N° d'ordre



THESE

Présentée à

L'Université Louis Pasteur de Strasbourg

pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg

Spécialité Chimie Inorganique

Par

Khalid HALICH

Contribution à la synthèse et à l'étude des propriétés magnétiques de phases intermétalliques RTX et RT_2X_2 (R = Ca, La et lanthanoïdes, T = métaux de transition, X = métalloïdes) de symétrie quadratique.

Soutenue le 14 mai 2004 devant la commission d'examen

Présidente	Mme. S. BEGIN	Professeur, IPCMS, Strasbourg
Directeur de thèse	M. R. WELTER	Professeur, Université Louis Pasteur, Strasbourg
Rapporteur	M. B. CHEVALIER	Directeur de Recherches au C.N.R.S, Bordeaux I
Rapporteur	M. A. FREUND	Directeur de Recherches à l'ESRF, Grenoble
Examinateur	M. B. OULADDIAF	Physicien et responsable D1B, ILL, Grenoble

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au laboratoire de Densité Electronique et Composés METallique (DECMET), UMR 7513 de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg, sous la direction de Monsieur le professeur Richard Welter.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur Richard Welter, Professeur de Chimie Inorganique à l'université Louis Pasteur de Strasbourg pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et pour encadrer cette thèse durant trois années. Je tiens à lui adresser un grand merci. Ses compétences scientifiques, l'attention dont il a fait preuve à mon égard, son ouverture d'esprit ont été pour moi une des sources de mon engouement pour la recherche. Ses qualités humaines sont hors du commun et je me dois de lui témoigner toute ma reconnaissance et tout mon respect pour ce qu'il a fait pour moi. Je suis extrêmement fier d'avoir pu travailler avec lui.

Je suis très sensible à l'honneur que m'ont fait Messieurs Bernard Chevalier, Directeur de Recherche au Laboratoire de Chimie du Solide de l'Institut de Chimie de la matière condensée de Bordeaux I et Andreas K. Freund, Directeur de Recherche à European Synchroyton Radiation Facility (ESRF) de Grenoble en acceptant de rapporter ce mémoire de thèse.

Je suis également heureux de remercier Madame Sylvie Begin, Professeur à l'Institut de Physique et Chimie des matériaux de Strasbourg (IPCMS) et Monsieur Bachir Ouladdiaf, physicien à l'Institut Laue Langevin de Grenoble pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse et avoir donné un regard critique sur ce travail.

Les expériences de diffraction neutroniques ont été réalisées à l'Institut Laue Langevin de Grenoble (ILL). Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Bernard Malaman pour son aide lors de certaines mesures par diffraction des neutrons ainsi qu'à Monsieur Bachir Ouladdiaf, responsable scientifique de l'appareillage multicompteur D1B pour l'aide efficace durant toutes nos expériences de diffraction neutronique et pour ces conseils judicieux lors de la rédaction des proposals.

Certains résultats présentés dans ce travail sont le fruit de collaborations. C'est pourquoi Je tiens à adresser mes remerciements les plus sincères à Monsieur Alexandre Morozkin, Chimiste du Solide à l'université de Moscou, en Russie.

Je tiens également à adresser mes remerciements les plus vifs à ceux qui constituent l'équipe du laboratoire (DECMET) pour leur bonne humeur, leur aide, leur soutien et l'ambiance qu'ils y ont fait régner.

Pour finir, je remercie chaleureusement mes parents, mes frères et sœurs et tous mes amis pour leur soutien sans faille.

