	0,739	0,48	20,71	82
	site 2	0,680	-0,86	32,82	13
	site 3	0,312	0,613	0	5
70	site 1	0,743	0,57	20,68	84
	site 2	0,686	-0,95	34,00	13
	site 3	0,312	0,613	0	3
60	site 1	0,753	0,72	20,21	83
	site 2	0,694	-0,92	35,01	14
	site 3	0,322	0,613	0	3
50	site 1	0,759	0,81	19,98	82
	site 2	0,699	-0,96	35,91	15
	site 3	0,322	0,613	0	3
40	site 1	0,762	0,92	19,40	81
	site 2	0,692	-1,08	36,79	15
	site 3	0,322	0,613	0	4
30	site 1	0,764	1,09	19,02	83
	site 2	0,698	-1,06	36,56	13
	site 3	0,322	0,615	0	4
20	site 1	0,761	1,10	18,74	80
	site 2	0,693	-1,28	37,29	15
	site 3	0,322	0,615	0	5

### III.5.3 Discussion

La figure III.14(a) montre la variation du champ hyperfin moyen  $B_{\text{hf}}$  en fonction de la température pour la composante du site 1. Une température de mise en ordre magnétique est mise en évidence au voisinage de la valeur de  $T_C = 176$  K déduite des mesures d'aimantation, avec une augmentation progressive de  $B_{\text{hf}}$  jusqu'à la valeur de 20,7 T lorsque T diminue jusqu'à 80 K. Cette tendance est en accord avec un comportement ferrimagnétique du composé où le moment magnétique moyen tend vers une valeur de saturation à basse température. Cependant en dessous de 80 K,  $B_{\text{hf}}$  diminue progressivement avec la température, jusqu'à atteindre la valeur de 18,74 T à 20 K. Un tel comportement du  $B_{\text{hf}}$  a été déjà reporté dans la littérature et a été attribué soit à une transition structurale [12, 13], soit à une transition vers une phase héliomagnétique [14, 15]. L'arrangement hélicoïdal des spins a été par la suite confirmé par diffraction de neutrons dans cette gamme de température et apparaît donc comme la raison la plus probable pour expliquer cette diminution du champs hyperfin pour le composé  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  en dessous de 80 K. On remarque que la méthode employée pour ajuster la composante du site 1 en dessous de 80 K, avec trois sextuplets de même déplacement isomérique, mais de valeurs différentes de  $B_{\text{hf}}$  et  $2\epsilon$ , et donc plusieurs orientations du champ hyperfins par rapport à l'axe principal du GCE, conforte l'hypothèse d'un arrangement non colinéaire des spins des ions  $\text{Fe}^{2+}$ .

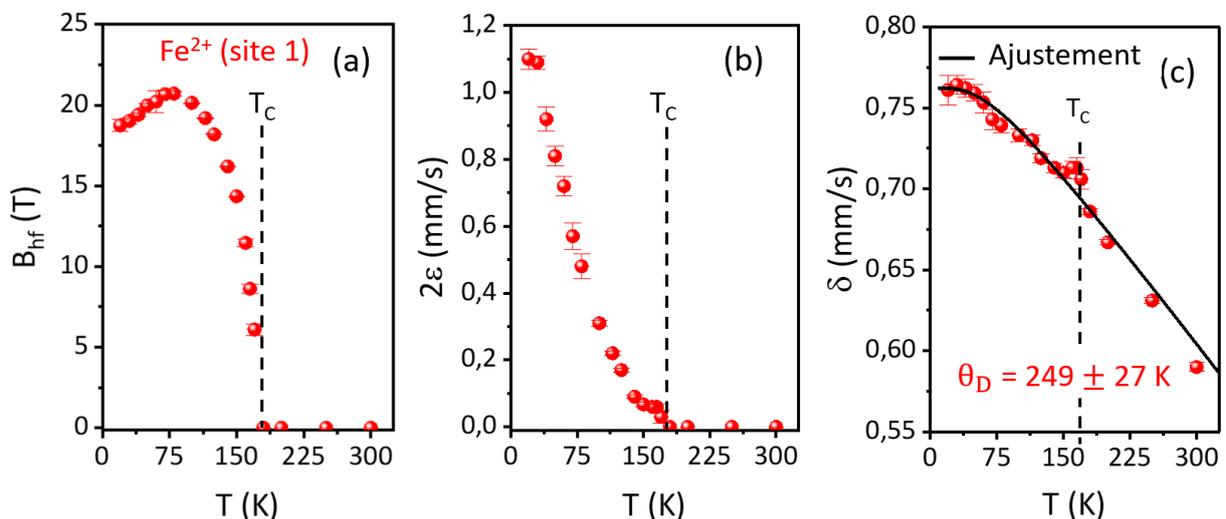


FIGURE III.14 – Variations en fonction de la température du champ magnétique hyperfin moyen (a), du déplacement quadripolaire (b) et du déplacement isomérique (c) pour le site 1 de  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ .

L'apparition d'un effet quadripolaire en dessous de  $T_C$  pour le site 1 est clairement visible sur la figure III.14(b). Dans l'état paramagnétique au dessus de  $T_C$ , la séparation quadripolaire  $\Delta E_Q$  est nulle en raison de l'absence de GCE pour les ions  $\text{Fe}^{2+}$  en site-A tétraédrique avec un environnement électronique parfaitement symétrique. Dans l'état ferromagnétique en dessous de  $T_C$ , le déplacement quadripolaire devient non nul et augmente fortement lorsque la température décroît, jusqu'à atteindre la valeur  $2\epsilon = 1,25 \text{ mm s}^{-1}$  à 20 K. Ceci est donc lié à l'apparition d'un GCE en dessous de  $T_C$ . La présence de ce GCE non nul a été dans un premier temps attribuée à des déviations par rapport à la symétrie cubique sur les sites-A tétraédriques occupés par les ions  $\text{Fe}^{2+}$  [10, 16, 17]. Cependant, des expériences de diffraction de neutrons par Shirane *et al.* [18] ont confirmé que la structure cubique de  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  reste stable jusqu'à 4,2 K. Le GCE semble donc être induit par le magnétisme du composé, comme proposé par Eibschütz *et al.* [19], en raison d'une levée de dégénérescence orbitale de  ${}^5E_g$  par le couplage spin-orbite, donnant naissance à l'observation d'une interaction quadripolaire en présence d'un champ magnétique hyperfin.

L'évolution du déplacement isomérique en fonction de la température pour le site 1 est montrée sur la figure III.14(c). Comme expliqué dans le chapitre 2, la contribution due à l'effet Doppler du 2<sup>nd</sup> ordre du déplacement isomérique  $\delta$  augmente lorsque la température diminue. Cette contribution peut être calculée dans le cadre du modèle de Debye, selon l'équation suivante [20] :

$$\delta_{\text{SOD}} = -\frac{3k_B T}{2Mc} \left[ \frac{3\theta_D}{8T} + 3 \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \right] \quad (\text{III.2})$$

où  $M$  est la masse de l'atome de fer,  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $c$  est la vitesse de la lumière, et  $x = \hbar\omega / k_B T$  avec  $\omega$  la pulsation des vibrations.

L'ajustement des données expérimentales de la figure III.14(c) selon ce modèle a permis de déduire une valeur de la température de Debye  $\theta_D = 249 \pm 27 \text{ K}$  pour le site 1. On remarque que la partie quasi-linéaire de la courbe expérimentale  $\delta(T)$  présente une petite anomalie au voisinage de  $T_C$ , qui pourrait être une signature d'un impact du magnétisme sur les vibrations du réseau [21].

La figure III.15(a) montre l'évolution de  $B_{\text{hf}}$  pour la composante du site 2. Rappelons que l'aire de composante ne représente qu'environ 15% du spectre total, et qu'elle a été attribuée aux ions  $\text{Fe}^{2+}$  dans les sites tétraédriques  $8b$ , avec 11 ions  $\text{Cr}^{3+}$  et 1 ion  $\text{Fe}^{3+}$  en plus proche voisins. L'évolution thermique de  $B_{\text{hf}}$  pour le site 2 est tout à fait classique et ne montre pas d'anomalie particulière à basse température. L'évolution du déplacement quadripolaire est quasiment linéaire avec la température (Fig. III.15(b)). Les valeurs de  $2\epsilon$  sont négatives, et sont d'autant plus grandes en valeur absolue que la température est basse, en raison du GCE induit par effet de spin. Enfin, les valeurs du déplacement isomérique augmentent lorsque la température baisse en accord avec l'évolution attendue de la composante due à l'effet Doppler du 2<sup>nd</sup> ordre (Fig. III.15(c)).

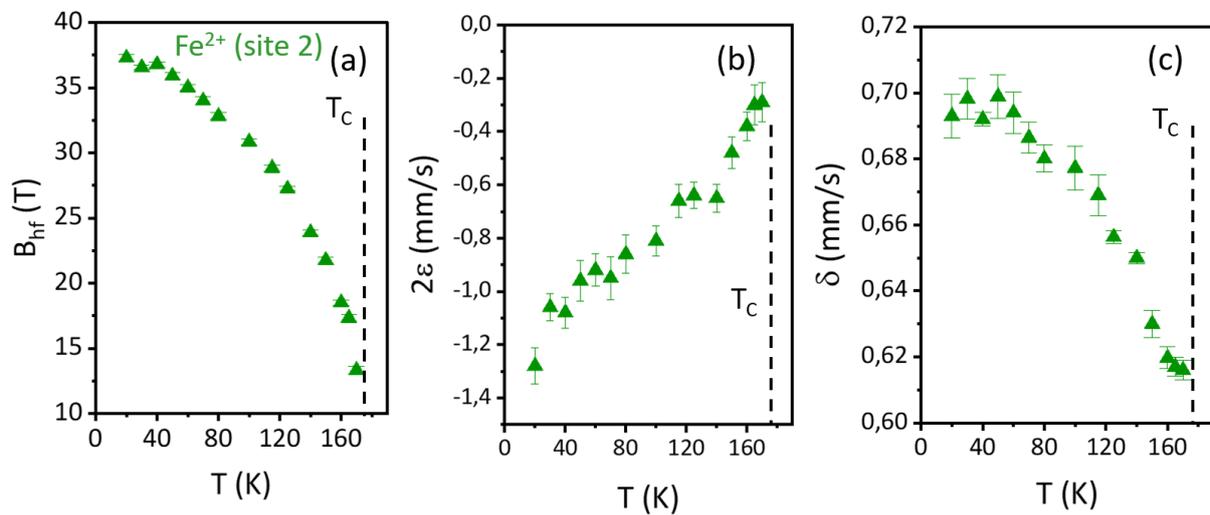


FIGURE III.15 – Variations en fonction de la température du champ magnétique hyperfin moyen (a), du déplacement quadripolaire (b) et du déplacement isomérique (c) pour le site 2 de  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ .

## III.6 Caractérisation par spectrométrie Mössbauer du composé $\text{Fe}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$

### III.6.1 Régime paramagnétique au-dessus de la température de Curie

La figure III.16 montre le spectre Mössbauer à 345 K pour le composé  $\text{Fe}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ . Pour cette température supérieure à la température de Curie déterminée à partir des mesures d'aimantation par SQUID ( $T_C = 330$  K), le spectre se compose d'une raie paramagnétique, avec toutefois une base très légèrement élargie. Le meilleur ajustement a été réalisé en utilisant deux composantes paramagnétiques dont les valeurs des paramètres hyperfins sont reportées dans le tableau III.7. On constate que les valeurs ajustées de la séparation quadripolaire pour ces deux composantes sont très faibles, et les deux sous-spectres apparaissent comme des raies *quasi-Lorentziennes*. L'interaction quadripolaire est donc très faible en raison d'un GCE négligeable, et l'environnement électronique de ces deux sites de fer est *donc quasi-symétrique*.

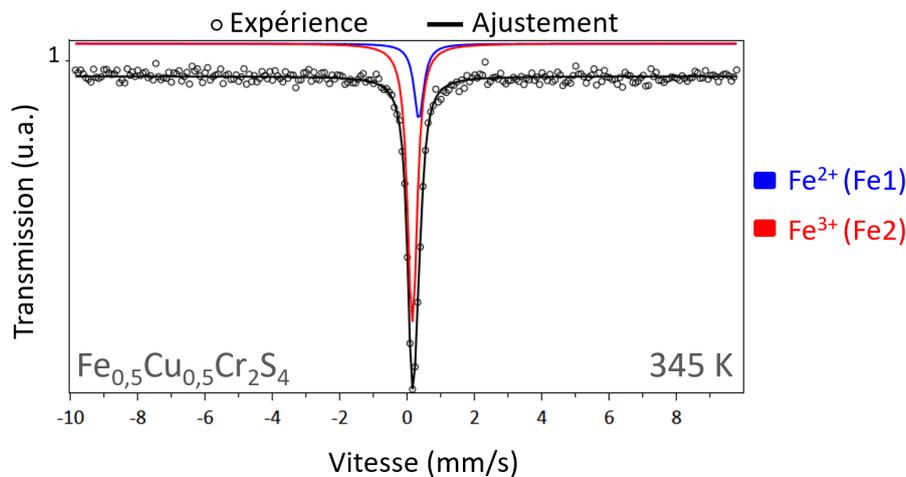


FIGURE III.16 – Spectres Mössbauer de  $\text{Fe}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$  à 345 K.

TABLEAU III.7 – Paramètres hyperfins issus de l'ajustement du spectre de  $\text{Fe}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$  à 345 K.

T (K)	Contribution	$\delta$ ( $\text{mm.s}^{-1}$ )	$\Delta E_Q$ ( $\text{mm.s}^{-1}$ )	$\Gamma_{1/2}$ ( $\text{mm.s}^{-1}$ )	Aire %
345	$\text{Fe}^{2+}$ (Fe1)	0,491	0,02	0,17	22
	$\text{Fe}^{3+}$ (Fe2)	0,297	0,10	0,15	78

La valeur du déplacement isomérique ( $\delta \approx 0,49 \text{ mm s}^{-1}$ ) de la composante minoritaire appelée Fe1 (d'aire relative 0,22) est typique d'ions  $\text{Fe}^{2+}$ . Celle de la composante majoritaire appelée Fe2 (d'aire relative 0,78) est plus faible ( $\delta \approx 0,3 \text{ mm s}^{-1}$ ) et correspond à des ions  $\text{Fe}^{3+}$ . La combinaison des valeurs de  $\delta$  et de  $\Delta E_Q$  permettent d'assigner ces deux types d'ions aux sites-A tétraédriques (8b) de la structure spinelle. Comparé au composé  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ , les ions fer sont donc présents sous les degrés d'oxydation +2 et +3 dans les sites-A tétraédriques de la structure spinelle lorsque 50% des atomes de fer sont substitués par des atomes de Cu. On note l'absence de raies supplémentaires provenant d'une phase magnétique parasite contenant du fer, en accord avec les résultats XRD.

### III.6.2 Régime ferrimagnétique en dessous de la température de Curie

La figure III.17 présente différentes tentatives d'ajustement du spectre de  $\text{Fe}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$  à 295 K, se présentant sous la forme d'un sextuplet magnétique à raie larges, en accord avec une mise en ordre ferrimagnétique pour  $T \leq T_C$ .

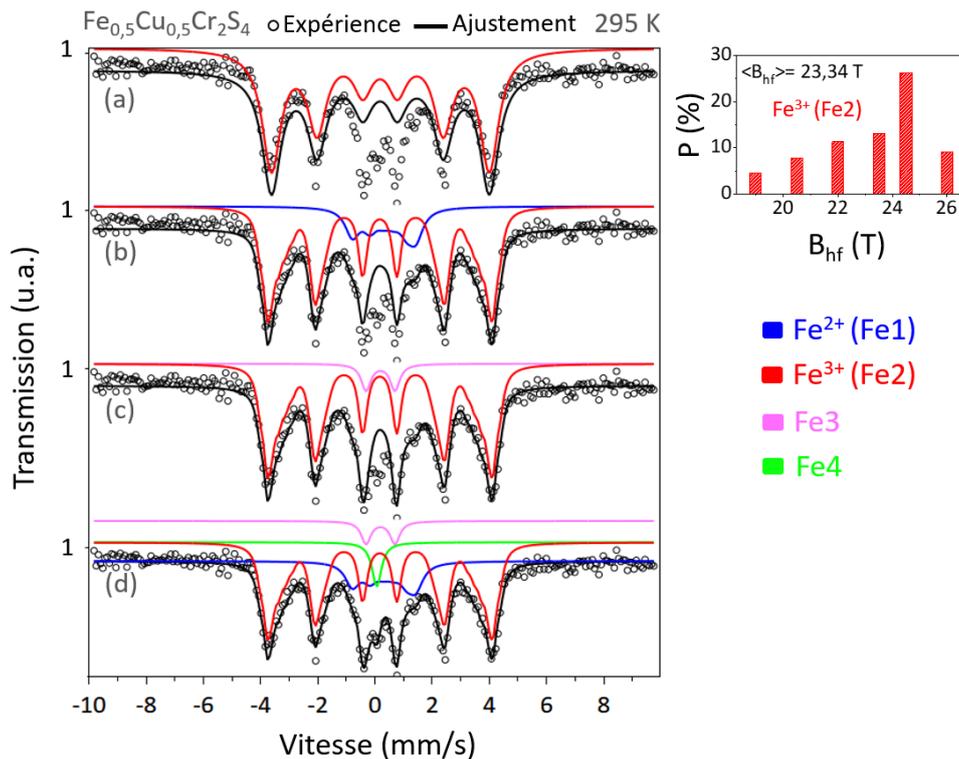


FIGURE III.17 – Spectre Mössbauer de  $\text{Fe}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$  à 295 K ajusté successivement par différentes composantes (voir texte).

La composante magnétique majoritaire associée aux ions  $\text{Fe}^{3+}$  (Fe2) a tout d'abord été modélisée par une distribution de champs hyperfins (Fig. III.17(a)), avec un champ hyperfin moyen  $\langle B_{\text{hf}} \rangle = 23,3$  T. L'ajout d'une composante magnétique supplémentaire liée aux ions  $\text{Fe}^{2+}$  (Fe1) n'est pas suffisant pour ajuster parfaitement les données expérimentales (Fig III.17(b)). L'ajustement de la partie centrale du spectre s'améliore en ajoutant un doublet quadripolaire (Fe3) (Fig III.17(c)), mais le meilleur ajustement du spectre a été obtenu en ajoutant une raie paramagnétique supplémentaire de faible déplacement isomérique, appelée Fe4 (Fig III.17(d)). Les aires relatives de chacune de ces deux dernières composantes sont très faibles, de l'ordre de 5% du spectre total. Elles sont donc associées à des sites de fer minoritaires, qu'il est difficile d'interpréter à ce stade.

Une procédure d'ajustement à quatre composantes a été utilisée avec succès pour modéliser les spectres Mössbauer du composé  $\text{Fe}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$  sur toute la gamme de température, de 330 K à 100 K (Fig. III.18(a)), et de 75 K à 20 K. (Fig. III.18(b)). Pour chaque température, les aires relatives de chaque composante restent quasi-constantes aux incertitudes près, ce qui conforte la méthode d'ajustement utilisée (Tab. III.8). Le champ hyperfin de Fe2 est toujours plus grand que celui de Fe1, et les valeurs sont typiques des ions  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$ , respectivement. Le déplacement quadripolaire est proche de zero pour la composante magnétique majoritaire (Fe2), tandis que celle minoritaire (Fe1) a des valeurs de  $2c$  positives, et qui augmentent au fur et à mesure que la température décroît. Ce déplacement quadripolaire pour Fe1 indique la présence d'un gradient de champ électrique pour les ions  $\text{Fe}^{2+}$  en site-A tétraédriques, qui apparaît induit lors de la mise en ordre magnétique, comme observé précédemment dans le cas du composé  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ . Nos résultats diffèrent des études Mössbauer de Klencsar *et al.* [22] et Kim *et al.* [23], où un seul site de fer, attribué au  $\text{Fe}^{3+}$  dans les sites-A tétraédriques a été identifié. A noter que les paramètres hyperfins sont très proches de nos résultats pour le site Fe2. En revanche, la présence des deux états d'oxydation  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$  a été rapportée dans les travaux de [24].

Enfin, les composantes minoritaires Fe3 et Fe4 restent non magnétiques même à très basse température, avec une séparation quadripolaire pour le doublet Fe3 qui augmente lorsque la température diminue. Ce doublet pourrait être attribué aux ions de fer situés à proximité d'une lacune de soufre dans la structure spinelle, comme proposé par Klencsar *et al.* [22, 25]. On ne constate pas d'éclatement quadripolaire pour la composante Fe4 qui reste une Lorentzienne sur toute la gamme de température. Enfin, les variations thermiques ob-

servées dans les valeurs du déplacement isomérique de chaque composante sont cohérentes avec l'évolution de la contribution liée à l'effet Doppler du second ordre.

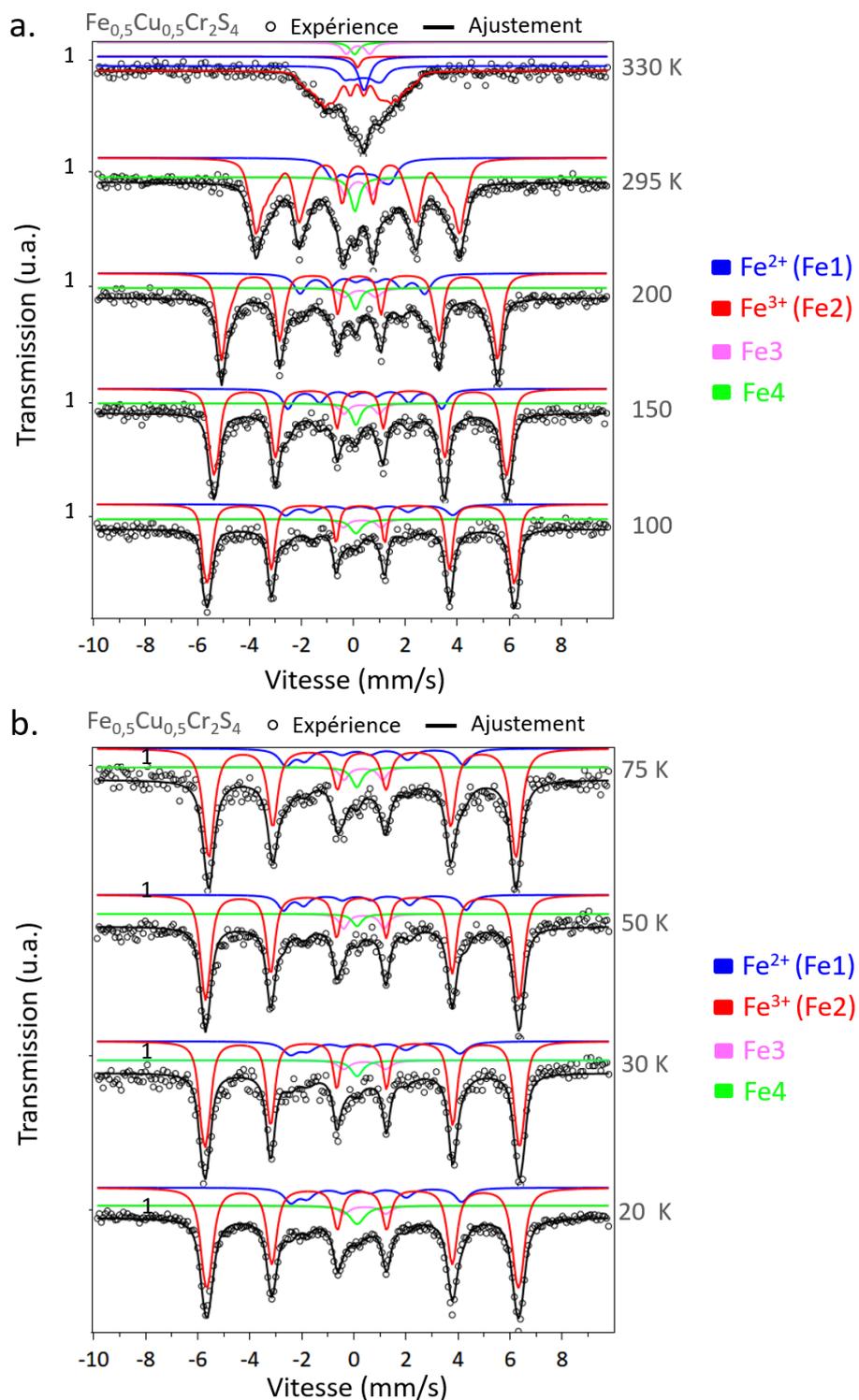


FIGURE III.18 – Spectres Mössbauer du  $\text{Fe}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$  dans le régime ferrimagnétique entre 330 et 100 K (a), et entre 100 et 20 K (b).