	Sommaire	
Intro	oduction	
Prései	ntation du mémoire	
Référe	ences bibliographiques	(
<u>Chap</u>	<u>oitre 1</u>	
Méth	odes expérimentales et traitement des données	
1.1	Synthèse	
1.2	Méthodes d'études	
1.2.1	Analyse à la microsonde électronique	
1.2.2	Diffraction des rayons X par une poudre	
1.2.3	Diffraction des rayons X par un monocristal	1
1.2.4	Diffraction des neutrons par une poudre	1
	a) Diffraction nucléaire	1
	b) Diffraction magnétique	1
1.2.5	Mesures magnétiques macroscopiques	1
	a) SQUID (Superconducting Quantum Interference Device)	1
	b) Magnéto-susceptomètres (MANICS)	1
1.2.6	Mesures de chaleur spécifique	1
1.3	Références bibliographiques	2

<u>Chapitre 2</u>

Crist	Cristallochimie des composés équiatomiques RTX, isotypes de	
CeFe	eSi et CeScSi (R = La et lanthanides ; T= Mn, Fe, Co, Ru, Zr ;	
$\mathbf{X} = \mathbf{S}$	Si, Ge, Sb)	
2.1	Composés isotypes de CeFeSi	22
2.1.2	Description	22
2.1.2	Variation des distances interatomiques	25
2.2	Composés isotypes de CeScSi	26
2.2.1	Description	26
2.3	Comportement du bloc BaAl ₄ dans les composés RTX et RT_2X_2	27

2.4	Bilan	28
2.5	Références bibliographiques	29
<u>Cha</u>	<u>pitre 3</u>	
Étuo	des magnétiques de la solution : RRu _{1-x} Fe _x Si (R = Pr,Nd)	31
isoty	vpe de CeFeSi	
Intro	duction	31
3.1	Comportement magnétique des composés RFeSi (R = Nd, Pr)	32
3.2	Etudes magnétiques des composés RRuSi (R = Nd, Pr)	33
3.2.1	Détermination des transitions magnétiques	33
3.2.2	Diffraction des neutrons	34
3.3	Analyse des interactions magnétiques	34
3.3.1	Cas des composés au fer	34
3.3.2	Cas des composés au ruthénium	35
3.4	Bilan à propos des composés RFeSi et RRuSi	35
3.5	Etude magnétique de la solution solide R Ru_{1-x} Fe _x Si (R = Pr, Nd)	36
3.5.1	Synthèse et paramètres cristallographiques	36
3.5.2	Mesures magnétiques macroscopiques	37
3.5.3	Diffraction des neutrons	37
	a) Remarques préliminaires	37
	b) Enregistrement des spectres	37
	c) Résultats des affinements	39
	d) Structures magnétiques	39
3.6	Discussion	40
3.7	Références bibliographiques	43
<u>Cha</u>	<u>pitre 4</u>	

Synthèse et caractérisation magnétique des nouveaux composés :		44
RZı	rSb (R= Gd-Tm) isotype de CeScSi	
Intro	duction	44
4.1	Synthèse	45
4.2	Mesures magnétiques	47

4.2.1	Résultats	47
4.2.2	Mesures de susceptibilité	47
4.2.3	Analyse des résultats des mesures magnétiques	48
4.3	Etude par diffraction des neutrons	49
4.3.1	Résultats	50
	a) La structure chimique	50
	b) Les structures magnétiques	50
	i. TbZrSb	50
	ii. DyZrSb	51
	iii. HoZrSb	51
	iv. ErZrSb	53
4.4	Discussion	54
4.5	Références bibliographiques	56

<u>Chapitre 5</u>

Synt	hèse et comportement magnétique des composés RIr ₂ Si ₂	57
et R	Pd ₂ Ge ₂ (R= Pr,Nd) isotype de ThCr ₂ Si ₂	
Stru	cture magnétique de NdIr ₂ Si ₂ et PrPd ₂ Ge ₂	
Introd	duction	57
5.1	Etat de l'art sur les propriétés magnétiques du sous –réseau R ces structures	58
5.2	$PrIr_2Si_2$ et $NdIr_2Si_2$	59
5.2.1	Synthèse	59
5.2.2	Mesures magnétiques macroscopiques	59
5.2.3	Diffraction des neutrons	60
5.2.4	Bilan	61
5.3	$PrPd_2Ge_2$ et $NdPd_2Ge_2$	63
5.3.1	Synthèse	63
5.3.2	Mesures magnétiques macroscopiques	63
5.3.3	Mesures de chaleur spécifique	64
5.3.4	Diffraction des neutrons	65
5.3.5	Conclusions	66
5.4	Références bibliographiques	68

<u>Chapitre 6</u>

Études magnétiques des solutions solides CaMn _{2-x} T _x Ge ₂	
(T= Cr, Co, Ni) de type ThCr ₂ Si ₂ pour T< 300 K	
6.1 Introduction	70
6.2 Synthèse	73
6.3 Résultats	74
6.4 Composés $CaMn_{2-x}Cr_xGe_2$ avec $x = 0,2$; 0,33; 0,35	74
6.4.1 Résultats cristallochimiques	74
6.4.2 Diffraction des neutrons	74
a) Le composé $CaMn_{1.8}Cr_{0.2}Ge_2$	74
b) Le composé $CaMn_{1.67}Cr_{0.33}Ge_2$	75
c) Le composé $CaMn_{1.65}Cr_{0.35}Ge_2$	76
d) Bilan	76
6.5 Composés $CaMn_{2-x}Co_xGe_2$ avec $x = 0,4$; 0,8; 1	76
6.5.1 Résultats cristallochimiques	76
6.5.2 Diffraction des neutrons	
a) Le composé $CaMn_{1.6}Co_{0.4}Ge_2$	76
b) Le composé $CaMn_{1,2}Co_{0.8}Ge_2$	77
c) Le composé Ca Mn Co Ge_2	78
d) Bilan	78
6.6 Composés $CaMn_{2-x}Ni_xGe_2$ avec $x = 0,4$; 0,6; 1	79
6.7 Discussion	79
6.7.1 Cas des composés $CaMn_{2-x}Cr_xGe_2$ avec x = 0,2 ; 0,33 ; 0,35	79
6.7.2 Cas des composés $CaMn_{2-x}Co_xGe_2$	80
6.7.3 Cas des composés $CaMn_{2-x}Ni_xGe_2$ avec $x = 0,4$; 0,6 ; 1	81
6.7.4 Diagramme de phase magnétique partielle du système $CaMn_{2-x}Co_xGe_2$	82
et conclusions	
6.8 Références bibliographiques	82
Conclusion générale	84
Références bibliographiques	87



Photo 1 : Le Professeur Richard Welter et le thésard Halich Khalid



Photo 2 : Station de vide



Photo 3 : Four

Le présent 'mémoire' de thèse est l'aboutissement de trois années passées au sein d'une nouvelle équipe de recherche à la faculté de Chimie de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg. En effet, le laboratoire DECMET (Densité Electronique et Composés METalliques) a été créé début 2001, avec l'arrivée du Professeur Welter à Strasbourg.

Je suis donc le premier doctorant de cette jeune équipe, dont les thématiques pluridisciplinaires vont du domaine intermétallique physique à la caractérisation structurale en chimie organique en passant par la chimie des clusters de métaux de transition.

Afin de poursuivre dans un premier temps (et probablement cesser progressivement) la thématique intermétallique, le Professeur Welter m'a proposé de rejoindre son groupe en septembre 2001. Ce fut pour moi une opportunité que je n'ai pas laissé passer pour trois raisons majeures :

- Recommencer un nouveau sujet de recherche après le DEA (mon stage de recherche pour le DEA a été effectué en 2000/2001 à l'Ecole Européenne des Polymères et Matériaux à Strasbourg : *thématique : extraction solide/liquide*) fut pour moi un challenge intéressant à relever.
- 2) Participer à la 'construction' d'une nouvelle équipe de recherche est une occasion rare et formatrice. En effet, il s'agissait pour moi non pas d'utiliser seulement du matériel existant, mais le mettre d'abord en place (bien sûr avec l'aide du professeur Welter) et d'effectuer de nombreux tests et calibrations.
- 3) Par sympathie pour Richard Welter, qui ne m'a jamais caché les difficultés d'une telle entreprise et par qui j'ai beaucoup appris, tant sur le plan pratique que pour ses connaissances transdisciplinaires en chimie inorganique, quelques fois en râlant mais souvent dans la bonne humeur simple et humaine qui le caractérise.