TABLEAU III.8 – Paramètres hyperfins ajustés des spectres Mössbauer de  $Fe_{0,5}Cu_{0,5}Cr_2S_4$  en dessous de la température de transition magnétique.

T (K)	Coposante	$\delta$ (mm.s <sup>-1</sup> )	$\Delta E_Q$ ou $2\epsilon$ (mm.s <sup>-1</sup> )	$B_{hf}$ (T)	Aire (%)
330	Fe1	0,563	-0,06	4,42	16
	Fe2	0,312	0,04	9,8	74
	Fe3	0,20	0,9	0	4
	Fe4	0,33	0	0	6
295	Fe1	0,527	0,04	6,90	17
	Fe2	0,321	0,01	23,34	73
	Fe3	0,340	1,01	0	5
	Fe4	0,210	0	0	5
200	Fe1	0,548	0,04	14,90	21
	Fe2	0,387	0,01	32,65	71
	Fe3	0,410	1,20	0	4
	Fe4	0,238	0	0	4
150	Fe1	0,574	0,05	18,40	19
	Fe2	0,418	0,01	34,98	73
	Fe3	0,460	1,35	0	4
	Fe4	0,250	0	0	4
100	Fe1	0,600	0,37	20,00	17
	Fe2	0,453	0,01	36,71	75
	Fe3	0,503	1,45	0	4
	Fe4	0,266	0	0	4
75	Fe1	0,603	0,61	21,20	19
	Fe2	0,447	0,02	36,69	74
	Fe3	0,509	1,48	0	4
	Fe4	0,259	0	0	3
50	Fe1	0,615	0,67	21,80	18
	Fe2	0,466	0,03	37,40	75
	Fe3	0,543	1,55	0	4
	Fe4	0,278	0	0	3
30	Fe1	0,614	0,76	20,30	18
	Fe2	0,464	0,02	37,53	74
	Fe3	0,573	1,60	0	4
	Fe4	0,281	0	0	4
20	Fe1	0,616	0,83	20,50	19
	Fe2	0,452	0,04	37,17	73
	Fe3	0,569	1,6	0	3
	Fe4	0,269	0	0	5

### III.6.3 Discussion

La figure III.19(a) présente l'évolution thermique du champ hyperfin pour les composants Fe1 et Fe2 de  $\text{Fe}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ . Pour les deux courbes, la transition vers l'état paramagnétique est observée lorsque le  $B_{\text{hf}}$  devient nul au dessus de  $T_C = 330$  K, du fait de l'agitation thermique. Dans le domaine des basses températures,  $B_{\text{hf}}$  sature à la valeur de 37,17 T pour Fe2, tandis qu'une baisse de  $B_{\text{hf}}$  est observée en dessous de 50 K pour Fe1, à l'instar de ce qui a été mis en évidence dans le cas des ions  $\text{Fe}^{2+}$  en site-A dans  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ .

Les variations thermiques du déplacement quadripolaire  $2\epsilon$  pour Fe1 et Fe2 sont représentées sur la figure III.19(b). Pour Fe2, les valeurs de  $2\epsilon$  ne varient quasiment pas avec la température et sont quasi-nulles. Une valeur nulle de  $2\epsilon$  peut en théorie être obtenue dans le cas d'une orientation préférentielle du champ hyperfin par rapport à l'axe principal du GCE (angle magique de  $54,74^\circ$ ), mais il est plus vraisemblable, compte tenu de l'absence de GCE dans l'état paramagnétique, que le GCE reste nul à basse température pour le site Fe2. En ce qui concerne le site Fe1, les valeurs de  $2\epsilon$  deviennent non nulles en dessous de  $T_q \approx 150$  K, et augmente vers la valeur  $2\epsilon = 0,83 \text{ mm s}^{-1}$  à  $T = 20$  K, avec une variation thermique linéaire. On remarque que  $T_q$  est proche de  $T_c$  du composé  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ , et que les ions  $\text{Fe}^{2+}$  en site tétraédrique dans ce composé montraient aussi une variation linéaire de  $2\epsilon$  avec  $T$ . Il apparaît donc vraisemblable que les interactions quadripolaires observées à basse température aient la même origine pour les deux composés, à savoir un effet quadripolaire induit magnétiquement par couplage spin-orbite.

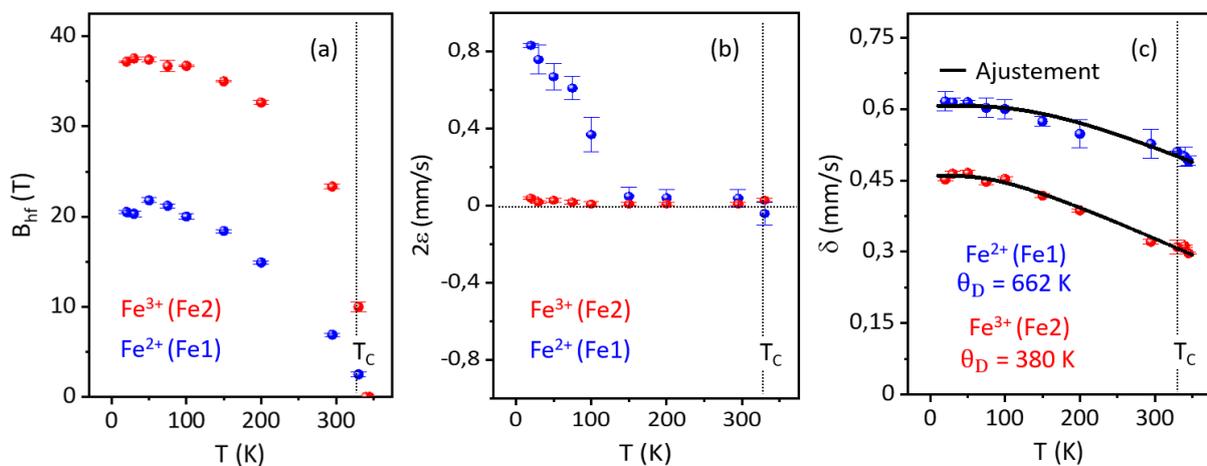


FIGURE III.19 – Variations en fonction de la température du champ magnétique hyperfin  $B_{\text{hf}}$  (a), du déplacement quadripolaire  $2\epsilon$  (b) et du déplacement isomérique (c) pour  $\text{Fe}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ .

Enfin, les évolutions du déplacement isomérique en fonction de la température pour les sites Fe1 et Fe2 sont présentées sur la figure III.19(c). Les valeurs expérimentales de  $\delta$  ont pu être ajustées par le modèle de Debye selon l'équation III.2 (courbes noires sur la figure). Les températures de Debye obtenues à partir de cet ajustement sont  $\theta_D = 662$  K pour Fe1 ( $\text{Fe}^{2+}$ ) et  $\theta_D = 380$  K pour Fe2 ( $\text{Fe}^{3+}$ ). Les valeurs de  $\theta_D$  sont sensiblement différentes pour les deux sites et indiquent des caractéristiques vibrationnelles et des environnements atomiques distincts pour les sites de fer considérés. Une température de Debye plus élevée pour le site Fe1 que pour Fe2 signifie que l'environnement local y est plus rigide, c'est-à-dire que les atomes de fer y sont plus fortement liés et vibrent à des fréquences plus élevées.

### III.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés structurales, microstructurales et magnétiques de la famille des composés  $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  ( $x = 0,0$  et  $0,5$ ), ainsi que l'environnement des ions fer par spectrométrie Mössbauer.

L'analyse par diffraction des rayons X montre que les deux composés cristallisent dans une structure spinelle cubique, avec une réduction des paramètres de maille lorsque 50% de Fe est substitué par Cu sur les sites tétraédriques. Les images MEB et l'analyse EDS montrent respectivement des grains de taille micrométrique et une distribution homogène des éléments attendus (Fe, Cu, Cr et S) sur la surface des échantillons.

Les mesures magnétiques révèlent un comportement ferrimagnétique avec une température de mise en ordre  $T_C = 176$  K pour le composé  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ . La substitution du fer par le cuivre entraîne une augmentation notable de la température de Curie au dessus de l'ambiante ( $T_C = 330$  K) pour  $\text{Fe}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ . Pour  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ , l'anomalie observée à basse température sur les variations thermiques de l'aimantation sous faible champ magnétique est attribuée à la phase magnétique hélicoïdale reportée dans la littérature. Cette anomalie disparaît avec l'application d'un champ magnétique supérieur à 0,5 T, et n'est pas présentes dans le cas de  $\text{Fe}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ . Enfin, la valeur de l'aimantation à 5 K sous 5 T passe de 36 emu/g pour  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  à 51 emu/g pour  $\text{Fe}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ , indiquant une augmentation du moment magnétique moyen avec la substitution du Fe par le Cu.

L'analyse des spectres Mössbauer sur une large gamme de température a confirmé le comportement ferrimagnétique et les températures de mise en ordre pour les deux composés. Pour  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ , la quasi-totalité des ions fer (97 %) est détectée sur les sites-A tétraédriques sous forme de  $\text{Fe}^{2+}$ . Les 3 % restants occupent les sites-B octaédriques sous forme de  $\text{Fe}^{3+}$ . Les ions  $\text{Fe}^{2+}$  perçoivent cependant deux types d'environnements distincts, en fonction du nombre d'atomes de Cr parmi leurs plus proches voisins, ce qui se traduit par deux composantes dans le spectre Mössbauer : un singulet majoritaire et un doublet minoritaire dans l'état paramagnétique, évoluant vers deux composantes magnétiques distinctes dans l'état ferrimagnétique. L'évolution des paramètres hyperfins en fonction de la température a été étudiée en détail pour chaque site de fer. La mise en ordre magnétique en dessous de  $T_C$  s'accompagne d'un effet quadripolaire induit magnétiquement par le couplage spin-orbite pour les ions  $\text{Fe}^{2+}$ , dont l'intensité croît linéairement à mesure que la température diminue. La transition vers une phase magnétique hélicoïdale à basse température se manifeste par une baisse du champ hyperfin moyen en dessous de  $\sim 80$  K observée pour la composante  $\text{Fe}^{2+}$  majoritaire.

Dans le cas de  $\text{Fe}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ , le fer présente une valence mixte avec environ 75 % d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  et environ 17% d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  sur les sites-A tétraédriques. Environ 8% des ions fer sont répartis sur deux sites paramagnétiques différents minoritaires qu'il n'a pas été possible d'identifier précisément. Dans l'état ferrimagnétique, le champ hyperfin moyen des ions  $\text{Fe}^{3+}$  (majoritaires) est plus élevé que celui des ions  $\text{Fe}^{2+}$  (minoritaires), ce qui peut expliquer l'augmentation du moment magnétique moyen de ce composé par rapport à  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ . Un effet quadripolaire induit magnétiquement est de nouveau observé pour les ions  $\text{Fe}^{2+}$  en site-A. Enfin, l'ajustement des variations thermiques du déplacement isomérique par le modèle de Debye a permis de déterminer les températures de Debye ( $\theta_D$ ) des principaux sites de fer.

En raison de la différence de température de mise en ordre magnétique entre les deux composés, l'étude de leurs propriétés magnétocaloriques présente un intérêt particulier et sera détaillée dans le chapitre suivant.

## Références

- [1] Veronika FRITSCH, Joachim DEISENHOFER, Robert FICHTL, Joachim HEMBERGER, H-A Krug VON NIDDA, M MÜCKSCH, Michael NICKLAS, D SAMUSI, Joe David THOMPSON, Reinhard TIDECKS *et al.* : Anisotropic colossal magnetoresistance effects in  $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ . *Physical Review B*, 67(14):144419, 2003. [73](#)
- [2] Paz VAQUEIRO, AV POWELL, AI COLDEA, CA STEER, IM MARSHALL, SJ BLUNDELL, John SINGLETON et T OHTANI : Colossal magnetoresistance in the layered chromium sulfide  $\text{Cr}_2\text{S}_{3-x}$  ( $x= 0.08$ ). *Physical Review B*, 64(13):132402, 2001. [73](#)
- [3] N LE NAGARD, G COLLIN et O GOROCHOV : Etude structurale et proprietes physiques de  $\text{CuCrS}_2$ . *Materials Research Bulletin*, 14(11):1411–1417, 1979. [73](#)
- [4] Zhiwen CHEN, Shun TAN, Zhaorong YANG et Yuheng ZHANG : Evidence for a non-double-exchange mechanism in  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ . *Physical Review B*, 59(17):11172, 1999. [79](#)
- [5] AP RAMIREZ, Robert Joseph CAVA et J KRAJEWSKI : Colossal magnetoresistance in cr-based chalcogenide spinels. *Nature*, 386(6621):156–159, 1997. [79](#)
- [6] Vladimir TSURKAN, Oksana ZAHARKO, Florian SCHRETTLE, Ch KANT, Joachim DEISENHOFER, H-A Krug von NIDDA, Viorel FELEA, Peter LEMMENS, Joanna R GROZA, Dat V QUACH *et al.* : Structural anomalies and the orbital ground state in  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ . *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 81(18):184426, 2010. [79](#)
- [7] Vladimir TSURKAN, Veronika FRITSCH, Joachim HEMBERGER, H-A Krug VON NIDDA, Norbert BÜTTGEN, D SAMUSI, S KÖRNER, E-W SCHEIDT, S HORN, Reinhard TIDECKS *et al.* : Orbital fluctuations and orbital order in  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ . *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 66(11):2036–2039, 2005. [79](#)
- [8] Georg Michael KALVIUS, Ola HARTMANN, Alexander KRIMMEL, Friedrich Ernst WAGNER, Roger WÄPPLING, Vladimir TSURKAN, HA Krug von NIDDA et Alois LOIDL : Spin-lattice instability in the chromium sulfur spinel  $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ . *Journal of Physics : Condensed Matter*, 20(25):252204, 2008. [80](#)
- [9] FK LOTGERING, RP VAN STAPELE, GHAM VAN DER STEEN et JS VAN WIERINGEN : Magnetic properties, conductivity and ionic ordering in  $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ . *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 30(4):799–804, 1969. [80](#)

- [10] FK LOTGERING, AM VAN DIEPEN et JF OLIJHOEK : Mössbauer spectra of iron-chromium sulphospinels with varying metal ratio. *Solid State Communications*, 17(9):1149–1153, 1975. [83](#), [90](#)
- [11] FJ BERRY, TV DMITRIEVA, NS OVANESYAN, IS LYUBUTIN, MF THOMAS, VA SARKISYAN, X REN, TG AMINOV, GG SHABUNINA, V RUDENKO *et al.* : Magnetic order in  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ -type chalcogenide spinels. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 19(26):266204, 2007. [83](#)
- [12] V TSURKAN, M BARAN, Rs SZYMCZAK, H SZYMCZAK et R TIDECKS : Spin-glass like states in the ferrimagnet  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ . *Physica B : Condensed Matter*, 296(4):301–305, 2001. [89](#)
- [13] Markus MERTINAT, Vladimir TSURKAN, D SAMUSI, Reinhard TIDECKS et Ferdinand HAIDER : Low-temperature structural transition in  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ . *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 71(10):100408, 2005. [89](#)
- [14] GM KALVIUS, Alexander KRIMMEL, Ola HARTMANN, Roger WÄPPLING, FE WAGNER, FJ LITTERST, Vladimir TSURKAN et Alois LOIDL : Low temperature incommensurately modulated and noncollinear spin structure in  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ . *Journal of Physics : Condensed Matter*, 22(5):052205, 2010. [89](#)
- [15] J ENGELKE, FJ LITTERST, Alexander KRIMMEL, Alois LOIDL, FE WAGNER, GM KALVIUS et Vladimir TSURKAN : Spin re-orientation in  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ . *Hyperfine Interactions*, 202:57–61, 2011. [89](#)
- [16] MR SPENDER et AH MORRISH : A low temperature transition in  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ . *Solid State Communications*, 11(10):1417–1421, 1972. [90](#)
- [17] L BROSSARD, JL DORMANN, L GOLDSTEIN, P GIBART et P RENAUDIN : Second-order phase transition in  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  investigated by mössbauer spectroscopy : An example of orbital para-to-ferromagnetism transition. *Physical Review B*, 20(7):2933, 1979. [90](#)
- [18] G SHIRANE, DE COX et SJ PICKART : Magnetic structures in  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  and  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ . *Journal of Applied Physics*, 35(3):954–955, 1964. [90](#)
- [19] M EIBSCHUTZ, S SHTRIKMAN et Y TENENBAUM : Magnetically induced electric field gradient in tetrahedral divalent iron :  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ . *Physics Letters A*, 24(11):563–564, 1967. [90](#)
- [20] Stanisław M DUBIEL et Jan ŻUKROWSKI : Simple approach for determining center shift of mössbauer spectra : Exemplified in two cases. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 169:110882, 2022. [90](#)

- [21] Stanisław M. DUBIEL et Jan ŻUKROWSKI : Further evidence on the effect of magnetism on lattice vibrations : The case study of sigma-phase  $Fe_{0.525}Cr_{0.455}Ni_{0.020}$  alloy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 552:169208, 2022. ISSN 0304-8853. [90](#)
- [22] Z KLENCŚÁR, E KUZMANN, Z HOMONNAY, Z NÉMETH, I VIRÁG, M KÜHBERGER, G GRITZNER et A VÉRTES : Mössbauer study of Cr-based chalcogenide spinels  $Fe_{1-x}Cu_xCr_2S_4$ . *Physica B : Condensed Matter*, 358(1-4):93–102, 2005. [94](#)
- [23] Sam Jin KIM, Bae Soon SON, Bo Wha LEE et Chul Sung KIM : Mössbauer studies of dynamic jahn-teller relaxation on the Cu-substituted sulfur spinel. *Journal of applied physics*, 95(11):6837–6839, 2004. [94](#)
- [24] Elaheh SADROLLAHI :  *$Fe_{1-x}Cu_xCr_2S_4$  Studied by Mössbauer Spectroscopy and Muon Spin Rotation and Relaxation*. Doctoral dissertation, Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, Braunschweig, Germany, May 2018. Defended on August 14, 2018. [94](#)
- [25] Z KLENCŚÁR, Z NÉMETH, Z HOMONNAY, E KUZMANN, G GRITZNER, Á CZIRÁKI, I KOTSIS, M NAGY et A VÉRTES : Colossal magnetoresistance in focus : studies of different CMR materials by moessbauer spectroscopy. *Journal of Nuclear and Radiochemical Sciences*, 5(1):R1–R8, 2004. [94](#)

# Chapitre IV

## Propriétés magnétocaloriques de spinelles



### Sommaire

---

<b>IV.1 Introduction</b> . . . . .	<b>104</b>
<b>IV.2 Résultats expérimentaux</b> . . . . .	<b>104</b>
IV.2.1 Mesures isothermes d'aimantation . . . . .	104
IV.2.2 Calcul de la variation d'entropie magnétique $\Delta S_M$ . . . . .	105
<b>IV.3 Discussion</b> . . . . .	<b>106</b>
IV.3.1 Nature de la transition magnétique . . . . .	106
IV.3.2 Influence de la substitution en Cu sur $\Delta S_M$ . . . . .	109
IV.3.3 Variation de la capacité calorifique $\Delta C_p(T, \mu_0 H)$ . . . . .	110
IV.3.4 Capacité de refroidissement magnétique . . . . .	111
<b>IV.4 Conclusion</b> . . . . .	<b>115</b>
<b>Références</b> . . . . .	<b>117</b>

---

## IV.1 Introduction

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, l'effet magnétocalorique (EMC) se manifeste lorsqu'un matériau magnétique libère ou absorbe de la chaleur lors de sa magnétisation ou démagnétisation au cours d'un processus adiabatique. La réfrigération magnétique, qui exploite ce phénomène, dépend fortement des propriétés magnétiques du matériau utilisé. Afin d'évaluer le potentiel des composés spinelles  $FeCr_2S_4$  et  $Fe_{0,5}Cu_{0,5}Cr_2S_4$  pour des applications en réfrigération magnétique, nous étudierons leurs propriétés magnétocaloriques autour de leurs températures de transition magnétique. Pour que ces matériaux soient adaptés à la réfrigération magnétique, il est essentiel qu'ils présentent une variation d'entropie magnétique ( $\Delta S_M$ ) et un pouvoir de refroidissement relatif (RCP) élevés, une température de transition proche de la température d'application ciblée, ainsi qu'une transition magnétique de second ordre est préférable. Dans ce chapitre, nous présenterons les mesures des isothermes d'aimantation, à partir desquelles nous avons calculé ( $\Delta S_M$ ) et (RCP) sous différents champs magnétiques appliqués.

## IV.2 Résultats expérimentaux

### IV.2.1 Mesures isothermes d'aimantation

Afin de déterminer le comportement magnétique des composés  $Fe_{1-x}Cu_xCr_2S_4$  ( $x = 0,0$  et  $x = 0,5$ ), des mesures d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué  $M(\mu_0H)$  ont été réalisées autour de leur température de transition  $T_C$ . Les isothermes obtenues, enregistrées sous un champ magnétique appliqué allant de 0 à 5 T, sont illustrées sur la Fig. IV.1. Ces courbes montrent que pour  $T < T_C$ , l'aimantation augmente significativement sous de faibles champs magnétiques jusqu'à  $\mu_0H = 1$  T, puis continue à croître progressivement et tend à se saturer. Cela est cohérent avec le comportement ferrimagnétique des deux composés. Cette tendance est attribuée à l'alignement des spins en réponse au champ magnétique appliqué. À mesure que la température augmente, les courbes d'aimantation gardent la même tendance, mais leur amplitude diminue en raison de l'agitation thermique qui s'oppose à l'alignement des moments magnétiques. Cependant, au-delà de la température de transition, les courbes d'aimantation deviennent linéaires en raison de la transition vers un état paramagnétique.

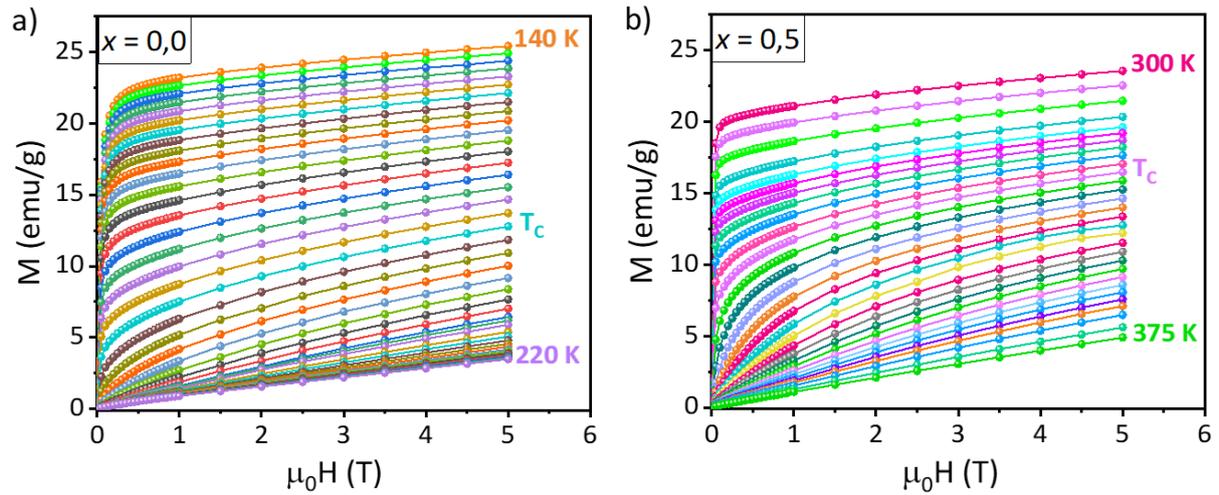


FIGURE IV.1 – Variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique pour (a) FeCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> et (b) Fe<sub>0,5</sub>Cu<sub>0,5</sub>Cr<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, mesurée à différentes températures.