CeFeSi







Figure 1: Représentation des structures cristallines des composés CeFeSi, ThCr₂Si₂ et CeScSi

Le thème de recherche de cette thèse s'articule autour de la synthèse et la caractérisation magnétique de composés ternaires (certains quaternaires aussi, mais dérivant de composés ternaires) quadratiques qui ont la caractéristique principale d'être structurés en couche.

La mise en corrélation entre les propriétés structurales et physiques (magnétiques) de ces matériaux par la résolution de leurs structures cristallines et magnétiques et l'analyse fine de leurs caractéristiques d'aimentation nous permet de poursuivre un triplet but :

- Approche fondamentale de la liaison chimique dans ce type de matériaux.
- Analyse des couplages magnétiques R-R, R-T et T-T.
- Déterminations et classifications des structures magnétiques de ces matériaux.

Les composés ternaires d'éléments des lanthanoïdes, des métaux de transition et des éléments du groupe du silicium sont intensément étudiés depuis de nombreuses années en relation avec leurs propriétés physiques variées.

Ces composés associant un métal d et/ou un métal de groupe f à un élément du groupe du germanium ou de celui du silicium pourraient porter l'appellation générique de «composés métalliques ». «Composés» puisque ces phases présentent généralement des compositions définies par opposition aux alliages ; «métalliques» car ils possèdent souvent une assez bonne conductivité électrique par opposition aux pnictures.

D'autre part, chaque système considéré comprend, en général, de nombreuses phases stœchiométriques, ce qui signifie que les règles de comptage d'électrons de valence n'interviennent pratiquement pas dans ces composés. A bien des égards, ces composés constituent donc une famille spécifique entre les alliages métalliques à électrons totalement délocalisés et les composés iono-covalents à faible caractère métallique.

De mon point de vue, le travail de thèse présenté dans ce mémoire est à considérer comme une contribution aux études systématiques des propriétés structurales et magnétiques de composés intermétalliques ternaires de composition RTX et RT_2X_2 isotypes de CeFeSi [1], CeScSi [2], et ThCr₂Si₂ [3], travaux menés depuis une quinzaine d'années, en particulier par l'équipe du professeur Malaman [4 - 14] à Nancy.

Les caractéristiques cristallographiques de ces trois types structuraux, réunis sur la figure 1, mettent en évidence les analogies structurales qui existent entre ces composés.

Ces structures peuvent en effet être décrites comme des variantes d'empilement plus ou moins anisotropes de plans carrés d'atomes métalliques et de métalloïdes avec les séquences suivantes :

R-X-T ₂ -X-R	ThCr ₂ Si ₂	
R-X-T ₂ -X-RR-X-T ₂ -X-R	CeScSi	
R-X-T ₂ -X-RR-X-T ₂ -X-R	CeFeSi	

Cette représentation met en évidence l'existence d'une entité structurale commune, le bloc $R-X-T_2-X-R$ (ou BaAl₄, voir chapitre 2), connecté par des contacts R-R dans les composés isotypes de CeFeSi et de CeScSi. Une analyse cristallographique détaillée de ces structures cristallines est donnée au chapitre 2.

Une possibilité d'analyse des propriétés physique complexes de ces matériaux consiste à comparer les propriétés magnétiques du bloc BaAl₄ dans différents composés où il est engagé.