## IV.2.2 Calcul de la variation d'entropie magnétique $\Delta S_M$

Comme mentionné précédemment, la variation d'entropie magnétique  $\Delta S_M$  résulte de l'alignement des spins sous l'influence d'un champ magnétique externe. Afin de quantifier cet effet dans nos échantillons,  $\Delta S_M$  a été calculée à partir des mesures expérimentales d'isothermes de l'aimantation présentée dans la section précédemment. La figure IV.2 présente la variation de l'entropie magnétique en fonction de la température,  $-\Delta S_M(T)$ , sous différents champs magnétiques pour les échantillons FeCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> et Fe<sub>0,5</sub>Cu<sub>0,5</sub>Cr<sub>2</sub>S<sub>4</sub>.

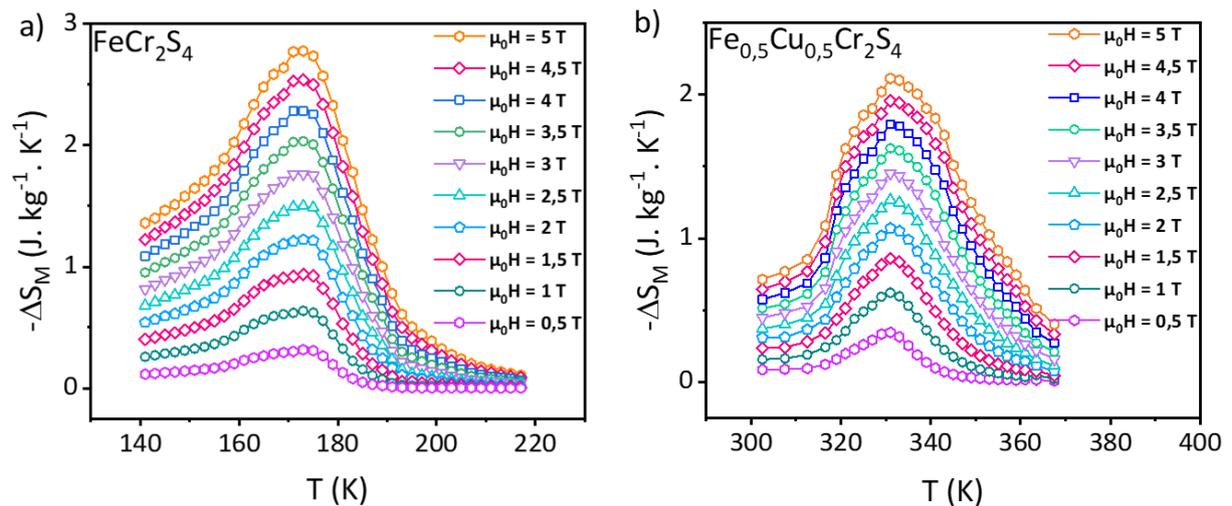


FIGURE IV.2 – Variation de l'entropie magnétique ( $\Delta S_M$ ) en fonction de la température pour les composés (a) FeCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> et (b) Fe<sub>0,5</sub>Cu<sub>0,5</sub>Cr<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, sous différents champs magnétiques appliqués.

Comme le montre cette figure,  $-\Delta S_M$  augmente avec la température pour  $T \ll T_C$ , atteint un maximum aux alentours de  $T_C$ , puis diminue pour  $T \gg T_C$ . Les valeurs de  $(-\Delta S_M)$  restent positives sur toute la plage de températures pour les deux composés. Cela est lié au signe de  $\partial M/\partial T$  au voisinage de la température de transition  $T_C$ , comme décrit par l'équation (Eq. I.16). Les courbes de  $\Delta S_M(T)$  pour  $FeCr_2S_4$  et  $Fe_{0,5}Cu_{0,5}Cr_2S_4$  présentent un maximum aux alentours de leurs températures de Curie, à 176 K (Fig.IV.2.a) et à 330 K (Fig.IV.2.b), respectivement. Ce phénomène s'explique par la variation rapide de l'aimantation  $M(T)$  près de la température de transition, où le matériau passe d'un état désordonné à un état ordonné à mesure que la température diminue. Ce changement rapide entraîne une augmentation significative de  $\partial M/\partial T$  et, par conséquent, une valeur maximale de  $\Delta S_M$ . De plus, on observe que le maximum de  $-\Delta S_M$ , noté  $|\Delta S_M^{\max}|$ , augmente avec l'intensité du champ magnétique appliqué. Cette augmentation sera expliquée dans la section IV.3.4. Les valeurs de  $|\Delta S_M^{\max}|$  pour le composé  $FeCr_2S_4$  sont de 0,63, 1,77 et 2,78  $J.kg^{-1}.K^{-1}$  sous des champs magnétiques de 1, 3 et 5 T, respectivement. Pour le composé  $Fe_{0,5}Cu_{0,5}Cr_2S_4$ , les valeurs de  $|\Delta S_M^{\max}|$  sont légèrement inférieures, atteignant 0,62, 1,45 et 2,11  $J.kg^{-1}.K^{-1}$  pour les mêmes champs magnétiques.

## IV.3 Discussion

### IV.3.1 Nature de la transition magnétique

En se basant sur les données expérimentales des isothermes, nous avons tracé les courbes d'Arrott ( $\mu_0 H/M - M^2$ ) pour les deux composés, comme représenté dans la Fig. IV.3(a, b). Ces courbes permettent de déterminer l'ordre de la transition magnétique de nos échantillons. Selon le critère de Banerjee [1], la nature de la transition est définie par le signe de la pente des courbes d'Arrott : une pente positive indique une transition du second ordre, tandis qu'une pente négative correspond à une transition du premier ordre. En effet, les critères de Banerjee et l'analyse des courbes d'Arrott peuvent être interprétés de manière quantitative à partir de la théorie de Landau. Selon cette théorie, l'énergie libre de Gibbs magnétique  $G(M, T)$ , peut être exprimée par l'équation suivante [2] :

$$G(M, T) = G_0 + \frac{1}{2}A(T)M^2 + \frac{1}{4}B(T)M^4 - \mu_0 HM \quad (IV.1)$$

où  $A(T)$  et  $B(T)$  sont les coefficients de Landau.

En utilisant la condition d'équilibre correspondant au minimum d'énergie au voisinage de  $T_C$  ( $\partial G/\partial M = 0$ ), la relation IV.1 se simplifie en :

$$\frac{\mu_0 H}{M} = A(T) + B(T)M^2 \quad (IV.2)$$

Il s'agit de l'équation d'une droite où  $B(T)$  représente sa pente et  $A(T)$  l'ordonnée à l'origine (intersection avec  $\mu_0 H/M$ ).

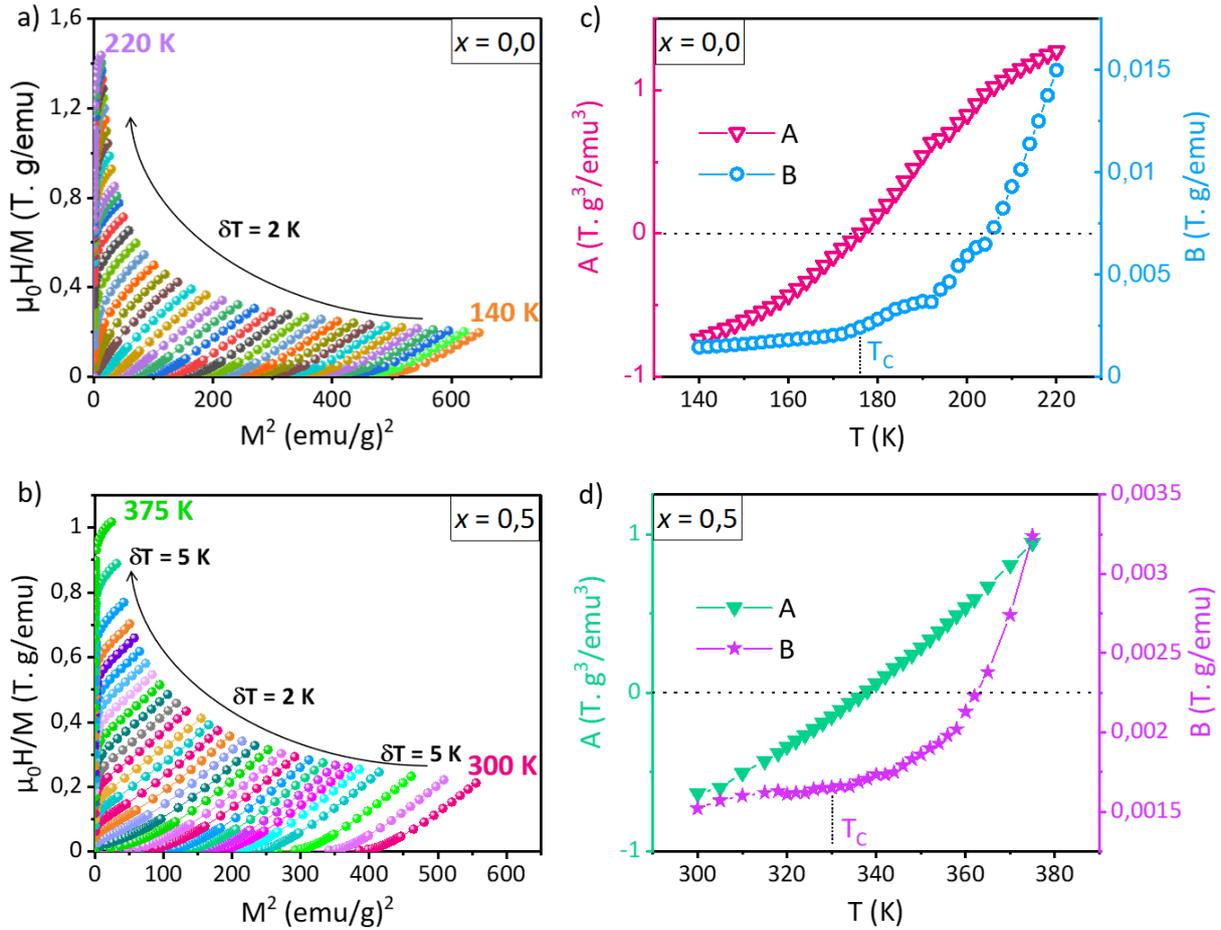


FIGURE IV.3 – Les courbes d'Arrott (a, b) et l'ajustement linéaire montrant les coefficients de Landau  $A(T)$  et  $B(T)$  (c, d) pour les composés  $Fe_{1-x}Cu_xCr_2S_4$  avec  $x = 0,0$  et  $x = 0,5$ .

À partir de l'équation IV.2, nous avons effectué un ajustement linéaire des courbes d'Arrott à champ magnétique élevé (supérieur à 1 T). Les coefficients de Landau  $A(T)$  et  $B(T)$  ont ensuite été tracés en fonction de la température pour les deux composés, comme présenté dans les Fig. IV.3.(c) et IV.3.(d) pour  $FeCr_2S_4$  et  $Fe_{0,5}Cu_{0,5}Cr_2S_4$ , respectivement. A mesure que la température augmente, le paramètre  $A(T)$  passe progressivement d'une valeur négative vers une valeur positive. La température à laquelle  $A(T)$  devient nulle correspond à

$T_C = 176$  K pour le composé  $FeCr_2S_4$ , et  $338$  K pour le composé  $Fe_{0,5}Cu_{0,5}Cr_2S_4$  (proche de sa température de transition  $T_C = 330$  K). Le signe de  $B(T_C)$  permet de déterminer l'ordre de la transition de phase magnétique : si  $B(T_C) \geq 0$  la transition est de second ordre, tandis que si  $B(T_C) < 0$  elle est de premier ordre. La valeur positive de  $B(T_C)$  pour les deux composés montre donc que la transition est du 2<sup>nd</sup> ordre.

Il existe une autre méthode permettant d'analyser la nature de la transition magnétique, en se basant sur les courbes de variation de l'entropie magnétique  $\Delta S_M$ . Franco et *al.* [3, 4] ont proposé une approche, dite "courbe universelle", qui permet de déterminer l'ordre de la transition magnétique en utilisant les courbes de  $\Delta S_M(T)$ . Pour construire les courbes universelles, il est nécessaire de normaliser les valeurs de  $\Delta S_M(T)$  obtenues sous différents champs magnétiques appliqués par rapport à leurs valeurs maximales, selon l'expression suivante :

$$\Delta S' = \frac{\Delta S_M(T)}{|\Delta S_M^{\max}|} \quad (IV.3)$$

En parallèle, cette normalisation est accompagnée d'une mise à l'échelle de l'axe des températures  $T$ , introduisant une nouvelle variable notée  $\theta$ , définie par :

$$\theta = \begin{cases} (T_C - T)/(T_{r1} - T_C), & \text{pour } T \leq T_C, \\ (T - T_C)/(T_{r2} - T_C), & \text{pour } T > T_C, \end{cases} \quad (IV.4)$$

où  $T_{r1}$  et  $T_{r2}$  sont deux températures de référence choisies de manière à ce que  $T_{r1} < T_C < T_{r2}$ , et  $\Delta S_M(T_{r1}) = \Delta S_M(T_{r2}) = h |\Delta S_M^{\max}|$ , avec  $0 < h < 1$ . Dans notre cas, nous avons choisi  $h = 0,5$ .

Selon cette méthode, lorsque les courbes de l'entropie magnétique normalisée ( $\Delta S'$ ) convergent vers une seule courbe sous différents champs magnétiques appliqués, cela indique une transition magnétique du 2<sup>nd</sup> ordre. Dans le cas contraire, la transition est du 1<sup>er</sup> ordre. La figure IV.4 présente la variation de l'entropie normalisée ( $\Delta S'$ ) en fonction de  $\theta$ , sous différents champs magnétiques appliqués, pour les composés  $FeCr_2S_4$  et  $Fe_{0,5}Cu_{0,5}Cr_2S_4$ .

Comme le montre cette figure, les courbes universelles se superposent en une seule courbe pour les deux composés, ce qui confirme une transition ferrimagnétique du second ordre. Ces résultats sont en accord avec l'analyse des courbes d'Arrott présentée précédemment (Fig. IV.3).

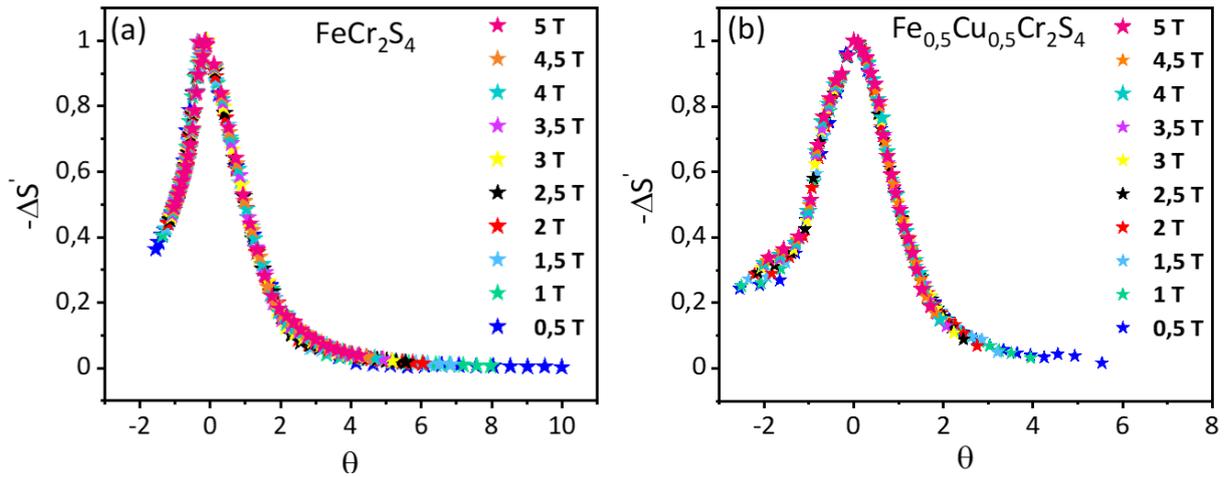


FIGURE IV.4 – Courbes universelles de l'entropie magnétique normalisée pour différents champs magnétiques appliqués, pour les composés (a)  $FeCr_2S_4$  et (b)  $Fe_{0,5}Cu_{0,5}Cr_2S_4$ .

### IV.3.2 Influence de la substitution en Cu sur $\Delta S_M$

Selon la théorie du champ moyen, la relation entre l'entropie magnétique et le champ magnétique au voisinage de la transition de phase magnétique suit une loi de puissance, exprimée par  $|\Delta S_M| \propto H^{2/3}$  [5, 6]. La figure IV.5 montre la variation de  $\Delta S_M^{\max}$  en fonction de  $H^{2/3}$  pour les composés  $FeCr_2S_4$  et  $Fe_{0,5}Cu_{0,5}Cr_2S_4$  à 176 K et 330 K, respectivement.

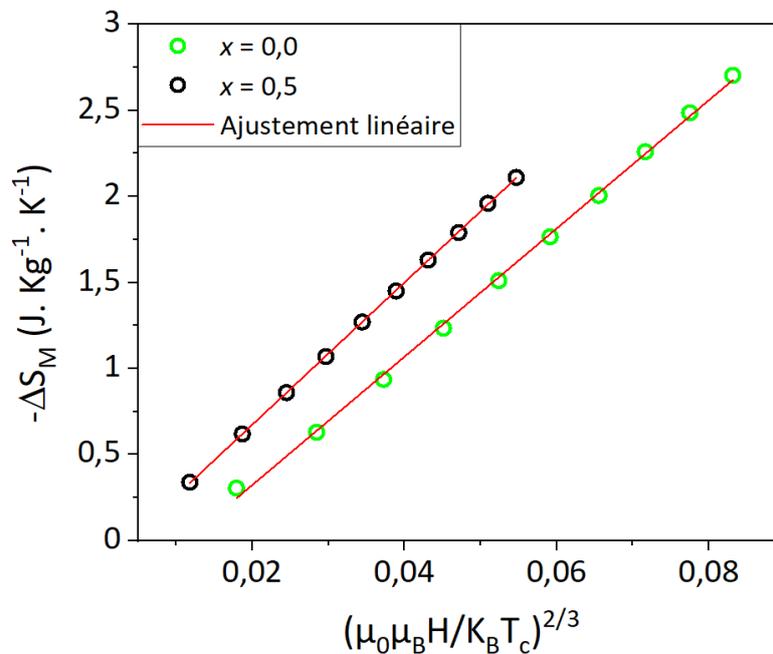


FIGURE IV.5 – Relation entre  $\Delta S_M^{\max}$  et  $(\mu_0 H)^{2/3}$  pour les composés  $Fe_{1-x}Cu_xCr_2S_4$  ( $x = 0,0$  et  $x = 0,5$ ), près de la température de Curie. La ligne droite représente l'ajustement linéaire des données.

Une dépendance linéaire de  $\Delta S_M^{\max}$  avec  $H^{2/3}$  est observée près de  $T_C$ , suggérant une forte localisation des électrons 3d et renforçant le caractère de transition magnétique du second ordre [7]. Cette observation est cohérente avec les analyses précédentes basées sur les courbes d'Arrott et les courbes universelles. Le tableau IV.1 présente les paramètres de l'ajustement linéaire. D'après [7], la pente obtenue devrait être approximativement égale à l'aimantation à saturation  $M_s$  mesurée à 0 K. Dans notre cas, les valeurs de pente pour les deux échantillons sont cohérentes avec les mesures de l'aimantation à saturation issues des cycles d'hystérésis mesurés à 5 K, présentés dans le chapitre précédent.

TABLEAU IV.1 – Paramètres de l'ajustement linéaire basé sur la théorie du champ moyen pour les composés  $FeCr_2S_4$  et  $Fe_{0,5}Cu_{0,5}Cr_2S_4$ .

Composés	Pente (emu/g)	Ordonnée à l'origine ( $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ )
$FeCr_2S_4$	37,26	-0,42
$Fe_{0,5}Cu_{0,5}Cr_2S_4$	41,32	-0,15

### IV.3.3 Variation de la capacité calorifique $\Delta C_p(T, \mu_0 H)$

D'après les principes fondamentaux de la thermodynamique, la variation de l'entropie magnétique peut être déterminée à partir de la capacité calorifique, selon l'équation suivante [8, 9] :

$$\Delta S_M = \int_0^T \frac{C_p(T, \mu_0 H) - C_p(T, 0)}{T} dT \quad (IV.5)$$

En différenciant cette expression et en utilisant les valeurs de  $\Delta S_M$  calculées précédemment, nous pouvons déterminer la variation de la capacité calorifique en fonction de la température, pour une variation de champ magnétique  $\Delta H = \mu_0 H$ , comme suit :

$$\Delta C_p(T, \mu_0 H) = C_p(T, \mu_0 H) - C_p(T, 0) = T \left[ \frac{\partial \Delta S_M}{\partial T} \right]_{\mu_0 H} \quad (IV.6)$$

En utilisant l'équation IV.6, nous avons tracé  $\Delta C_p$  en fonction de la température sous différents champs magnétiques, pour les échantillons  $FeCr_2S_4$  et  $Fe_{0,5}Cu_{0,5}Cr_2S_4$ . Ces résultats sont illustrés sur la figure IV.6.

Les courbes révèlent un changement brusque de  $-\Delta C_p$  autour de la température de transition  $T_C$  de chaque échantillon, passant d'un minimum négatif  $\Delta C_{p,\min}$  pour  $T < T_C$  à un maximum positif  $\Delta C_{p,\max}$  pour  $T > T_C$ . De plus,  $|\Delta C_{p,\min}|$  et  $\Delta C_{p,\max}$  tendent à croître avec l'intensité du champ magnétique.

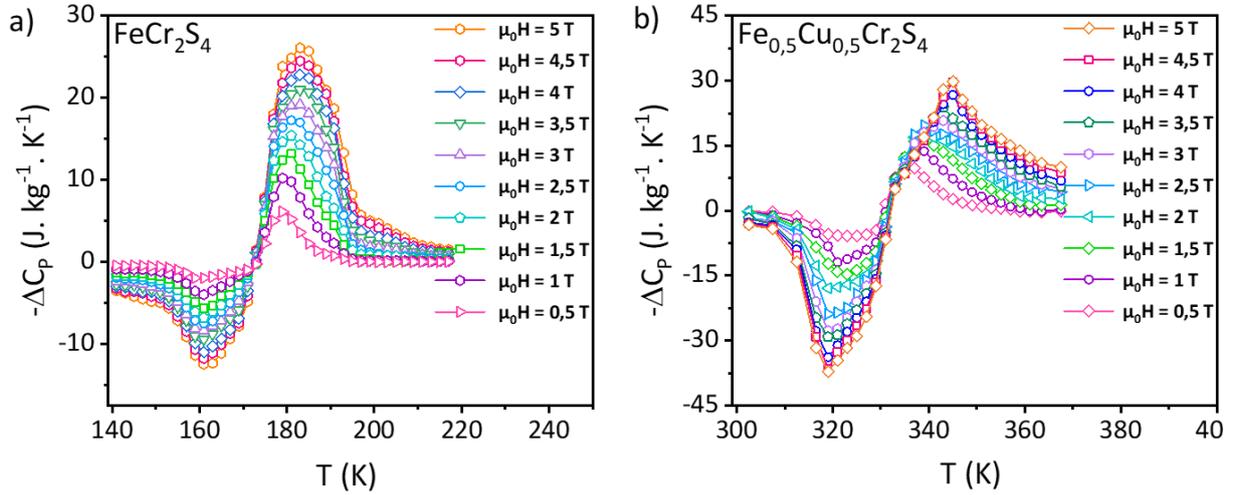


FIGURE IV.6 – Variation de la capacité calorifique  $\Delta C_p$  en fonction de la température sous différents champs magnétiques appliqués de composés  $Fe_{1-x}Cu_xCr_2S_4$  ( $x = 0,0$ ,  $x = 0,5$ ).