C'est ce qui a été réalisé par l'équipe du Professeur Malaman [4-14] de Nancy (G. Venturini et R. Welter y sont bien sûr étroitement associés). Ce travail, consacré donc principalement aux propriétés magnétiques des isotypes de CeFeSi et $ThCr_2Si_2$, a conduit aux résultats suivants :

- Dans le cas des composés dans lesquels le métal de transition est non magnétique, il a été montré que le signe du couplage magnétique R-R à travers le bloc BaAl₄ se conserve quelle que soit la structure dans laquelle ce bloc BaAl₄ est engagé.
- Dans le cas des composés RMnX, qui présente un magnétisme du métal de transition (Mn), les premiers résultats paraissaient troublants puisque le magnétisme du sousréseau de manganèse semblait significativement différent de celui observé dans les composés apparentés RMn₂X₂, pourtant caractérisés par des blocs BaAl₄ très semblables. Cette observation avait conduit à réexaminer les propriétés magnétiques de certains germaniures isotypes de ThCr₂Si₂. Ce complément d'étude avait alors montré que les données bibliographiques relatives à ces composés étaient largement

incomplètes [15]. Ainsi l'approche cristallochimique soutenant ces travaux avait permis de corriger des résultats erronés.

L'examen des propriétés magnétiques de l'ensemble des phases RMnX et RMn₂X₂ connues a ensuite permis de mettre en évidence l'existence d'une distance Mn-Mn 'critique' corrélée aux valeurs du moment magnétique du manganèse et au couplage magnétique dans ce sous-réseau.

Une description exhaustive du comportement magnétique du sous-réseau de manganèse amène à définir au moins dix arrangements magnétiques différents. Nous reviendrons sur ce point au chapitre 6 de ce mémoire.

Malgré les nombreux travaux déjà réalisés, des points restaient encore à éclaircir. En particulier :

- Pourquoi le praséodyme s'ordonne-t-il à haute température ($T_N = 73$ K) dans PrRuSi alors qu'aucun ordre magnétique n'est détecté au-dessus de 2 K pour les composés PrFeSi ou PrCoSi (des mesures récentes de chaleur spécifique confirme ce point, puisqu'aucune transition n'est observée au-dessus de 0.6 K pour PrCoSi) ?
- Un certain nombre de composés ternaires base praséodyme et/ou néodyme ((Pr,Nd)T₂X₂, T = Pd, Ir, Rh ; X = Si, Ge) isotypes de ThCr₂Si₂ n'ont pas encore été signalés dans la littérature. Ils convenait donc de les synthétiser et d'étudier, le cas échéant, leur propriété magnétique.
- Existe-t-il des familles complètes de composés RTX (R=La et lanthanides, T=métal de transition, X= métalloïdes), isotypes de CeScSi, dans lesquelles nous pourrions examiner les propriétés magnétiques et les comparer ainsi aux propriétés des phases apparentées isotypes de CeFeSi ?
- Pourquoi le composé CaMn₂Ge₂ (et dérivé) se comporte-t-il de manière spéciale au regard des autres phases RMn₂Ge₂ isotypes de ThCr₂Si₂ ?

C'est à quelques-unes de ces interrogations que ce travail de thèse à tenter d'apporter une contribution.

Présentation du mémoire

Le premier chapitre de ce mémoire est consacré à la description des différentes méthodes expérimentales mises en œuvre pour la synthèse et les caractérisations structurales et magnétiques des composés étudiés.

A partir de données bibliographiques relatives aux composés CeFeSi associées à notre contribution à l'analyse radiocristallographique des nouveaux composés RZrSb (R=Gd-Tm), une cristallochimie au sujet de ces ternaires équiatomiques est exposé dans le second chapitre.

Le chapitre III est consacré à la synthèse et à l'étude des propriétés magnétiques des solutions solides RRu_{1-x}Fe_xSi (R=Pr,Nd) isotypes de CeFeSi.

Le chapitre IV est consacré à l'étude magnétochimique des nouveaux composés RZrSb (R = Gd-Tm) isotypes de CeScSi.