### IV.3.4 Capacité de refroidissement magnétique

Comme vu dans le chapitre I, le pouvoir de refroidissement relatif (RCP) est un facteur essentiel pour évaluer et comparer les matériaux magnétiques utilisés en réfrigération magnétique. L'équation du chapitre I (Eq.I.19) montre que le RCP sous un champ magnétique est déterminé par l'amplitude de  $\Delta S_M$  multipliée par sa largeur à mi-hauteur, notée  $\delta T_{FWHM}$ . A partir des courbes de  $\Delta S_M(T)$  des échantillons  $Fe_{1-x}Cu_xCr_2S_4$  ( $x = 0,0$  et  $x = 0,5$ ), nous avons tracé les variations de  $-\Delta S_M^{\max}$  et de  $\delta T_{FWHM}$  en fonction du champ magnétique appliqué, comme illustré dans la Fig. IV.7. On observe une augmentation progressive de  $-\Delta S_M^{\max}$  avec l'intensité du champ magnétique pour les deux composés (Fig.IV.7.a). Cela s'explique ainsi : lorsque le champ magnétique  $\mu_0 H$  est appliqué autour de  $T_C$ , les moments magnétiques s'alignent, entraînant une diminution de l'entropie magnétique  $S_M$  de  $S_M(0)$  à  $S_M(\mu_0 H)$ . Plus le champ est intense, plus  $S_M$  diminue, ce qui accroît l'écart entre  $S_M(0)$  et  $S_M(\mu_0 H)$ , et donc  $|\Delta S_M^{\max}|$  ( $\Delta S_M(\mu_0 H) = S_M(\mu_0 H) - S_M(0)$ ). De plus, la largeur à mi-hauteur  $\delta T_{FWHM}$  des courbes  $\Delta S_M(T)$  augmente également avec le champ magnétique appliqué pour les deux échantillons, comme illustré dans la Fig. IV.7.b.

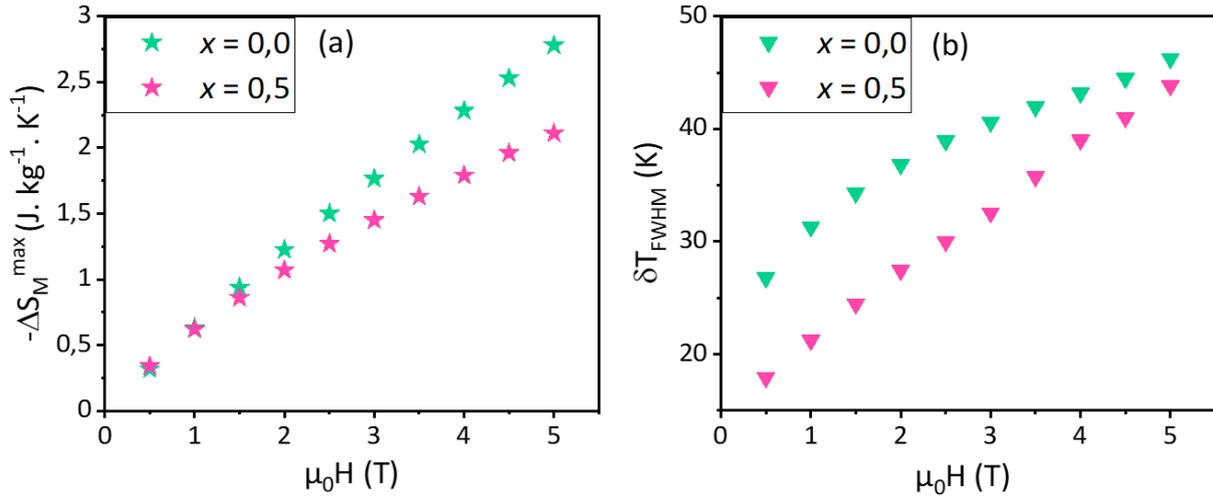


FIGURE IV.7 – Variations de la valeur maximale de  $-\Delta S_M$  (a) et de la largeur à mi-hauteur  $\delta T_{FWHM}$  (b) en fonction du champ magnétique appliqué, pour les échantillons  $Fe_{1-x}Cu_xCr_2S_4$  avec  $x = 0,0$  et  $x = 0,5$

En utilisant ces résultats, les valeurs de RCP ont été calculées pour les échantillons de  $Fe_{1-x}Cu_xCr_2S_4$  ( $x = 0,0$  et  $x = 0,5$ ) autour de leurs températures de Curie, comme illustré dans la Fig. IV.8. Une augmentation linéaire de RCP est observée avec l'augmentation du champ magnétique appliqué pour les deux composés.

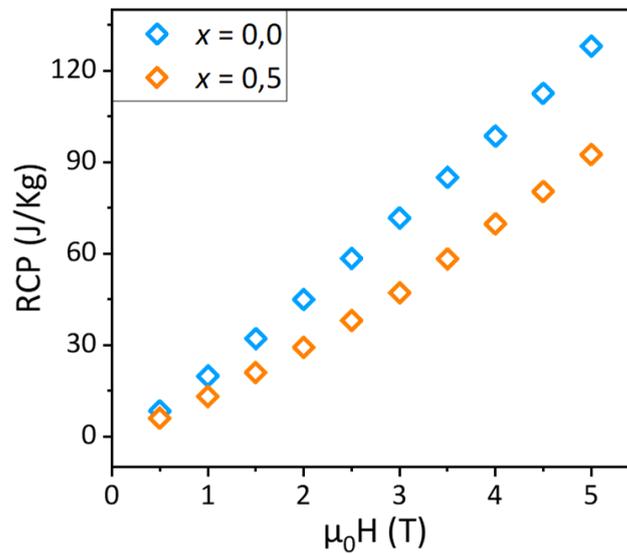


FIGURE IV.8 – Variation du pouvoir de refroidissement relatif (RCP) en fonction du champ magnétique pour  $Fe_{1-x}Cu_xCr_2S_4$  ( $x = 0,0$ ,  $x = 0,5$ ).

Pour le composé  $FeCr_2S_4$  ( $x = 0,0$ ), les valeurs de RCP varient de 8,49 J/kg à 128,09 J/Kg lorsque le champ magnétique augmente de 0,5 T à 5 T. On observe une légère diminution de RCP pour  $Fe_{0,5}Cu_{0,5}Cr_2S_4$ , avec des valeurs variant de 6,09 J/Kg à 92,5 J/Kg pour la même variation de champ magnétique. Ainsi, les valeurs légèrement inférieures de RCP pour le composé  $Fe_{0,5}Cu_{0,5}Cr_2S_4$  par rapport à  $FeCr_2S_4$  sont cohérentes avec les valeurs déduites de  $-\Delta S_M^{\max}$  et de  $\delta T_{FWHM}$  présentées sur la Fig. IV.7.

Afin d'évaluer les performances magnétocaloriques de nos composés, nous avons comparé leurs valeurs de  $|\Delta S_M^{\max}|$  et de RCP mesurés sous un champ de 5 T, à celles du gadolinium (Gd) et d'autres composés spinelles rapportés dans la littérature. Les résultats de cette comparaison sont présentés dans le tableau IV.2.

TABLEAU IV.2 – Propriétés magnétocaloriques de  $Fe_{1-x}Cu_xCr_2S_4$  ( $x = 0,0$  et  $x = 0,5$ ) comparées à celles de composés spinelles précédemment rapportés sous une variation de champ magnétique  $\Delta H = 5$  T.

Composés	$T_C$ (K)	$ \Delta S_M^{\max} $ ( $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ )	RCP (J/ kg)	Références
$FeCr_2S_4$	176	2,78	128,09	Ce travail
$Fe_{0,5}Cu_{0,5}Cr_2S_4$	330	2,11	92,50	Ce travail
Gd	293	9,50	410	[10, 11]
$CoGa_{1,2}Fe_{0,8}O_4$	210	1,51	27	[12]
$Mg_{0,35}Zn_{0,65}Fe_2O_4$	295	1,64	185,2	[13]
$MnCr_2O_4$	42	5,30	88,17	[14]
$CoCrFeO_4$	312	1,06	51,87	[15]
$CoCr_2S_4$	225	3,33	-	[16]
$Co_{0,4}Cu_{0,6}Cr_2S_4$	303	2,57	-	[16]
$FeCr_2S_4$	167	3,72	-	[17]

La valeur de  $\Delta S_M^{\max}$  sous un champ de 5 T est environ 33% inférieure à celle rapportée par Dey *et al.* [17]. Cette différence peut être attribuée à des variations dans les conditions de préparation des échantillons, entraînant de légères différences de microstructure, comme l'homogénéité et la présence de défauts structuraux, qui peuvent influencer les interactions magnétiques à proximité de la température de transition. Des écarts similaires aussi bien pour des oxydes que pour des sulfures. Par exemple, pour le composé  $MnCr_2O_4$ , la valeur de  $\Delta S_M^{\max}$  sous un champ de 5 T est de  $6,1 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour un échantillon synthétisé par sol-gel [18], contre  $5,3 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour un échantillon préparé par réaction à l'état solide [14]. De même, pour le composé  $CoCr_2S_4$ , Dey *et al.* [17] et Zheng *et al.* [16] ont rapporté des valeurs différentes de  $\Delta S_M^{\max}$  sous le même champ magnétique de 5 T, soit 3,99 et  $3,33 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  respectivement.

Il est convenu de rappeler que le gadolinium reste une référence pour les matériaux magnéto-caloriques à température ambiante. Bien que les valeurs de  $\Delta S_M^{\max}$  et de RCP pour  $FeCr_2S_4$  atteignent environ 30% à celles du Gd sous un champ magnétique de 5 T, elles demeurent néanmoins supérieures à celles de nombreux autres composés spinelles. Cela fait de  $FeCr_2S_4$  un matériau prometteur pour les applications magnéto-caloriques limitées toutefois aux températures cryogéniques en raison de sa faible température de transition magnétique autour de 176 K.

En revanche, la substitution de 50% du fer par du cuivre décale considérablement la température de transition, de 176 K pour  $FeCr_2S_4$  à 330 K pour  $Fe_{0,5}Cu_{0,5}Cr_2S_4$ , juste au-dessus de la température ambiante. Bien que les valeurs de  $\Delta S_M^{\max}$  et de RCP soient légèrement inférieures à celles de  $FeCr_2S_4$ , elles atteignent respectivement 22,2% et 22,6% de celles du Gd. L'intérêt majeur de ce composé réside dans sa température de transition proche de la température ambiante, ce qui fait de  $Fe_{0,5}Cu_{0,5}Cr_2S_4$  un candidat prometteur pour des applications de réfrigération magnétique à température ambiante.

## IV.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés magnétiques et magnéto-caloriques des composés spinelles  $FeCr_2S_4$  et  $Fe_{0,5}Cu_{0,5}Cr_2S_4$ . Les mesures isothermes d'aimantation ont mis en évidence une transition progressive de l'état ferrimagnétique à l'état paramagnétique autour de leurs températures de transition :  $T_C = 176$  K pour ( $x = 0$ ) et  $T_C = 330$  K pour ( $x = 0,5$ ).

La variation d'entropie magnétique  $\Delta S_M$  a été calculée à partir des courbes d'aimantation isothermes autour de  $T_C$  de chaque composé. Ces courbes présentent un maximum aux alentours de  $T_C$  et montrent une forte dépendance vis-à-vis du champ magnétique appliqué. Plus précisément, sous un champ magnétique de 5 T, les valeurs maximales de  $\Delta S_M$  atteignent respectivement 2,78 et 2,11  $J.kg^{-1}.K^{-1}$  pour  $FeCr_2S_4$  et  $Fe_{0,5}Cu_{0,5}Cr_2S_4$ . Les courbes d'Arrot ( $\mu_0 H/M - M^2$ ) et les courbes universelles confirment une transition ferrimagnétique du second ordre pour les deux composés. Ainsi,  $\Delta S_M^{max}$  varie linéairement avec  $H^{2/3}$  près de la température de Curie de deux composés, conformément à la théorie du champ moyen. Cela suggère une forte localisation des électrons 3d et confirme aussi la transition du second ordre. En exploitant les données de  $\Delta S_M$ , les valeurs du pouvoir de refroidissement relatif (RCP) ont également été calculées. Une augmentation linéaire de RCP est observée avec l'intensité du champ magnétique pour les deux composés. Sous un champ de 5 T, les valeurs de RCP atteignent 128,09 et 92,5  $J.kg^{-1}$  pour  $FeCr_2S_4$  et  $Fe_{0,5}Cu_{0,5}Cr_2S_4$ , respectivement.

En comparant les valeurs de  $\Delta S_M$  et de RCP sous un champ de 5 T, il apparaît que  $FeCr_2S_4$  et  $Fe_{0,5}Cu_{0,5}Cr_2S_4$  présentent des performances intéressantes pour des applications magnéto-caloriques. Cependant,  $FeCr_2S_4$ , avec une température de transition  $T_C = 176$  K, est plus adapté pour des applications de réfrigération à des températures cryogéniques. En revanche, la température de transition de  $Fe_{0,5}Cu_{0,5}Cr_2S_4$ , proche de la température ambiante à 330 K, en fait un candidat prometteur pour des applications de réfrigération magnétique à température ambiante. Ces résultats ont fait l'objet d'un article publié dans *Physica B : Condensed Matter* [19].

## Références

- [1] BK BANERJEE : On a generalised approach to first and second order magnetic transitions. *Physics letters*, 12(1):16–17, 1964. [106](#)
- [2] Q ZHANG, B LI, XG ZHAO et ZD ZHANG : Magnetic and reversible magnetocaloric properties of  $(Gd_{1-x}Dy_x)_4Co_3$  ferrimagnets. *Journal of Applied Physics*, 105(5), 2009. [106](#)
- [3] V FRANCO, A CONDE, JM ROMERO-ENRIQUE et JS BLÁZQUEZ : A universal curve for the magnetocaloric effect : an analysis based on scaling relations. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 20(28):285207, 2008. [108](#)
- [4] V FRANCO et A CONDE : Scaling laws for the magnetocaloric effect in second order phase transitions : From physics to applications for the characterization of materials. *international journal of refrigeration*, 33(3):465–473, 2010. [108](#)
- [5] Anzar ALI et Yogesh SINGH : A magnetocaloric study on the series of 3d-metal chromites  $ACr_2O_4$  where A= Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 499:166253, 2020. [109](#)
- [6] X LUO, WJ LU, ZH HUANG, XB HU, L HU, XB ZHU, ZR YANG, WH SONG, JM DAI et YP SUN : Large reversible magnetocaloric effect in spinel  $MnV_2O_4$  with minimal al substitution. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 324(5):766–769, 2012. [109](#)
- [7] Qiao-yan DONG, Hong-wei ZHANG, Jue-lian SHEN, Ji-rong SUN et Bao-gen SHEN : Field dependence of the magnetic entropy change in typical materials with a second-order phase transition. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 319(1-2):56–59, 2007. [110](#)
- [8] Mahmoud A HAMAD : Simulated magnetocaloric properties of  $MnCr_2O_4$  spinel. *Processing and Application of Ceramics*, 10(1):33–36, 2016. [110](#)
- [9] M NASRI, C HENCHIRI, R DHAHRI, E DHAHRI, LH OMARI et José FML MARIANO : Theoretical study of magnetic and magnetocaloric properties and MCE modeling by the mean-field theory in  $CoFeCuO_4$  spinel ferrite. *Inorganic Chemistry Communications*, 135:109103, 2022. [110](#)
- [10] K LAAJIMI, M KHLIFI, EK HLIL, K TAIBI, MH GAZZAH et J DHAHRI : Room temperature magnetocaloric effect and critical behavior in  $La_{0.67}Ca_{0.23}Sr_{0.1}Mn_{0.98}Ni_{0.02}O_3$  oxide. *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, 30:11868–11877, 2019. [113](#)

- [11] K LAAJIMI, F AYADI, M KCHAW, I FOURATI, M KHLIFI, MH GAZZAH, J DHAHRI et Jean JURASZEK : A new range of specific perovskite-type materials with structural, magnetic and magnetocaloric properties :  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$   $0.15 \leq x \leq 0.3$ . *Solid State Sciences*, 119:106683, 2021. [113](#)
- [12] Jiyu HU, Chaocheng LIU, Meiling WANG, Min WANG, Shouguo WANG, Ganheng ZHENG et Yongqing MA : Investigations on the magnetocaloric effect and critical behavior of  $\text{CoGa}_{1.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_4$  spinel ferrite. *Journal of Solid State Chemistry*, 314:123369, 2022. [113](#)
- [13] Jingkui ZHAO, Xiansong LIU, Xucai KAN, Chaocheng LIU, Wei WANG, Jiyu HU, Qingrong LV, Jingwen HUANG et Mudssir SHAZEDA : Investigating the structural, magnetic, magnetocaloric and critical behavior of  $\text{Mg}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ferrite. *Ceramics International*, 47(6):7906–7917, 2021. [113](#)
- [14] K DEY, A INDRA, S MAJUMDAR et S GIRI : Critical behavior and reversible magnetocaloric effect in multiferroic  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 435:15–20, 2017. [113](#), [114](#)
- [15] Semiramis GULKESEN, Kutluhan Utku TUMEN, Mustafa AKYOL et Ahmet EKICIBIL : Room-temperature magnetocaloric effect in Fe-substituted  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  spinels. *Applied Physics A*, 127(3):211, 2021. [113](#)
- [16] Xiao-Chao ZHENG, Xi-Yang LI, Lun-Hua HE, Shao-Ying ZHANG, Ming-Hua TANG et Fang-Wei WANG : Magnetic properties and magnetocaloric effect of the Cr-based spinel sulfides  $\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ . *Chinese Physics B*, 26(3):037502, 2017. [113](#), [114](#)
- [17] K DEY, A INDRA, A KARMAKAR et S GIRI : Multicaloric effect in multiferroic sulpho spinel  $\text{MCr}_2\text{S}_4$  (M= Fe & Co). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 498:166090, 2020. [113](#), [114](#)
- [18] Yong LI, Shuangjiu FENG, Qingrong LV, Xucai KAN et Xiansong LIU : An investigation of reentrant spin-glass behavior, magnetocaloric effect and critical behavior of  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ . *Journal of Alloys and Compounds*, 877:160224, 2021. [114](#)
- [19] Eva CHOKER, Serge EL HABER, Fabienne RICHOMME, Denis PELLOQUIN, Abdeslem FNI-DIKI, Sylvie HEBERT et Jean JURASZEK : Magnetic properties and magnetocaloric effect in thiospinel  $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  ( $x= 0.0, 0.5$ ) compounds. *Physica B: Condensed Matter*, page 416662, 2024. [115](#)



# Chapitre V

## Etude du spinelle $\text{FeV}_{2-x}\text{Cr}_x\text{S}_4$ ( $x = 0$ et $x = 1$ )

### Sommaire

---

<b>V.1 Introduction</b> . . . . .	<b>120</b>
<b>V.2 Etude du composé <math>\text{FeV}_2\text{S}_4</math></b> . . . . .	<b>121</b>
V.2.1 Propriétés structurales et microstructurales . . . . .	121
V.2.2 Propriétés magnétiques et environnement des sites de fer . . . . .	125
<b>V.3 Etude du composé <math>\text{FeVCrS}_4</math></b> . . . . .	<b>131</b>
V.3.1 Propriétés structurales et microstructurales . . . . .	131
V.3.2 Propriétés magnétiques et caractérisation Mössbauer . . . . .	132
V.3.3 Propriétés magnéto-caloriques . . . . .	138
<b>V.4 Conclusion</b> . . . . .	<b>143</b>
<b>Références</b> . . . . .	<b>145</b>

---

## V.1 Introduction

Nous nous intéressons dans ce chapitre aux composés spinelles  $\text{FeV}_2\text{S}_4$  et  $\text{FeVCrS}_4$ . Le composé  $\text{FeV}_2\text{S}_4$  cristallise dans une structure monoclinique de type  $\text{V}_3\text{S}_4$  [1] comme illustré dans la Fig. V.1. Cette structure comporte deux sites cristallographiques distincts pour les cations. Le site 1, noté  $M_1$ , est partiellement occupé par des cations, laissant des lacunes ordonnées, tandis que le site 2, noté  $M_2$ , est entièrement rempli. Ces cations sont intercalés entre des couches compactes hexagonales de soufre.

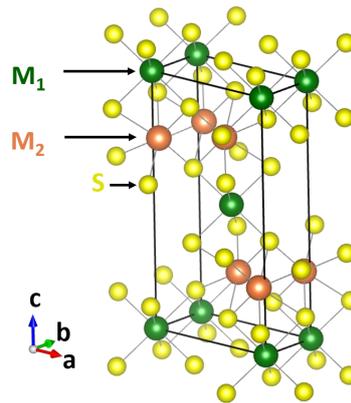


FIGURE V.1 – Représentation de la structure monoclinique de  $\text{V}_3\text{S}_4$ . Les sphères vertes représentent les cations dans la couche lacunaire (site  $M_1$ ), tandis que les sphères orange indiquent les cations dans la couche complète (site  $M_2$ ). Les sphères jaunes correspondent aux atomes de soufre, organisés en couches compactes hexagonales.

De manière générale, la répartition des cations A et V dans le composé  $\text{AV}_2\text{S}_4$  de structure  $\text{V}_3\text{S}_4$ , ainsi que ses propriétés physiques varient en fonction de la nature du métal de transition A. Par exemple,  $\text{TiV}_2\text{S}_4$  adopte une structure inverse,  $\text{NiV}_2\text{S}_4$  une structure normale, tandis que  $\text{CrV}_2\text{S}_4$  et  $\text{FeV}_2\text{S}_4$  présentent des structures intermédiaires [2]. Ce changement dans les préférences de site influence directement les comportements électroniques et magnétiques. Ainsi,  $\text{CrV}_2\text{S}_4$  est semi-conducteur, alors que les autres types de composés présentent des propriétés métalliques [3–5]. D’un point de vue magnétique,  $\text{TiV}_2\text{S}_4$  et  $\text{NiV}_2\text{S}_4$  sont paramagnétiques, tandis que  $\text{CrV}_2\text{S}_4$  montre un comportement spin-glass en dessous de 15 K, et  $\text{FeV}_2\text{S}_4$  présente un comportement antiferromagnétique [6]. Nous montrerons dans la suite que la substitution du V par le Cr dans ce composé, entraîne une mise en ordre ferrimagnétique rendant possible une étude de l’effet magnéto-calorique dans le composé  $\text{FeVCrS}_4$ .

## V.2 Etude du composé $\text{FeV}_2\text{S}_4$

### V.2.1 Propriétés structurales et microstructurales

L'affinement Rietveld du diffractogramme de rayons X, obtenu à température ambiante pour le composé  $\text{FeV}_2\text{S}_4$ , est présenté sur la Fig. V.2. Ce diffractogramme montre une structure monophasée correspondant à la phase  $\text{FeV}_2\text{S}_4$ , confirmant la haute pureté de l'échantillon. Les résultats de l'affinement sont récapitulés dans les tableaux V.1 et V.2. Le tableau V.1 indique que ce composé adopte une structure monoclinique avec le groupe d'espace  $C2/m$ . Le profil d'affinement Rietveld présente une excellente valeur du  $\chi^2 = 1,28$ , indiquant une forte corrélation entre les données expérimentales et le modèle calculé.

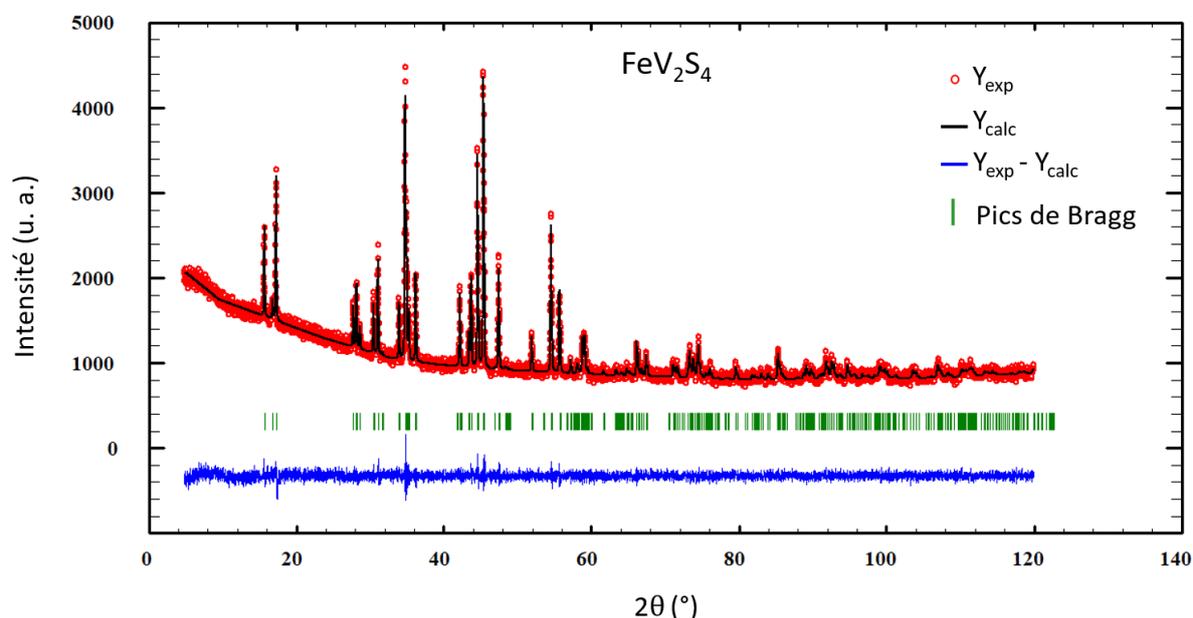


FIGURE V.2 – Affinement Rietveld de diagramme de DRX de  $\text{FeV}_2\text{S}_4$  fait avec le programme FullProf. Les cercles rouges représentent les données expérimentales, et la ligne noire correspond à l'intensité calculée. Les barres vertes indiquent les positions des pics de Bragg pour la phase monoclinique. La courbe bleue représente la différence entre les données expérimentales et calculées.

Le tableau V.2 indique que les cations Fe et V occupent deux sites cristallographiques distincts : 2a pour le Fe et 4i pour le V. La figure V.3 illustre la structure cristallographique de  $\text{FeV}_2\text{S}_4$  obtenue à partir des résultats de l'affinement Rietveld, en utilisant le logiciel VESTA. Cette représentation met en évidence les octaèdres  $\text{FeS}_6$  (en orange) et  $\text{VS}_6$  (en bleu).

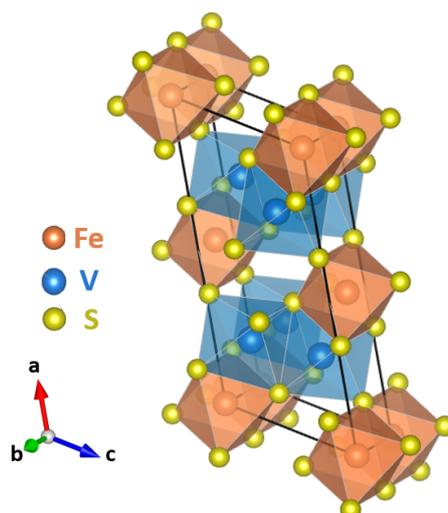


FIGURE V.3 – Structure cristallographique de  $\text{FeV}_2\text{S}_4$ . Les octaèdres  $\text{FeS}_6$  en orange et  $\text{VS}_6$  en bleu sont représentés.

TABLEAU V.1 – Paramètres structuraux affinés de  $\text{FeV}_2\text{S}_4$  à température ambiante.

<b><math>\text{FeV}_2\text{S}_4</math></b>	
<b>Groupe d'espace</b>	C 2/m
<b>Paramètre de maille</b>	
a (Å)	12,54820
b (Å)	3,29965
c (Å)	5,86824
$\beta$ (°)	115,8659
Volume de la maille (Å <sup>3</sup> )	218,6309
<b>Facteur de divergence</b>	
$\chi^2$	1,28

TABLEAU V.2 – Positions atomiques de  $\text{FeV}_2\text{S}_4$  obtenus à partir de l'affinement Rietveld.

<b>Atome</b>	<b>Wyckoff</b>	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>	<b>Occupation</b>
V	4i	0,2585	0,0000	0,3038	1
Fe	2a	0,0000	0,0000	0,0000	1
S <sub>1</sub>	4i	0,3617	0,0000	0,0256	1
S <sub>2</sub>	4i	0,1104	0,0000	0,4515	1

L'image de la microscopie électronique à balayage (MEB) de la poudre  $FeV_2S_4$  est présentée sur la figure V.4. Cette figure montre des particules agglomérées de formes variables et de taille micrométrique. Une analyse EDS effectuée sur plusieurs parties de cette image est également présentée. Les spectres EDS obtenus révèlent la présence des éléments Fe, V et S de manière homogène à travers différentes zones. Ces résultats sont en accord avec l'analyse par DRX, confirmant la présence de tous les éléments chimiques attendus.

Le tableau V.3 présente les pourcentages atomiques obtenus par l'analyse EDS sur la zone encadrée en rouge dans la figure V.4, ainsi que les compositions chimiques calculées. Les pourcentages atomiques des éléments Fe, V et S sont respectivement de 13,7 %, 29,7 % et 56,6 %. Les compositions chimiques calculées à partir de ces pourcentages sont très proches de la stœchiométrie attendue.

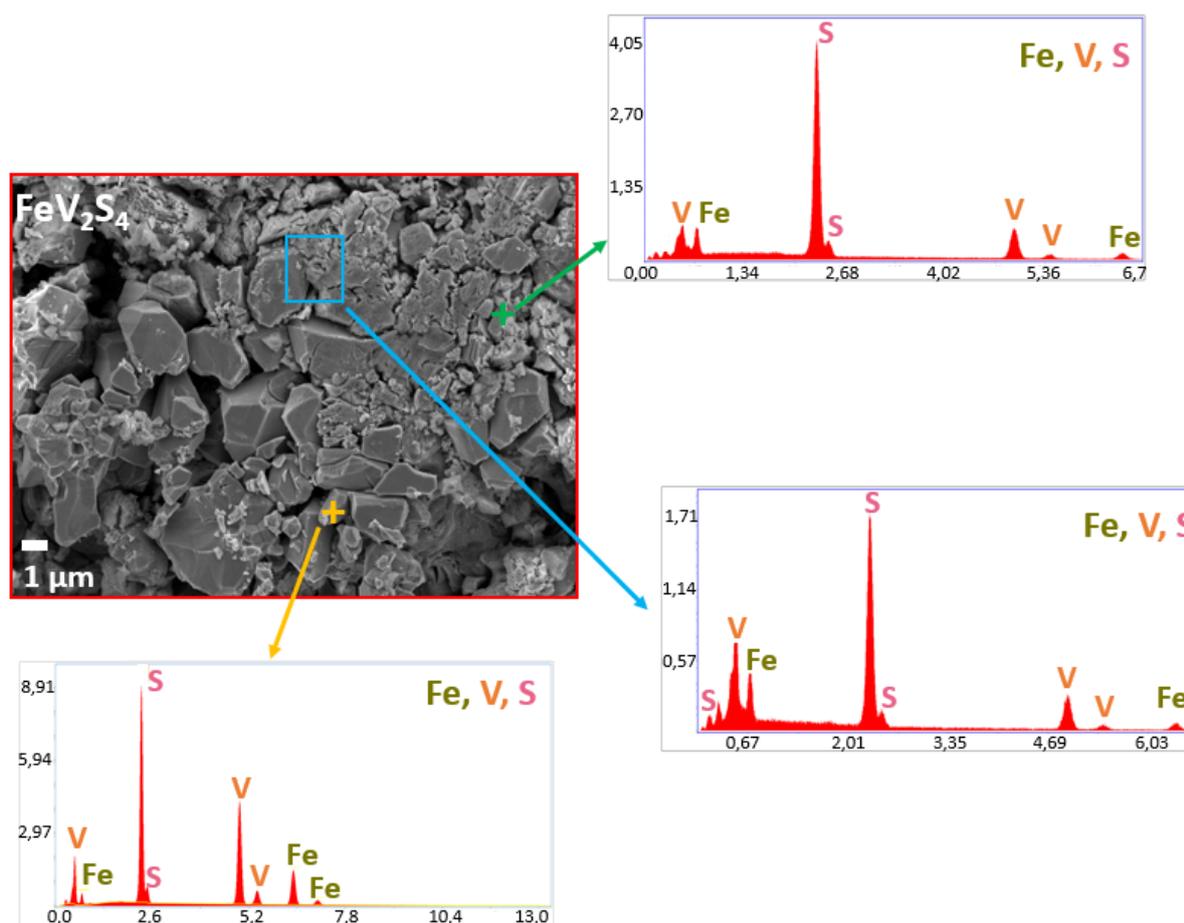


FIGURE V.4 – Cliché MEB et analyse correspondante en EDS de la poudre  $FeV_2S_4$ .

TABEAU V.3 – Analyse EDS et compositions atomiques calculées pour le composé  $\text{FeV}_2\text{S}_4$ .

Élément	% atomique	Composition calculée
<b>Fe</b>	13,7	$0,959 \pm 0,034$
<b>V</b>	29,7	$2,079 \pm 0,027$
<b>S</b>	56,6	$3,962 \pm 0,041$

La figure V.5 présente une micrographie MEB de la poudre  $\text{FeV}_2\text{S}_4$ , accompagnée des cartographies EDS réalisées sur la même zone. Ces cartographies révèlent une distribution homogène de tous les éléments (Fe, V, et S) à la surface de l'échantillon.

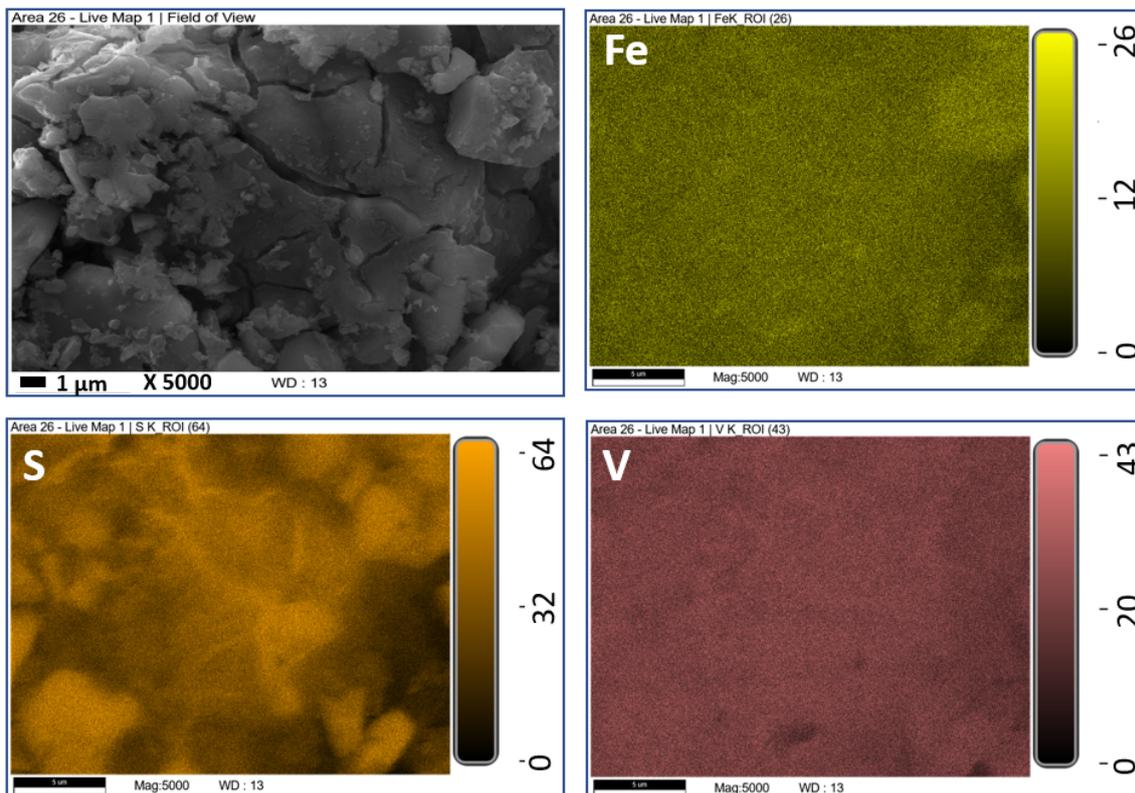


FIGURE V.5 – Micrographie MEB de la poudre  $\text{FeV}_2\text{S}_4$  et cartographies EDS des éléments Fe, V et S sur la zone correspondante.

## V.2.2 Propriétés magnétiques et environnement des sites de fer

La figure V.6 illustre la variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire  $\chi^{-1}$  de l'échantillon  $\text{FeV}_2\text{S}_4$  mesurée en mode FC sous un champ magnétique appliqué de 100 Oe. La courbe montre un comportement typique d'un composé antiferromagnétique et un minimum correspondant à la température de Néel,  $T_N = 133$  K. Ces résultats sont en accord avec des études antérieures, qui rapportent des températures de Néel comprises entre 130 et 140 K pour ce composé [1, 6, 7]. Au-delà de  $T_N$ , l'inverse de la susceptibilité suit la loi de Curie-Weiss, avec une variation linéaire caractéristique de l'état paramagnétique.

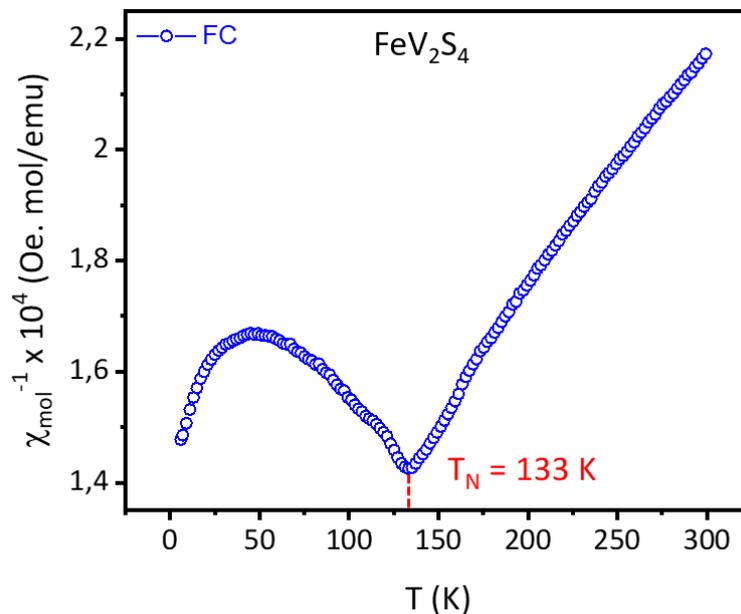


FIGURE V.6 – Susceptibilité magnétique molaire mesurée en mode FC pour  $\text{FeV}_2\text{S}_4$  sous un champ de 100 Oe.

La figure V.7 présente le spectre Mössbauer de  $\text{FeV}_2\text{S}_4$  à 300 K sur une gamme de vitesse comprise entre  $-2$  et  $+2$   $\text{mm s}^{-1}$ , afin d'obtenir une résolution en énergie optimale. Le spectre présente deux raies légèrement dissymétriques. Il a été ajusté par deux doublets quadripolaires paramagnétiques. Les valeurs des paramètres hyperfins déduits de l'ajustement sont reportés dans le tableau V.4. Les valeurs de  $\delta$  sont différentes entre les deux composantes et sont typiques d'ions  $\text{Fe}^{2+}$ . Les valeurs des séparations quadripolaires  $\Delta E_Q$  sont en revanche assez proches et témoignent de la présence d'un GCE en raison de la distorsion de la maille monoclinique. Le doublet d'aire prépondérante (78% du spectre total) est attribués aux ions fer dans les couches déficientes en métal (sites  $M_1$ ) de la structure spinelle, tandis que le

doublet minoritaire (22% du spectre total) est attribué aux ions fer dans les couches riches en métal (sites  $M_2$ ). On constate une plus grande largeur de raie pour la composante  $M_2$ , ce qui traduit une plus grande variété d'environnements pour ces sites de fer. A la différence de la diffraction des rayons X, la spectrométrie Mössbauer met donc en évidence grâce à son extrême sensibilité aux environnements du fer, une distribution cationique avec une occupation des sites correspondant à la formule :  $(\text{Fe}_{0,78}\text{V}_{0,22})[\text{Fe}_{0,22}\text{V}_{1,78}]\text{S}_4$ . Ces taux d'occupation sont proches de ceux reportés dans la littérature (75% pour  $M_1$  et 25% pour  $M_2$ ) à partir d'études par diffraction de neutrons [6, 8, 9].

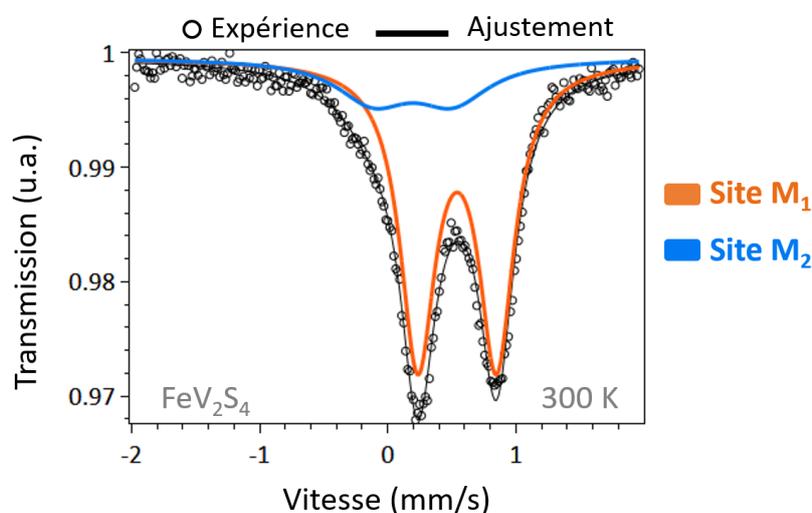


FIGURE V.7 – Spectre Mössbauer à 300 K de  $\text{FeV}_2\text{S}_4$  sur la gamme de vitesse  $-2; +2 \text{ mm s}^{-1}$ .

TABLEAU V.4 – Paramètres hyperfins déduits des ajustements des spectres Mössbauer mesurés dans la phase paramagnétique du  $\text{FeV}_2\text{S}_4$ .

T (K)	Contributions	$\delta$ ( $\text{mm.s}^{-1}$ )	$\Delta E_Q$ ( $\text{mm.s}^{-1}$ )	$\Gamma_{1/2}$ ( $\text{mm.s}^{-1}$ )	Aire %
300	Site $M_1$	0,660	0,614	0,166	78
	Site $M_2$	0,316	0,622	0,347	22
140	Site $M_1$	0,761	0,686	0,198	77
	Site $M_2$	0,466	0,650	0,297	23
135	Site $M_1$	0,767	0,710	0,223	79
	Site $M_2$	0,468	0,688	0,210	21

A plus basse température, les spectres Mössbauer à 140 K et 135 K (Fig V.8), enregistrés sur une gamme de vitesses plus élevées (entre  $-10$  et  $+10 \text{ mm s}^{-1}$ ), ont de nouveau été ajustés par deux doublets quadripolaires avec des aires relatives proches de celles obtenues à température ambiante (Tab. V.4). On constate une légère augmentation de la séparation quadripolaire à l'approche de la transition magnétique. Aucune phase magnétique parasite n'est détectée sur cette gamme de vitesse, ce qui confirme la pureté de l'échantillon en accord avec les résultats de diffraction XRD.

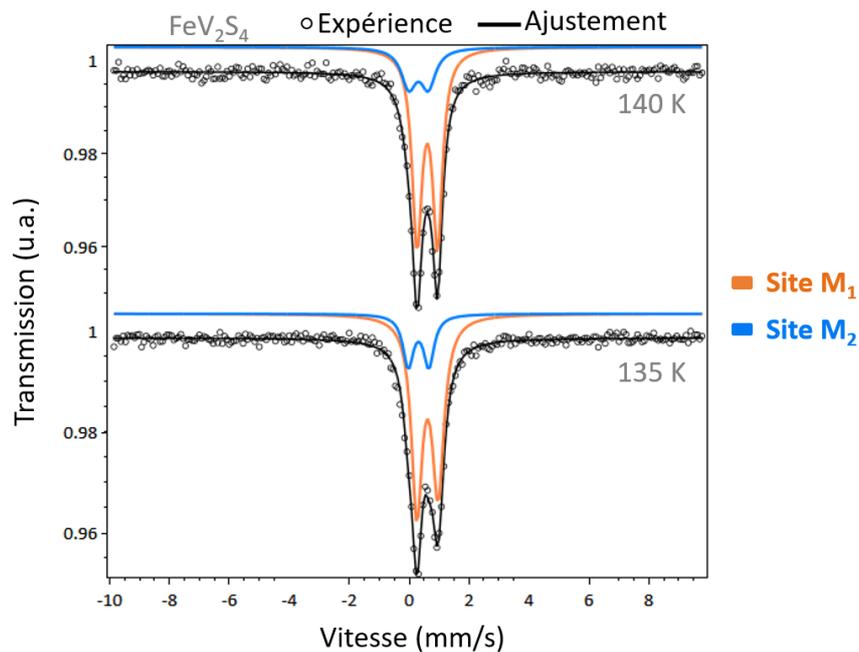


FIGURE V.8 – Spectres Mössbauer du composé  $\text{FeV}_2\text{S}_4$  à 140 K et à 135 K.

La figure V.9 présente les spectres Mössbauer de  $\text{FeV}_2\text{S}_4$  enregistrés à des températures comprises entre 130 et 20 K. À 130 K, le spectre s'élargit indiquant le début de l'ordre magnétique dans le composé, en accord avec la température de Néel  $T_N = 133 \text{ K}$  déduite des mesures de susceptibilité magnétique (Fig. V.6). Au fur et à mesure que la température décroît, l'allure des spectres change et devient plus complexe : les spectres s'élargissent en accord avec un moment magnétique moyen qui augmente, avec de forts recouvrements de raies. Nous avons réussi à ajuster ces spectres dans l'état antiferromagnétique en utilisant deux distributions de champs hyperfins associées à chacun des sites  $M_1$  et  $M_2$  identifiés précédemment dans l'état paramagnétique. Les paramètres hyperfins déduits de l'ajustement des spectres sont présentés dans le tableau V.5.