Le chapitre V présente la synthèse et l'étude des propriétés magnétiques de quatre composés base praséodyme ou néodyme (dont deux n'avaient jamais été signalés auparavant) isotypes de ThCr₂Si₂: PrIr₂Si₂, NdIr₂Si₂, PrPd₂Ge₂ et NdPd₂Ge₂.

Enfin, dans le chapitre VI de ce mémoire, la synthèse et une pré-étude magnétique des solutions solides $CaMn_{2-x}T_xGe_2$ (T = Cr, Co, Ni) isotypes de Th Cr_2Si_2 est présentée. Il nous a semblé utile de présenter les premiers résultats des investigations magnétiques sur ces familles de composés base calcium, qui devront cependant être largement complétés dans le futur par des mesures complémentaires (mesures magnétiques, mesures de chaleur spécifique, diffraction des neutrons à haute température) en particulier pour déterminer avec précision les température de mise en ordre du sous-réseau de manganèse à hautes température (T>300 K).

Références bibliographiques relative à l'Introduction.

- [1] O. I. BODAK, E. I. GLADISHEVSKII AND P. I. KRIPYAKEVITCH J. Struct. Chem., 11, (1970), 283.
- [2] I. MOKRA AND O.I. BODAK Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR Ser. A 4 (1979), p. 312.
- [3] Z. BAN AND M. SIKIRICA, Acta Cryst., 18, (1965), 594.
- [4] R.WELTER, G.VENTURINI and B.MALAMAN. Journal of Alloys and Compounds, 202 (1994) 55
- [5] B.MALAMAN, G.VENTURINI, R.WELTER and E. RESSOUCHE. Journal of Alloys and Compounds, 210 (1994) 209-212
- [6] G.VENTURINI, R.WELTER, E.RESSOUCHE and B.MALAMAN. Journal of Alloys and Compounds, 210 (1994) 213
- [7] R.WELTER, G.VENTURINI, E.RESSOUCHE and B.MALAMAN. Journal of Alloys and Compounds, 210 (1994), 273
- [8] R.WELTER, G.VENTURINI, E.RESSOUCHE and B.MALAMAN. Journal of Alloys and Compounds, 210 (1994) 279
- [9] R.WELTER, G.VENTURINI, E.RESSOUCHE and B.MALAMAN. Journal of Alloys and Compounds, 218 (1995) 204
- [10] G.VENTURINI, R.WELTER, E.RESSOUCHE and B.MALAMAN. Journal of Alloys and Compounds, 223 (1995) 101
- [11] G.VENTURINI, R.WELTER, E.RESSOUCHE and B.MALAMAN. Journal of Alloys and Compounds, 224 (1995) 262
- [12] G.VENTURINI, R. WELTER, E. RESSOUCHE and B. MALAMAN. Journal of magnetism and magnetic materials, 150 (1995), 197
- [13] R.WELTER, G.VENTURINI, E.RESSOUCHE and B.MALAMAN. Journal of Alloys and Compounds, 228 (1995), 59
- [14] R.WELTER, G.VENTURINI, E.RESSOUCHE and B.MALAMAN. Solid State Communication 97, 6 (1996) 503
- [15] A.SZYTULA AND J. LECIEJEWICZ,
 Magnetic Properties of Ternary Intermetallic Compounds of the RT₂X₂ type,
 Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth Compounds, Vol. 12, Chap.83, (1989).

Méthodes expérimentales et Traitement des données

1.1 Synthèse

Les composés sont préparés à partir de mélanges de leurs constituants : calcium et lanthanoïdes en lingots (pureté > 99,9%) limés en boîte à gant ou sac à gants sous atmosphère inerte (argon purifié), métaux de transition (pureté > 99,9%), silicium, germanium (pureté > 99,9%) et antimoine (pureté >99,9%).