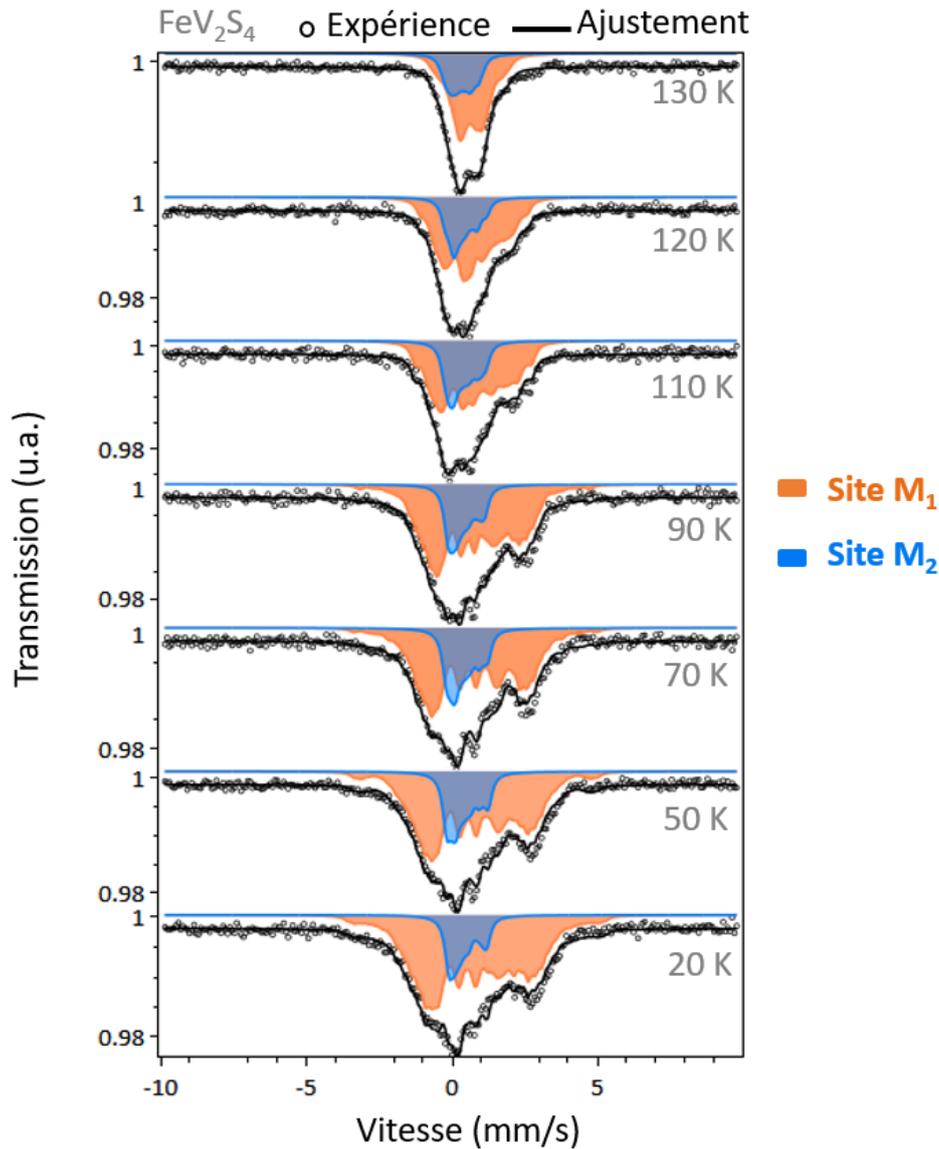


FIGURE V.9 – Spectres Mössbauer mesurés à différentes températures dans la phase antiferromagnétique du composé  $\text{FeV}_2\text{S}_4$ .

Le déplacement isomérique moyen  $\langle \delta \rangle$  de chaque distribution a été ajusté séparément, tandis qu'une même valeur ajustée du déplacement quadripolaire  $2\epsilon$  est utilisée pour les deux composantes, en accord avec des valeurs de  $\Delta E_Q$  proches pour les deux sites dans l'état paramagnétique. Ceci a été nécessaire pour limiter le nombre de paramètres libres dans le programme d'ajustement pour converger vers une solution la plus réaliste possible. On constate que la différence de valeurs de  $\langle \delta \rangle$  entre chaque site est cohérente avec les résultats obtenus dans l'état paramagnétique, de même que pour les aires relatives entre les deux composantes. La figure V.10 montre à titre d'exemple les distributions de champs hyperfins à 130 K et à 20 K pour les sites  $M_1$  et  $M_2$ .

TABEAU V.5 – Paramètres hyperfins déduits des ajustements des spectres Mössbauer de  $FeV_2S_4$  pour des températures variant de 130 à 20 K.

T (K)	Contributions	$\langle\delta\rangle$ (mm.s <sup>-1</sup> )	$\langle 2\epsilon\rangle$ (mm.s <sup>-1</sup> )	$\langle B_{hf}\rangle$ (T)	Aire %
130	Site M <sub>1</sub>	0,778	0,040	4,24	75
	Site M <sub>2</sub>	0,492	0,040	3,11	25
120	Site M <sub>1</sub>	0,785	0,235	6,48	75
	Site M <sub>2</sub>	0,508	0,235	3,11	25
110	Site M <sub>1</sub>	0,791	0,207	7,97	76
	Site M <sub>2</sub>	0,508	0,207	3,42	24
90	Site M <sub>1</sub>	0,809	0,252	10,40	77
	Site M <sub>2</sub>	0,518	0,252	3,21	23
70	Site M <sub>1</sub>	0,829	0,259	11,87	76
	Site M <sub>2</sub>	0,538	0,259	3,50	24
50	Site M <sub>1</sub>	0,837	0,278	12,30	77
	Site M <sub>2</sub>	0,543	0,278	3,65	23
20	Site M <sub>1</sub>	0,842	0,311	12,99	80
	Site M <sub>2</sub>	0,548	0,311	3,38	20

La composante M<sub>1</sub> s'étend sur des champs plus élevés par rapport à M<sub>2</sub>, et le champ hyperfin moyen est toujours plus grand pour M<sub>1</sub> que pour M<sub>2</sub>. A 20 K, la composante M<sub>2</sub> ne présente que des contributions à champ faibles en dessous de 5 T, et reste donc faiblement magnétique. La composante M<sub>1</sub> montre en revanche une distribution de champs hyperfins s'étendant vers des B<sub>hf</sub> plus élevés, jusqu'à 25 T.

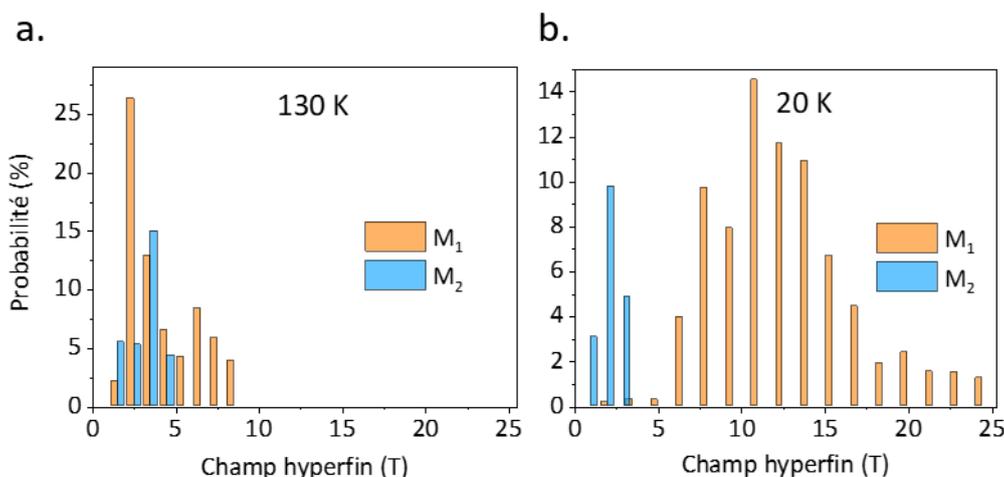


FIGURE V.10 – Distributions de champ hyperfin pour les sites M<sub>1</sub> et M<sub>2</sub> à (a) 130 K et (b) 20 K.

L'évolution thermique du champ hyperfin moyen  $\langle B_{\text{hf}} \rangle$  pour les deux sites  $M_1$  et  $M_2$  est montrée sur la figure V.11(a).  $\langle B_{\text{hf}} \rangle$  est nul pour les deux sites à haute température, dans la phase paramagnétique. En dessous de  $T_N = 133$  K, l'augmentation de  $\langle B_{\text{hf}} \rangle$  au fur et à mesure que la température baisse est beaucoup plus grande pour le site  $M_1$  que pour le site  $M_2$ , en accord avec l'allure des distributions de champs hyperfins. Pour le site  $M_1$ , les données expérimentales ont pu être ajustées par une fonction de Brillouin. A 20 K,  $\langle B_{\text{hf}} \rangle$  atteint la valeur de 13 T pour  $M_1$ , alors qu'elle reste limitée à 3,4 T pour  $M_2$ . Les champs hyperfins moyens observés pour les deux sites de Fe dans cet échantillon sont relativement faibles, et sont en accord avec les valeurs du moment magnétique moyen déterminées pour chaque site à basse température par diffraction de neutrons ( $m_1^{\text{Fe}} = 1,86 \mu_B$  et  $m_2^{\text{Fe}} = 0,17 \mu_B$ , pour  $M_1$  et  $M_2$  respectivement) [6].

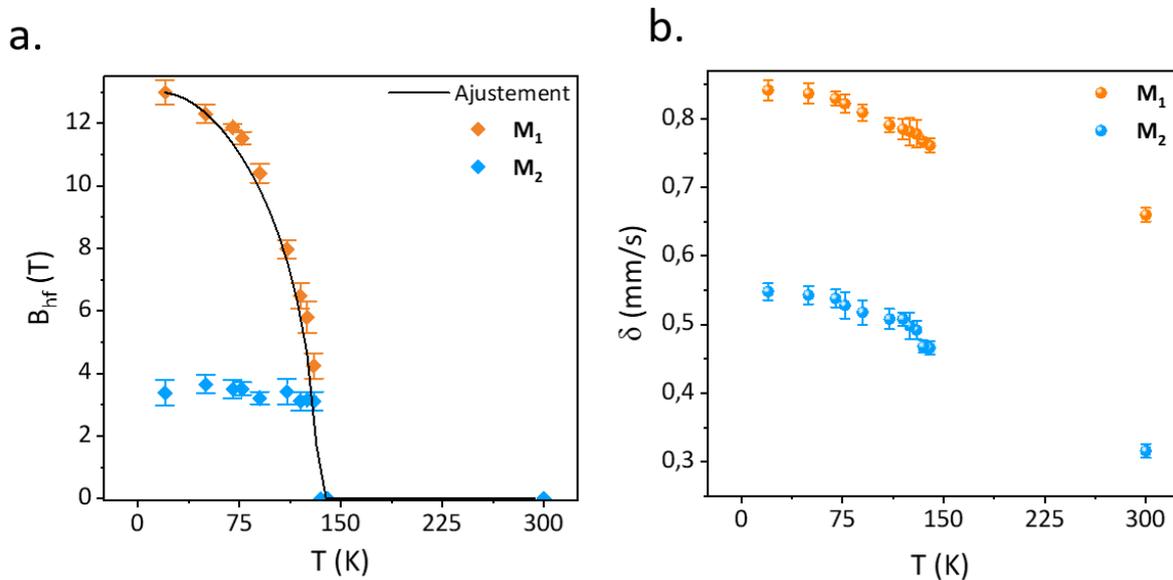


FIGURE V.11 – Evolution du champ hyperfin moyen  $\langle B_{\text{hf}} \rangle$  (a) et du déplacement isomérique moyen  $\langle \delta \rangle$  (b) pour les sites  $M_1$  et  $M_2$  en fonction de la température. La ligne solide représente l'ajustement  $\langle B_{\text{hf}} \rangle$  du site  $M_1$  par une fonction de Brillouin.

La figure V.11(b) montre l'évolution thermique du déplacement isomérique en fonction de la température pour les deux sites  $M_1$  et  $M_2$ . Le décalage entre les deux courbes est dû aux différences d'environnement chimique entre les deux sites de fer. L'ajustement par le modèle de Debye n'a pas pu être réalisé faute de temps, néanmoins on s'attend qualitativement à ce que la température de Debye  $\theta_D$  pour le site  $M_1$  soit inférieure à celle du site  $M_2$ , en raison de la présence de lacunes autour les atomes de fer dans la couche  $M_1$ .

## V.3 Etude du composé $FeVCrS_4$

### V.3.1 Propriétés structurales et microstructurales

Afin de déterminer la structure et la pureté du composé  $FeVCrS_4$ , une analyse par diffraction des rayons X a été réalisée sur la poudre. Le diffractogramme obtenu à température ambiante est présenté sur la figure V.12. Nous constatons que ce composé est biphasé, avec des pics identifiés correspondant à la phase cubique  $FeCr_2S_4$  et des pics associés à une phase monoclinique de groupe d'espace  $C2/m$ . Des analyses d'affinement Rietveld sont en cours, afin de déterminer le pourcentage de chaque phase présente dans l'échantillon.

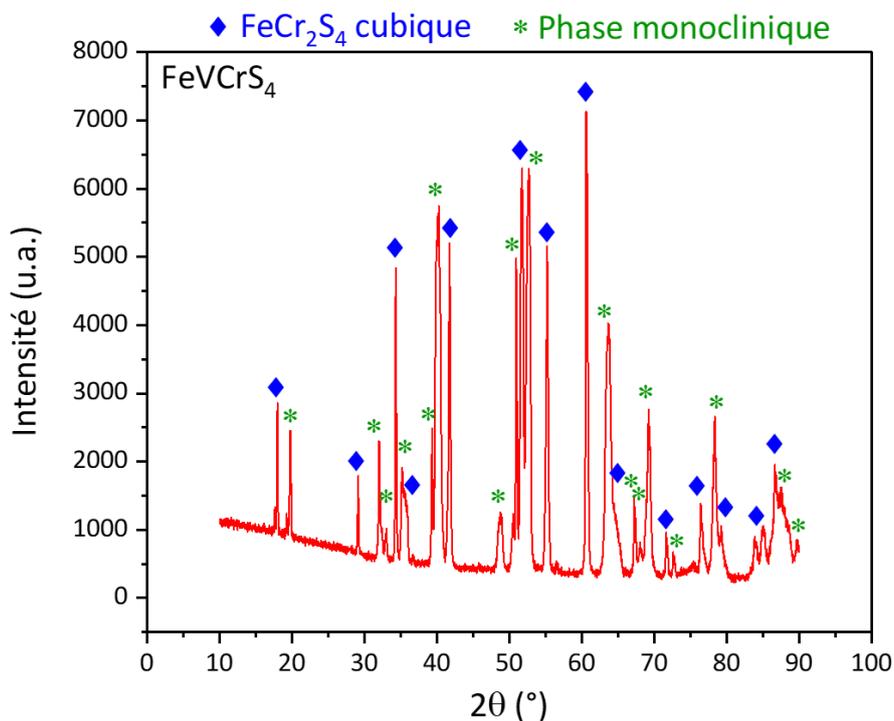


FIGURE V.12 – Diffractogramme X mesuré avec une source de  $Co-K\alpha$  à température ambiante de  $FeVCrS_4$ .

L'image de la microscopie électronique à balayage (MEB) de la poudre  $FeVCrS_4$  est présentée sur la figure V.13. Cette figure montre des particules de formes variées et de tailles micrométriques révélant une morphologie irrégulière caractéristique de la poudre. Les cristallites semblent bien cristallisées, avec des surfaces et des contours nets visibles sur plusieurs particules. L'analyse EDS correspondante sur plusieurs zones de cette image est également présentée.

Les spectres EDS obtenus révèlent la présence des éléments Fe, V, Cr et S de manière homogène à travers différentes zones, confirmant l'incorporation du Cr dans la structure cristalline. Ces résultats sont cohérents avec l'analyse DRX, confirmant la présence de tous les éléments chimiques attendus.

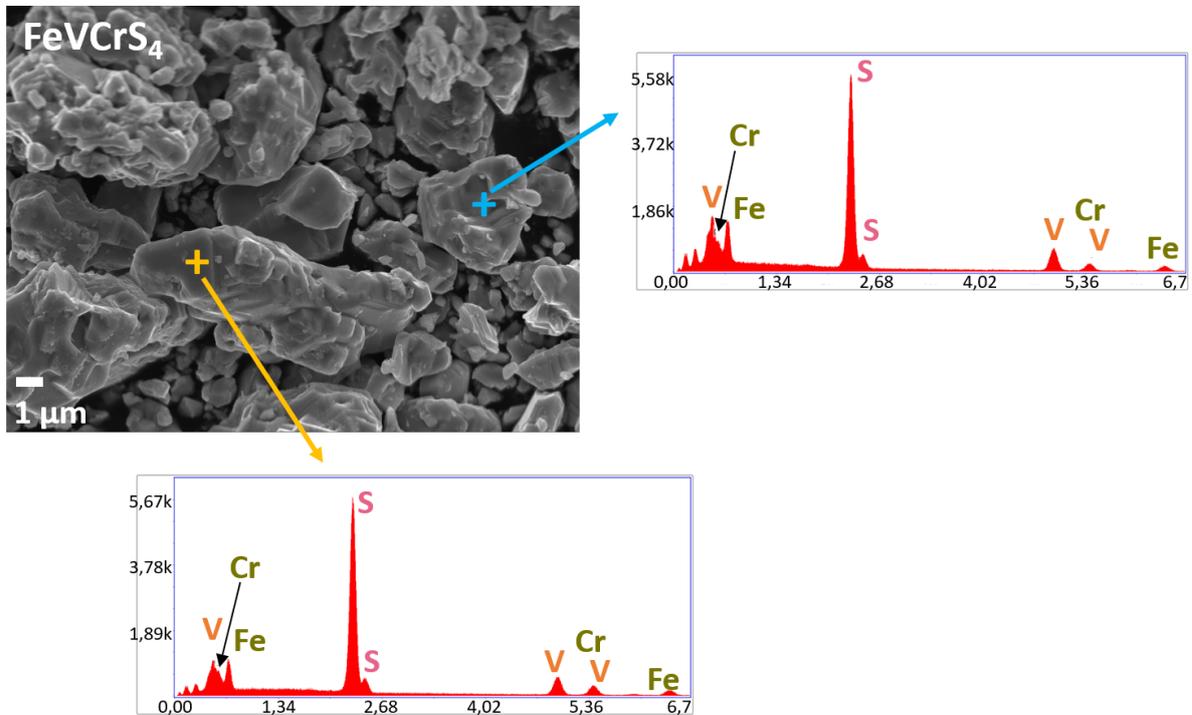


FIGURE V.13 – Image MEB et analyse EDS correspondante de la poudre  $\text{FeVCrS}_4$ .

### V.3.2 Propriétés magnétiques et caractérisation Mössbauer

La figure V.14 montre la variation de l'aimantation en fonction de la température pour le composé  $\text{FeVCrS}_4$ , mesurée en mode ZFC et FC sous un champ magnétique faible de 0,01 T. Aux alentours de la température  $T = 167\text{ K}$ , on observe une augmentation rapide de l'aimantation  $M(T)$ , suggérant une transition de phase paramagnétique vers un état magnétique ordonné, probablement de type ferrimagnétique compte tenu de la faible magnitude de l'aimantation. La température de transition  $T_C$  est déterminée par le minimum de la dérivée de l'aimantation  $dM/dT$ , comme illustré dans l'encart de la Fig. V.14. L'aimantation  $M(T)$  montre une irréversibilité marquée entre les courbes ZFC et FC, qui commencent à diverger en dessous de la température de Curie  $T_C$ . Des anomalies sont observées autour de 102 K dans la courbe ZFC et de 98 K dans la courbe FC, accompagnées d'une diminution de l'aimantation en dessous de ces températures. Ce comportement est similaire à celui observé

dans le composé  $FeCr_2S_4$ , suggérant une possible transition structurale ou un comportement magnétique complexe, comme cela a été rapporté pour  $FeCr_2S_4$  à basse température.

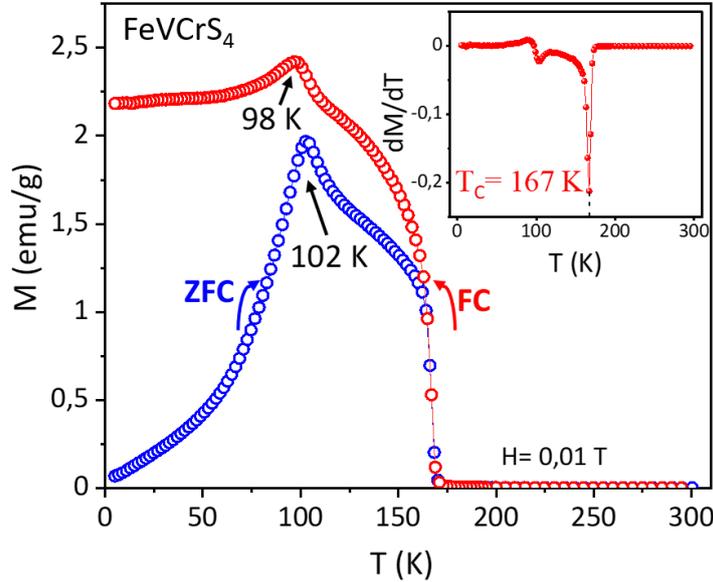


FIGURE V.14 – Courbes d'aimantation en fonction de la température en mode ZFC-FC, sous un champ magnétique de 0,01 T, pour le composé  $FeVCrS_4$ . L'encart présente la dérivée de l'aimantation ( $dM/dT$ ) en fonction de la température.

Pour mieux comprendre le comportement magnétique du composé, nous avons tracé la variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique ( $\chi^{-1}$ ) en fonction de la température sous un champ magnétique appliqué de 0,01 T, comme illustré dans la Fig. V.15. Dans la région paramagnétique ( $T \gg T_C$ ),  $\chi^{-1}(T)$  suit la loi de Curie-Weiss [10, 11] :

$$\chi^{-1} = \frac{T - \theta_P}{C} \quad (V.1)$$

où  $\theta_P$  et  $C$  représentent respectivement la température de Curie-Weiss et la constante de Curie. L'ajustement de  $\chi^{-1}(T)$  dans la région paramagnétique (PM) donne  $\theta_P = 80$  K et  $C = 1,615$  emu K mol<sup>-1</sup>.

Le moment magnétique effectif expérimental pour le composé  $FeVCrS_4$  peut être calculé selon la relation :

$$\mu_{\text{eff}}^{\text{exp}} = \sqrt{8C} \mu_B \quad (V.2)$$

On obtient une valeur expérimentale  $\mu_{\text{eff}}^{\text{exp}} = 3,59 \mu_B$ , inférieure au moment magnétique effectif expérimental de  $FeCr_2S_4$  ( $\mu_{\text{eff}}^{\text{exp}} = 7,35 \mu_B$ ) [12].

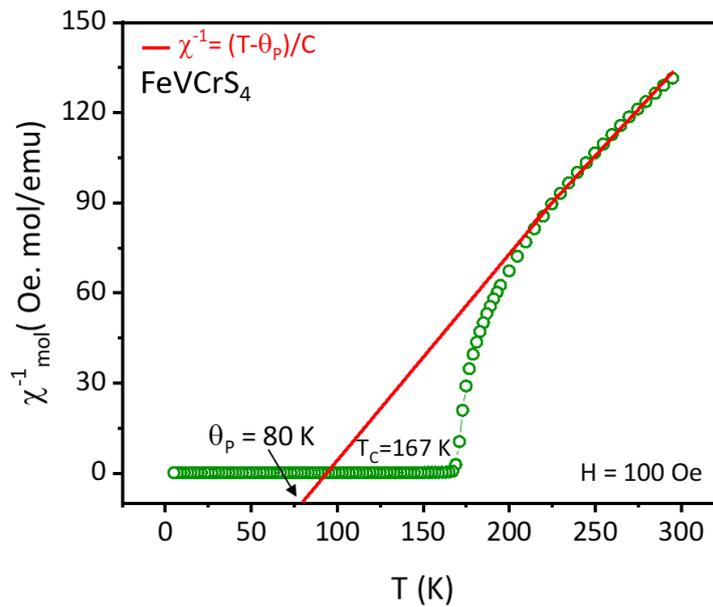


FIGURE V.15 – Variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique  $\chi^{-1}$  en fonction de la température pour le composé  $\text{FeVCrS}_4$ , avec un ajustement linéaire selon la loi de Curie-Weiss dans la phase paramagnétique.

Le cycle d'hystérésis mesuré à 5 K pour  $\text{FeVCrS}_4$  est typique d'un comportement ferrimagnétique avec une faible coercitivité et une aimantation qui peine à atteindre la saturation même aux champs magnétiques les plus élevés. Une valeur  $M_{5T} = 10,74$  emu  $\text{g}^{-1}$  est obtenue pour  $\mu_0 H = 5$  T.

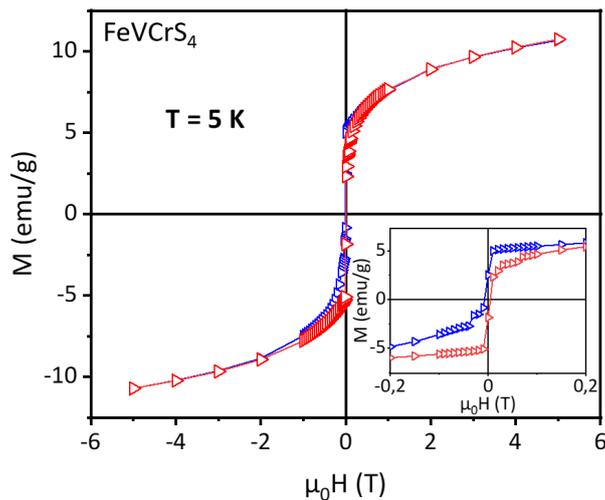


FIGURE V.16 – Cycle d'hystérésis mesuré à  $T = 5$  K pour le composé  $\text{FeVCrS}_4$ .

La figure V.17 présente le spectre Mössbauer de  $\text{FeVCrS}_4$  mesuré à 300 K. Ce spectre présente deux raies asymétriques et a été ajusté à l'aide de trois composantes paramagnétiques : deux doublets quadrupolaires, notés  $M_1$  et  $M_2$ , et une composante Lorentzienne attribuée à la phase  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  en accord avec les résultats XRD.

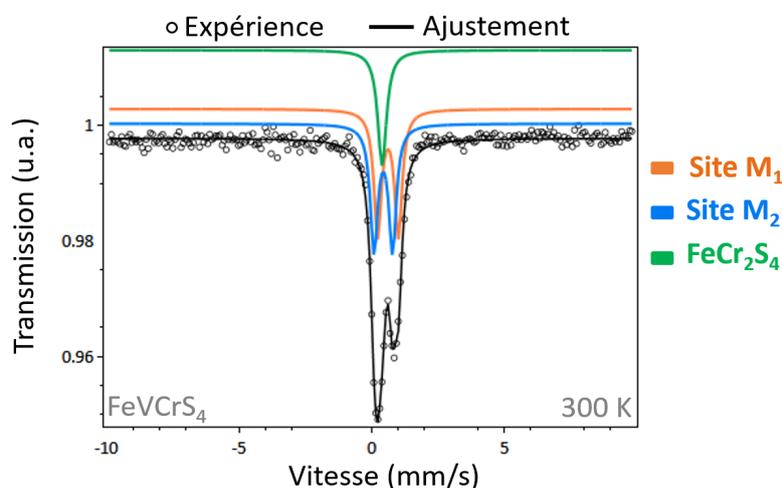


FIGURE V.17 – Spectre Mössbauer à 300 K de  $\text{FeVCrS}_4$ .

TABEAU V.6 – Paramètres déduits des ajustements des spectres Mössbauer de  $\text{FeVCrS}_4$  à 300 K.

T (K)	Contributions	$\delta$ ( $\text{mm.s}^{-1}$ )	$\Delta E_Q$ ( $\text{mm s}^{-1}$ )	$\Gamma_{1/2}$ ( $\text{mm s}^{-1}$ )	Aire %
300	Site $M_1$	0,775	0,777	0,17	40
	Site $M_2$	0,596	0,696	0,17	40
	$\text{FeCr}_2\text{S}_4$	0,552	0	0,20	20

Les paramètres hyperfins de cette Lorentzienne (Tab. V.6), dont l'aire représente 20% du spectre total correspondent en effet à la phase  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ , étudiée en détail dans le chapitre 3. Les deux doublets ont des valeurs de  $\delta$  caractéristiques d'ions  $\text{Fe}^{2+}$ , et des valeurs de  $\Delta E_Q$  indiquant une distorsion de la maille cristalline compatible avec la phase monoclinique révélée par XRD. Par analogie avec les résultats précédents sur le composé  $\text{FeV}_2\text{S}_4$ , ils sont attribués respectivement aux ions fer dans les couches déficientes (sites  $M_1$ ) et riches (sites  $M_2$ ) en métal de la structure spinelle. Les aires relatives de ces deux composantes montrent une distribution cationique équilibrée entre les deux sites de fer.

La figure V.18(a) montre les spectres Mössbauer enregistrés à des températures variant de 90 à 20 K. L'élargissement progressif des spectres lorsque la température diminue est en accord avec l'augmentation du moment magnétique moyen dans la phase ferrimagnétique. Ces spectres ont été ajustés par trois composantes : deux distributions de champs hyperfins associées respectivement aux sites  $M_1$  et  $M_2$ , et une composante magnétique attribuée à la phase  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ . La procédure d'ajustement par les deux distributions de champs hyperfins est similaire à celle utilisée dans le cas du composé  $\text{FeV}_2\text{S}_4$  et l'allure de ces distributions est montrée pour chaque température sur la figure V.18(b).

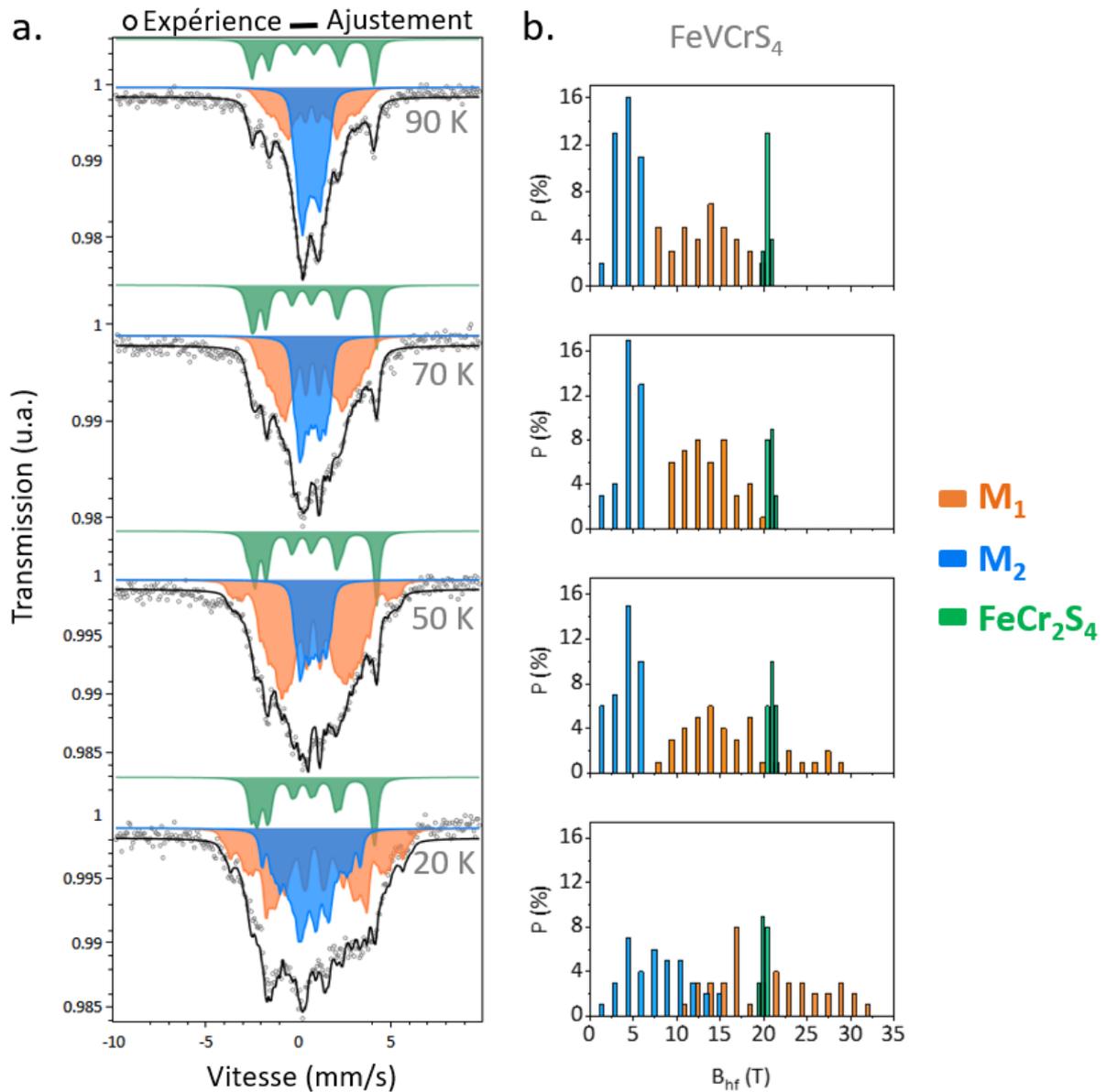


FIGURE V.18 – Spectres Mössbauer de 90 à 20 K de  $\text{FeVCrS}_4$  (a) et distributions de champs hyperfins associées (b) pour les sites  $M_1$ ,  $M_2$ , et  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ .

TABLEAU V.7 – Paramètres ajustés des spectres Mössbauer mesurés dans la phase ferrimagnétique du  $FeVCrS_4$ .

T (K)	Contributions	$\langle \delta \rangle$	$\langle 2\epsilon \rangle$	$\langle B_{hf} \rangle$	Aire
		( $mm.s^{-1}$ )	( $mm.s^{-1}$ )	(T)	%
90	Site $M_1$	0,907	0,08	12,82	38
	Site $M_2$	0,834	0,08	4,27	42
	$FeCr_2S_4$	0,716	0,48	20,53	20
70	Site $M_1$	0,949	0,07	13,87	43
	Site $M_2$	0,871	0,07	4,74	37
	$FeCr_2S_4$	0,692	0,67	20,90	20
50	Site $M_1$	1,00	0,08	15,71	40
	Site $M_2$	0,898	0,08	4,59	38
	$FeCr_2S_4$	0,706	0,68	20,83	22
20	Site $M_1$	1,08	0,13	20,71	42
	Site $M_2$	0,787	0,13	8,01	38
	$FeCr_2S_4$	0,720	0,63	20,14	20

Les paramètres hyperfins déduits de l'ajustement des spectres sont récapitulés dans le tableau V.7 et montrent des évolutions cohérentes avec la température. On constate que pour chaque température, les aires relatives de chaque composante sont bien en accord avec les résultats obtenus à 300 K (voir Tab. V.6).

En conclusion, l'étude par spectrométrie Mössbauer du  $^{57}Fe$  de l'échantillon  $FeVCrS_4$  confirme que la substitution d'une partie du V par Cr dans  $FeV_2S_4$  entraîne la coexistence d'une phase monoclinique majoritaire de type  $FeV_2S_4$  (80 %) et d'une phase minoritaire de type  $FeCr_2S_4$  (20 %) cubique. Il est vraisemblable que la phase minoritaire soit à l'origine du comportement ferrimagnétique du matériau en dessus de  $T_C = 176$  K. La présence d'une transition magnétique rend possible l'étude de l'effet magnétocalorique autour de la température de mise en ordre pour cet échantillon.

### V.3.3 Propriétés magnétocaloriques

La figure V.19 présente les isothermes obtenues pour le composé  $\text{FeVCrS}_4$ , mesurées autour de sa température de transition  $T_C$  avec un pas de  $\delta = 2\text{K}$ , sous un champ magnétique appliqué allant de 0 à 5 T. Ces courbes montrent que pour  $T < T_C$ , l'aimantation augmente rapidement jusqu'à environ 1 T, puis continue à croître progressivement sans atteindre la saturation, ce qui est cohérent avec le comportement ferrimagnétique du composé  $\text{FeVCrS}_4$ . Cette tendance est attribuée à l'alignement des spins en réponse au champ magnétique appliqué. À mesure que la température augmente, les courbes d'aimantation gardent la même tendance, mais leur amplitude diminue en raison de l'agitation thermique qui s'oppose à l'alignement des moments magnétiques. Cependant, au-delà de la température de transition, les courbes d'aimantation deviennent linéaires en raison de la transition vers un état paramagnétique.

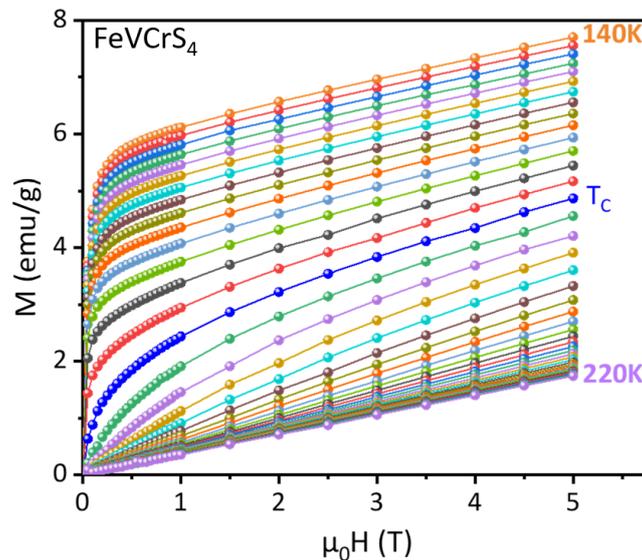


FIGURE V.19 – Variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique mesurée à différentes températures avec un pas de  $\delta = 2\text{K}$  pour le composé  $\text{FeVCrS}_4$ .

Comme décrit dans le chapitre précédent, la variation d'entropie magnétique  $\Delta S_M$  a été calculée à partir des mesures expérimentales d'isothermes d'aimantation. La figure V.20 présente l'évolution de  $-\Delta S_M(T)$  en fonction de la température, sous différents champs magnétiques appliqués pour le composé  $\text{FeVCrS}_4$ . L'effet magnétocalorique dans cet échantillon est mis en évidence par la présence sur les courbes de  $-\Delta S_M(T)$  d'un pic autour de  $T_C$ , dont le maximum croît avec l'intensité du champ appliqué. Une valeur maximum  $|\Delta S_M^{\text{max}}| = 1,05\text{ J kg}^{-1}\text{ K}^{-1}$  est ainsi obtenue pour  $\mu_0 H = 5\text{ T}$ , valeur environ 2,6 fois plus petite que celle obtenue pour le composé  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ .

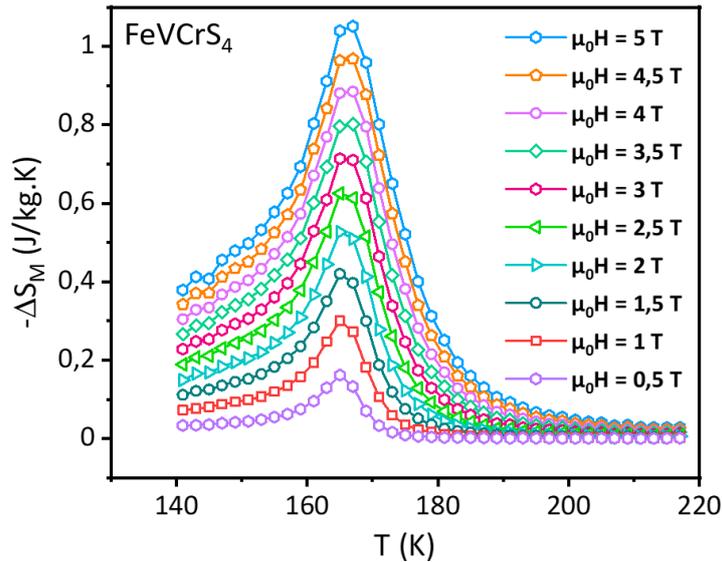


FIGURE V.20 – Variation de l'entropie magnétique ( $\Delta S_M$ ) autour de la température de transition de  $FeVCrS_4$ , sous différents champs magnétiques appliqués.

A partir des données expérimentales des isothermes, les courbes d'Arrott ( $\mu_0 H/M - M^2$ ) ont été tracées pour le composé  $FeVCrS_4$ , comme illustré sur la Fig. V.21. En accord avec la théorie de Landau (Eq. IV.1), ces courbes ont été ajustées par la relation  $\mu_0 H/M = A(T) + B(T)M^2$ , et les valeurs des coefficients  $B(T)$  déduits de l'ajustement sont représentées dans l'encart de la figure V.21. La valeur positive du coefficient  $B$  à  $T_C$  indique que la transition magnétique est du 2<sup>nd</sup> ordre pour le composé  $FeVCrS_4$  selon le critère de Banerjee *et al.* [13].

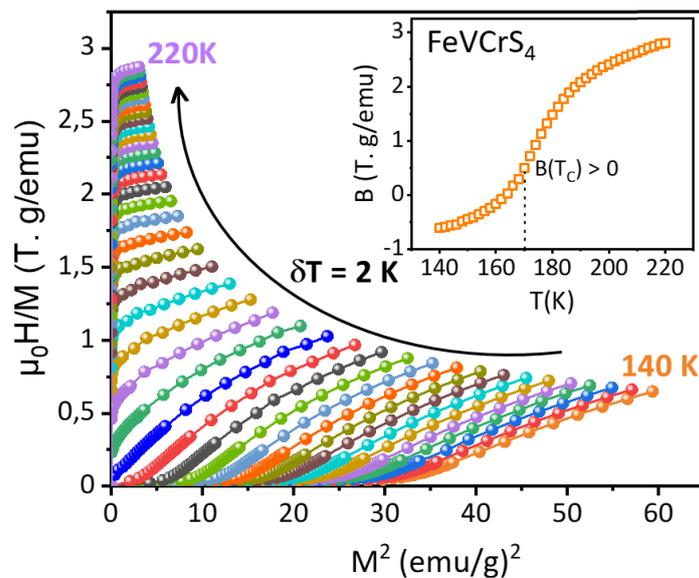


FIGURE V.21 – Courbe d'Arrott  $\mu_0 H/M$  en fonction de  $M^2$ . L'encart représente le coefficient de Landau  $B(T)$ , obtenu à partir du fit linéaire à haute champ magnétique.

De même, la transition ferrimagnétique du 2<sup>nd</sup> ordre est confirmée par la superposition des courbes universelles de variation d'entropie normalisée selon la méthode Franco *et al.* [14, 15], calculées avec un paramètre  $h = 0,5$  (Cf Chap. 4) (Fig. V.22).

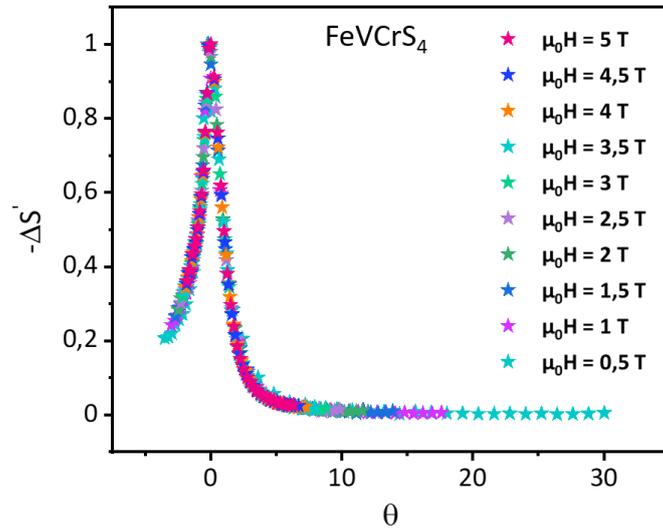


FIGURE V.22 – Courbes universelles de variations d'entropie normalisée en fonction la température normalisée  $\theta$  pour différents champs magnétiques appliqués pour le composé  $\text{FeVCrS}_4$ .

Enfin, nous vérifions une variation linéaire de  $\Delta S_M^{\max}$  en fonction de  $(H/T_C)^{2/3}$ , en accord avec la théorie de champ moyen dans le cas d'une transition du 2<sup>nd</sup> ordre (Fig. V.23).

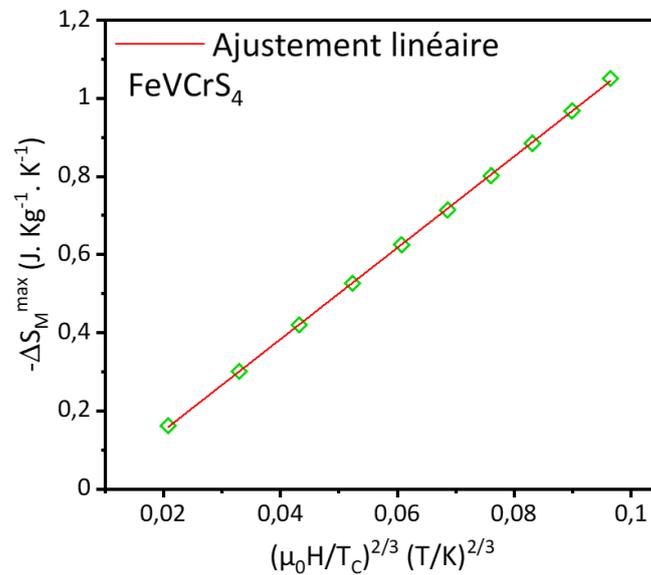


FIGURE V.23 – Dépendance entre  $\Delta S_M^{\max}$  et  $(\mu_0 H/T_C)^{2/3}$  pour le composé  $\text{FeVCrS}_4$  autour de la température de transition. La ligne droite représente l'ajustement linéaire des données.

La variation de la capacité calorifique  $\Delta C_p$  déduite des mesures magnétocaloriques en fonction de la température suit un comportement classique, avec un changement de signe à la transition magnétique et une amplitude des courbes qui augmente avec l'intensité du champ magnétique appliqué (Fig. V.24).

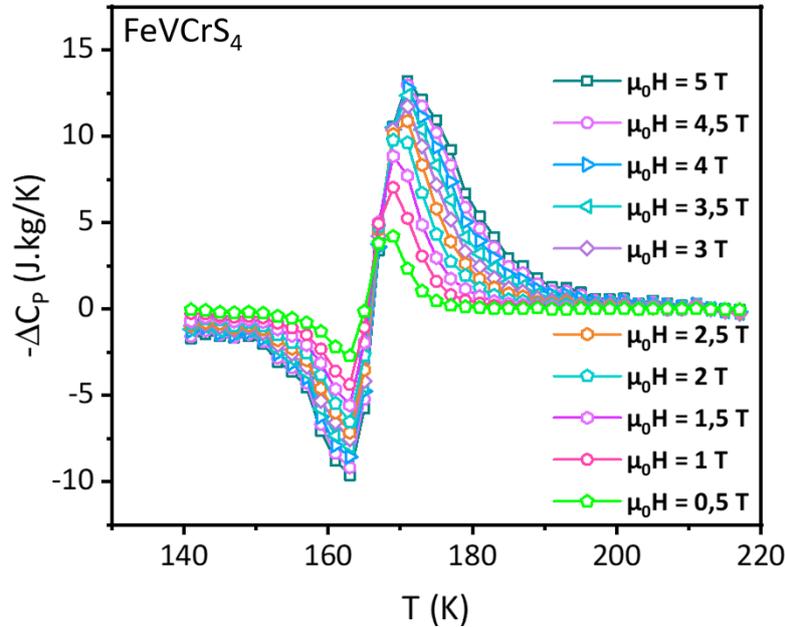


FIGURE V.24 – Variation du changement de chaleur spécifique  $\Delta C_p$  en fonction de la température pour différents champs magnétiques appliqués de  $\text{FeVCrS}_4$ .

Comme expliqué dans le chapitre précédent, le pouvoir de refroidissement relatif RCP, paramètre essentiel pour évaluer les propriétés magnétocaloriques d'un matériau, est calculé en multipliant le maximum de la variation d'entropie magnétique  $|\Delta S_M^{\max}|$  par la largeur à mi-hauteur  $\delta T_{\text{FWHM}}$  au voisinage de la température de Curie. Les valeurs de RCP calculées à partir des données de la figure V.25(a) pour différents champs appliqués sont montrées sur la figure V.25(b), et montrent une augmentation linéaire avec  $\mu_0 H$ . Les valeurs de RCP varient de 1,45 J/kg à 24,51 J/kg lorsque le champ magnétique augmente de 0,5 à 5 T. Cette dernière valeur peut être comparée à celles obtenues pour d'autres composés spinelles et reportées dans le tableau V.8.

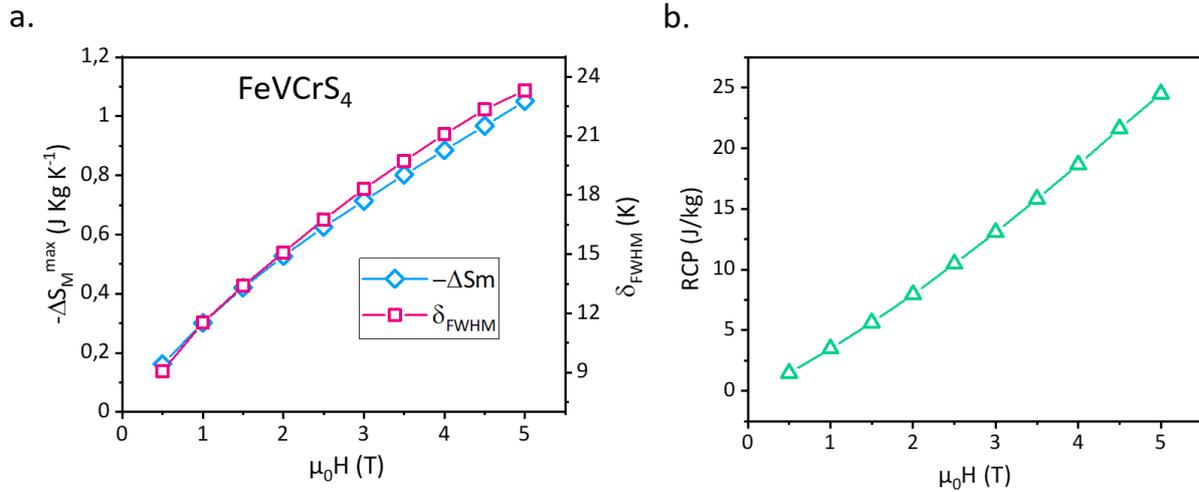


FIGURE V.25 – Dépendance en champ magnétique du maximum de la variation d'entropie magnétique  $-\Delta S_M^{\max}$  et de la largeur à mi-hauteur ( $\delta_{\text{FWHM}}$ ) de la courbe de variation d'entropie magnétique (a) et du pouvoir de refroidissement relatif RCP (b) pour  $\text{FeVCrS}_4$ .

TABLEAU V.8 – Propriétés magnétocaloriques de  $\text{FeVCrS}_4$  comparées à celles de composés spinelles précédemment rapportés sous une variation de champ magnétique  $\Delta H$ .

Composés	$T_C$ (K)	$\Delta H$ (T)	$ \Delta S_M^{\max} $ (J. kg <sup>-1</sup> . K <sup>-1</sup> )	RCP (J/ kg)	Références
$\text{Fe(VCr)S}_4$	167	5	1,05	24,51	Ce travail
$\text{FeCr}_2\text{S}_4$	176	5	2,78	128,09	Ce travail - Chap 4
$\text{Fe}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$	330	5	2,11	92,50	Ce travail - Chap 4
$\text{CoCr}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_4$	165	5	1,00	9,90	[16]
$\text{CoCr}_2\text{O}_4$	96	5	0,76	10,79	[16]
$\text{NiCr}_2\text{O}_4$	68	9	1,5	37,50	[17]
$\text{FeCr}_2\text{O}_4$	101	9	2,35	65,80	[17]

## V.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés structurales et magnétiques du spinelle  $\text{FeV}_2\text{S}_4$ , et évalué l'effet de la substitution de 50% de V par Cr sur ces propriétés. L'échantillon  $\text{FeV}_2\text{S}_4$  cristallise dans une structure monoclinique de groupe d'espace  $C2/m$ , avec des grains de taille micrométrique et une distribution homogène et stoechiométrique des éléments Fe, V et S à la surface des cristallites. Son comportement antiferromagnétique est confirmé avec une température de Néel  $T_N = 133$  K. L'étude Mössbauer révèle une distribution cationique des ions  $\text{Fe}^{2+}$  sur les deux sites intercalés entre des couches compactes hexagonales de soufre, avec 78% de  $\text{Fe}^{2+}$  dans les couches déficientes en métal (sites  $M_1$ ), et 22% de  $\text{Fe}^{2+}$  dans les couches riches en métal (sites  $M_2$ ). La différence des valeurs de champ hyperfin moyen entre les deux sites de fer à basse température est cohérente avec les valeurs des moments magnétiques des ions fer sur chaque site rapportées dans la littérature.

L'échantillon  $\text{FeVCrS}_4$  présente quant à lui une phase monoclinique majoritaire, avec une phase cubique de type  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  minoritaire. L'analyse Mössbauer confirme qu'environ 20% des ions fer appartiennent à cette phase cubique. Dans la phase monoclinique, les ions  $\text{Fe}^{2+}$  apparaissent répartis de manière équilibrée entre les deux sites  $M_1$  et  $M_2$ . La phase cubique minoritaire  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  semble responsable du ferrimagnétisme observé dans l'échantillon, avec une température de mise en ordre  $T_C = 167$  K. L'étude de l'effet magnéto-calorique a été réalisée autour de la température de transition magnétique, avec des valeurs obtenues sous un champ magnétique de 5 T de  $\Delta S_M = 1,05 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  et de  $\text{RCP} = 24,51 \text{ J kg}^{-1}$ . Globalement, l'échantillon  $\text{FeVCrS}_4$  principalement en phase monoclinique, présente des propriétés magnéto-caloriques moins performantes que celles du composé  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  cubique.

## Références

- [1] Y OKA, K KOSUGE et S KACHI : Magnetic properties of  $(\text{Fe}_x\text{V}_{1-x})\text{V}_2\text{S}_4$  and  $(\text{Fe}_x\text{V}_{1-x})\text{V}_4\text{S}_8$ . *Materials Research Bulletin*, 12(11):1117–1122, 1977. [120](#), [125](#)
- [2] Anthony V POWELL, Douglas C COLGAN et Paz VAQUEIRO : Cation partitioning in ternary vanadium sulfides  $\text{AV}_2\text{S}_4$  (A= Ti, Cr, Fe, Ni). *Journal of Materials Chemistry*, 9(2):485–492, 1999. [120](#)
- [3] Markus KRENGEL, Philipp ADELHELM, Franziska KLEIN et Wolfgang BENSCH :  $\text{FeV}_2\text{S}_4$  as a high capacity electrode material for sodium-ion batteries. *Chemical communications*, 51(70):13500–13503, 2015. [120](#)
- [4] BL MORRIS, RH PLOVNICK et A WOLD : Magnetic susceptibility of some transition metal chalcogenides having the  $\text{Cr}_3\text{S}_4$  structure. *Solid State Communications*, 7(2):291–293, 1969.
- [5] Anthony V POWELL *et al.* : Structural distortions and the insulator to metal transition in  $\text{NiCr}_{2-x}\text{V}_x\text{S}_4$ . *Chemical Communications*, (8):753–754, 1999. [120](#)
- [6] Anthony V POWELL, Clemens RITTER et Paz VAQUEIRO : A powder neutron diffraction study of the magnetic structure of  $\text{FeV}_2\text{S}_4$ . *Journal of Solid State Chemistry*, 144(2):372–378, 1999. [120](#), [125](#), [126](#), [130](#)
- [7] Shigetoshi MURANAKA et Toshio TAKADA : Magnetic susceptibility and torque measurements of  $\text{FeV}_2\text{S}_4$ ,  $\text{FeV}_2\text{Se}_4$  and  $\text{FeTi}_2\text{Se}_4$ . *Journal of Solid State Chemistry*, 14(3):291–298, 1975. [125](#)
- [8] I KAWADA et H WADA : Neutron TOF diffraction studies of  $\text{FeV}_2\text{S}_4$  and  $\text{Fe}_2\text{VS}_4$ . *Physica B+ C*, 105(1-3):223–229, 1981. [126](#)
- [9] JM NEWSAM, Y ENDOH et I KAWADA : Measurement of the cation partitionings in  $\text{Fe}_x\text{V}_{3-x}\text{S}_4$  ( $x= 1.0$  and  $2.0$ ) by powder neutron diffraction. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 48(7):607–612, 1987. [126](#)
- [10] Usman KHAN, Adeela NAIRAN, Xusheng WANG, Karim KHAN, Ayesha Khan TAREEN, Dang WU et Junkuo GAO : Low-temperature griffiths phase in chemically synthesized  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  spinel oxide. *Journal of Alloys and Compounds*, 957:170428, 2023. [133](#)

- [11] Sam MUGIRANEZA et Alannah M HALLAS : Tutorial : a beginner's guide to interpreting magnetic susceptibility data with the Curie-Weiss law. *Communications Physics*, 5(1): 95, 2022. [133](#)
- [12] Norbert BÜTTGEN, Joachim HEMBERGER, Veronika FRITSCH, Alexander KRIMMEL, M MÜCKSCH, HA Krug von NIDDA, Peter LUNKENHEIMER, Robert FICHTL, Vladimir TSURKAN et Alois LOIDL : Orbital physics in sulfur spinels : ordered, liquid and glassy ground states. *New Journal of Physics*, 6(1):191, 2004. [133](#)
- [13] BK BANERJEE : On a generalised approach to first and second order magnetic transitions. *Physics letters*, 12(1):16–17, 1964. [139](#)
- [14] V FRANCO et A CONDE : Scaling laws for the magnetocaloric effect in second order phase transitions : From physics to applications for the characterization of materials. *international journal of refrigeration*, 33(3):465–473, 2010. [140](#)
- [15] V FRANCO, A CONDE, JM ROMERO-ENRIQUE et JS BLÁZQUEZ : A universal curve for the magnetocaloric effect : an analysis based on scaling relations. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 20(28):285207, 2008. [140](#)
- [16] Semiramis GULKESEN, Kutluhan Utku TUMEN, Mustafa AKYOL et Ahmet EKICIBIL : Room-temperature magnetocaloric effect in Fe-substituted  $CoCr_2O_4$  spinels. *Applied Physics A*, 127(3):211, 2021. [142](#)
- [17] Anzar ALI et Yogesh SINGH : A magnetocaloric study on the series of 3d-metal chromites  $ACr_2O_4$  where A= Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 499:166253, 2020. [142](#)



# Conclusion et perspectives

Cette thèse a été réalisée dans le cadre du projet SPINTEP financé par le LABEX EMC3 (*"Energy Materials and Clean Combustion Center"*), associant les laboratoires CRISMAT et GPM, et portant sur l'étude de matériaux à structure spinelle, en se focalisant plus particulièrement sur les interactions entre spins, magnétisme et propriétés thermoélectriques. Parmi ces matériaux figurent des sulfures de fer et de chrome basés sur le thiospinelle  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ , un semi-conducteur aux propriétés ferrimagnétiques. Les objectifs de la thèse sont d'étudier l'impact du dopage par substitution des cations Fe par Cu et Cr par V sur les propriétés structurales et magnétiques des familles  $(\text{Fe,Cu})\text{Cr}_2\text{S}_4$  et  $\text{Fe}(\text{Cr,V})_2\text{S}_4$ . En particulier, l'environnement chimique et magnétique des sites de fer a été sondé par spectrométrie Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$  et les propriétés magnétocaloriques de ces matériaux ont été évaluées.

L'analyse structurale des composés  $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  ( $x = 0$  et  $x = 0,5$ ) synthétisés au laboratoire CRISMAT confirme une structure spinelle cubique pour les deux échantillons, avec une réduction du volume de la maille cristalline dans le cas de la substitution de Fe par Cu. Les mesures magnétiques montrent un comportement ferrimagnétique pour les deux composés, avec une augmentation significative de la température de Curie de 176 K pour  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  à 330 K pour  $\text{Fe}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ , et une valeur plus élevée de l'aimantation à 5 K. Une anomalie d'aimantation à basse température, associée à une phase hélicoïdale, est observée uniquement dans  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ . La spectrométrie Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$  confirme le comportement ferrimagnétique, avec une prédominance de  $\text{Fe}^{2+}$  sur les sites tétraédriques, deux environnements distincts liés aux voisins Cr, et une légère présence de  $\text{Fe}^{3+}$  sur les sites octaédriques due à un écart stœchiométrique. Un effet quadripolaire induit lors de la mise en ordre magnétique par le couplage spin-orbite est bien observé à basse température, et une diminution du champ hyperfin moyen des ions  $\text{Fe}^{2+}$  atteste de la transition vers une phase magnétique hélicoïdale en dessous de 80 K. Pour le composé  $\text{Fe}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ , l'analyse Mössbauer révèle une valence mixte dans le composé, avec environ 75 % d'ions  $\text{Fe}^{3+}$ , 17 % d'ions  $\text{Fe}^{2+}$

sur les sites-A tétraédriques. Environ 8% des ions fer se répartissent sur deux sites minoritaires qui restent paramagnétiques sur toute la gamme de température. La présence d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  majoritaires et de champ hyperfin plus élevé par rapport aux ions  $\text{Fe}^{2+}$  permet d'expliquer l'augmentation du moment magnétique moyen de ce composé par rapport à  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ . Les températures de Debye ont été évaluées à partir des variations thermiques du déplacement isomérique et montrent une valeur plus élevée pour les ions  $\text{Fe}^{2+}$  ( $\theta_D = 662$  K) que pour les ions  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\theta_D = 380$  K), révélant ainsi des caractéristiques vibrationnelles distinctes et des environnements atomiques spécifiques pour chaque type de site de fer.

Les propriétés magnétocaloriques des composés  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  et  $\text{Fe}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$  ont été étudiées au voisinage de leur température d'ordre magnétique, où la variation d'entropie magnétique  $\Delta S_M$  atteint un maximum, qui augmente avec l'intensité du champ magnétique appliqué. Les valeurs de  $\Delta S_M$  obtenues sous 5 T sont de 2,78 et 2,11  $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$  pour  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  et  $\text{Fe}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ , respectivement. L'analyse des courbes d'Arrott et des courbes universelles confirme une transition de second ordre. Le pouvoir de refroidissement relatif (RCP) montre une dépendance linéaire avec le champ magnétique, avec des valeurs atteignant environ 128 et 92  $\text{J.kg}^{-1}$  sous 5 T pour  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  et  $\text{Fe}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ , respectivement. Le composé  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  présente donc les meilleures propriétés magnétocaloriques, mais sa faible température de Curie ( $T_C = 176$  K) limite les applications au domaine des basses températures. Même si la substitution d'une partie de Fe par le Cu entraîne une baisse des valeurs de  $\Delta S_M$  et de RCP, ces valeurs restent supérieures à celles reportées pour d'autres spinelles, et le décalage de  $T_C$  au-dessus de l'ambiante rend le composé  $\text{Fe}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$  intéressant pour des applications à température ambiante.

Enfin, la dernière partie de la thèse a été consacrée à l'étude des spinelles  $\text{Fe}(\text{V}_{2-x}\text{Cr}_x)\text{S}_4$  ( $x = 0$  et  $x = 1$ ), cristallisant dans une structure monoclinique de type NiAs. Pour le composé pur en vanadium ( $x = 0$ ), une structure monoclinique monophasée est mise en évidence par l'affinement Rietveld du diagramme de diffraction XRD. Les grains sont de taille micrométrique avec une distribution homogène des éléments Fe, V et S à la surface des cristallites. Le comportement antiferromagnétique est confirmé par la mesure de la susceptibilité magnétique et les analyses Mössbauer, avec une température de Néel  $T_N = 133$  K. Une répartition du fer sur deux sites intercalés entre des couches compactes hexagonales de soufre est mise en évidence, avec 78% de  $\text{Fe}^{2+}$  dans les couches déficientes en métal (sites  $M_1$ ), et 22% de  $\text{Fe}^{2+}$  dans les couches riches en métal (sites  $M_2$ ). Le champ hyperfin moyen du  $\text{Fe}^{2+}$  sur le

site  $M_1$  est plus élevé que celui sur le site  $M_2$ , en accord avec les valeurs correspondantes des moments magnétiques reportés dans la littérature. L'échantillon  $\text{FeVCrS}_4$  ( $x=1$ ) montre la coexistence d'une phase monoclinique majoritaire, et d'une phase cubique minoritaire de type  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ . L'analyse Mössbauer indique qu'environ 20% des ions fer appartiennent à cette phase cubique. Dans la phase monoclinique, les ions  $\text{Fe}^{2+}$  sont répartis de manière équilibrée entre les deux sites  $M_1$  et  $M_2$ . L'échantillon présente des propriétés ferrimagnétiques similaires à la phase  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  cubique, avec une température de Curie  $T_C = 167$  K. Les propriétés magnétocaloriques ont été mesurées autour de cette température de transition magnétique, et des valeurs  $\Delta S_M = 1,05 \text{ J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$  et  $\text{RCP} = 24,51 \text{ J kg}^{-1}$  ont été obtenues sous un champ magnétique de 5 T. Ces valeurs sont inférieures à celles obtenues pour l'échantillon cubique  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ , qui présente ainsi les meilleures propriétés magnétocaloriques parmi les thiospinelles étudiées dans cette thèse.

Dans la continuité de ce travail, une comparaison approfondie des résultats obtenus avec les mesures thermoélectriques réalisées sur ces composés est prévue, afin de mieux comprendre les interactions entre leurs propriétés magnétiques et thermoélectriques. L'étude sur le thiospinelle  $\text{FeVCrS}_4$  doit être approfondie, notamment l'affinement Rietveld de la structure cristallographique. Une étude complémentaire pourrait porter sur de nouvelles compositions de spinelles à structure monoclinique, une variante structurale des spinelles encore peu documentée dans la littérature. L'étude de ces compositions pourrait révéler de nouveaux comportements magnétiques, magnétocaloriques et thermoélectriques, enrichissant ainsi notre compréhension des propriétés physiques des spinelles et pouvant ouvrir de nouvelles perspectives pour des applications dans les technologies de conversion d'énergie.





## Résumé

---

Ce travail de thèse porte sur l'étude de matériaux spinelles à base de sulfures de fer et de chrome, de type  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ . L'objectif principal est d'étudier les effets de substitutions cationiques de Fe par Cu et de Cr par V, sur les propriétés structurales et magnétiques dans ces composés. La spectrométrie Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$  a notamment été utilisée comme sonde locale de l'environnement chimique et magnétique du fer. Pour le spinelle cubique  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  ferrimagnétique, le fer occupe principalement les sites tétraédriques sous la forme d'ions  $\text{Fe}^{2+}$ . Un effet quadripolaire induit par le couplage spin-orbite a été observé en dessous de la température de Curie de 176 K, accompagné d'une diminution du champ hyperfin moyen en dessous de 80 K, signature d'une transition vers une phase magnétique hélicoïdale. Le composé  $\text{Fe}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$  présente une valence mixte du fer sur les sites tétraédriques et un moment magnétique plus élevé lié à la présence d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  majoritaires par rapport aux ions  $\text{Fe}^{2+}$ . La température de transition magnétique au-dessus de l'ambiante ( $T_C = 330$  K) rend le matériau intéressant pour des applications magnétocaloriques, même si les valeurs de la variation maximale d'entropie magnétique et du pouvoir de refroidissement relatif sous 5 T sont inférieures à celles de  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ . Le comportement antiferromagnétique du spinelle  $\text{FeV}_2\text{S}_4$  de structure monoclinique est confirmé avec une température de Néel de 133 K. Une distribution cationique des ions  $\text{Fe}^{2+}$  a été quantifiée sur les deux sites intercalés entre des couches compactes hexagonales de soufre, avec un champ hyperfin moyen plus élevé dans les couches déficientes en métal. L'échantillon  $\text{FeVCrS}_4$  présente une structure principalement monoclinique avec une phase cubique minoritaire de type  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ . L'analyse Mössbauer montre qu'environ 20 % des ions fer appartiennent à cette phase cubique, responsable du ferrimagnétisme observé. Les propriétés magnétocaloriques inférieures à celles de  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  monophasé confirme que ce dernier demeure le composé le plus prometteur pour les applications magnétocaloriques.

**Mots clés :** Thiospinelle, magnétisme, spectrométrie Mössbauer, magnétocaloriques

## Abstract

---

This thesis focuses on the study of spinel materials based on iron and chromium sulfides, such as  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ . The main objective is to investigate the effects of cationic substitutions of Fe by Cu and Cr by V on the structural and magnetic properties.  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectroscopy was used as a local probe of the chemical and magnetic environment of iron. For the cubic spinel  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ , which is ferrimagnetic, iron is primarily located on tetrahedral sites in the form of  $\text{Fe}^{2+}$  ions. A quadrupole effect induced by spin-orbit coupling was observed at temperatures below the Curie temperature of 176 K, accompanied by a decrease in the mean hyperfine field below 80 K, indicating a transition to a helical magnetic state. The compound  $\text{Fe}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$  exhibits a mixed valence of iron on tetrahedral sites, with a higher magnetic moment due to the presence of  $\text{Fe}^{3+}$  ions in addition to  $\text{Fe}^{2+}$  ions. Its transition temperature above room temperature ( $T_C = 330$  K) makes it a promising candidate for magnetocaloric applications, although its maximum magnetic entropy variation and relative cooling power value under 5 T are lower than those of  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ . The antiferromagnetic behavior of the monoclinic spinel  $\text{FeV}_2\text{S}_4$  is confirmed with a Néel temperature of 133 K. In this material, a cationic distribution of  $\text{Fe}^{2+}$  ions was quantified on the two sites interstitial between hexagonal compact sulfur layers, with a higher mean hyperfine field observed in the metal-deficient layers. The sample  $\text{FeVCrS}_4$  predominantly exhibits a monoclinic structure with a minor cubic phase similar to  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ . Mössbauer analysis indicates that approximately 20 % of iron ions belong to this cubic phase, which is responsible for the observed ferrimagnetic behavior. The magnetocaloric properties of  $\text{FeVCrS}_4$  are inferior to those of the compound single-phase  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ , confirming that the latter remains the most promising compound for magnetocaloric applications.

**Keywords :** Thiospinel, magnetism, Mössbauer spectrometry, magnetocalorics