Les mélanges de poudres sont compactés puis scellés sous atmosphère d'argon (100 – 300 mmHg) dans des ampoules en verre de silice. Une première réaction ('flash') est effectuée à 900 °C. Les alliages sont ensuite fondus par chauffage inductif à haute fréquence sur un support de cuivre refroidie puis soumis à un recuit de recristallisation, suivis d'une trempe à l'eau. Dans le cas des composés RZrSb (R=Gd-Tm), la fusion du mélange est réalisée dans un four à arc électrique via une électrode non-consommable de tungstène, le mélange à fondre étant placé sur un support creux en cuivre refroidi à l'eau (l'ensemble sous atmosphère d'argon). Quelques copeaux de titane sont utilisés pour piéger les résidus gazeux d'oxygène et/ou d'azote au cours de la fusion.

Pour la synthèse des solutions solides, plusieurs broyages et recuits successifs à 1000 °C ont été nécessaires pour une homogénéisation optimisée.

D'autres détails de synthèse seront donnés dans les chapitres correspondants, si nécessaire.



Photo 1 : Monocristal du composé CaNi₂Ge₂

1.2 Méthodes d'études

Le sujet de cette thèse comporte d'une part des études cristallographiques et d'autre part la détermination de comportements magnétiques (mesures d'aimantation, détermination de transitions magnétiques, collectes de diffractogrammes neutroniques).

Les techniques suivantes nous ont permis, par leur diversité et par leur complémentarité, d'obtenir les résultats rassemblés dans ce mémoire :

- La microsonde électronique.
- La diffraction des rayons X (sur échantillons pulvérulents et monocristaux)
- Les mesures magnétiques macroscopiques.
- La diffraction des neutrons (sur poudre).
- Les mesures de chaleur spécifique.

1.2.1 Analyse à la microsonde électronique.

Les analyses à la microsonde électronique (CAMEBAX MBX) ont permis de caractériser sans ambiguïté la composition des différents monocristaux ainsi que celle des nouveaux composés synthétisés.

Les échantillons sont enrobés dans une résine transparente polymérisant à froid, avec les témoins (élément pur ou alliage binaire et ternaire de composition définie), poli à la pâte diamant taille 1 µm et métallisé au carbone.

La tension d'analyse de chaque élément est égale à trois la valeur du seuil d'excitation du niveau émetteur envisagé (K α , L α ...) et les mesures sont corrigées du numéro atomique, de l'absorption et de la fluorescence (ZAF) à l'aide du programme CoR₂ [1].

Nous présenterons dans les chapitres correspondants et le cas échéant, les analyses réalisées avec un cliché qui montre la surface polie qui a été sondée.

1.2.2 Diffraction des rayons X sur poudre

Si on soumet un échantillon polycristallin à un faisceau X monochromatique, du fait de la répartition aléatoire et statistique des très nombreux grains constitutifs de l'échantillon, toutes les familles de plans réticulaires seront en position de diffraction simultanément. Expérimentalement, la collecte (sur compteur électronique) de l'ensemble des faisceaux diffractés conduit à un cliché de diffraction ou *diffractogramme*. La position angulaire des faisceaux diffractés est une fonction de la géométrie de la maille élémentaire, caractéristique de la substance cristallisée. La relation de Bragg rend compte de cet aspect de la diffraction des rayons X.

L'intensité des faisceaux diffractés (surface intégrée du pic) dépend quant à elle de la nature (nombre d'électrons) et de la position des atomes dans la maille élémentaire.

Pour une famille de plans (hkl), il existe donc toujours parmi les cristallites, un certain nombre qui présente au faisceau monochromatique de rayon X une incidence θ compatible avec la relation de Bragg : $\lambda = 2d\sin\theta$. Dans ce cas, l'observation du réseau réciproque tridimensionnel se trouve réduite à une seule dimension définie par la relation de Bragg, ce qui a pour conséquence le chevauchement (ou superposition) des réflexions se situant à des angles de Bragg équivalentes ou proches.

En raison de sa facilité de mise en œuvre, cette méthode est la plus répandue et s'il y a encore quelques années, l'application essentielle était l'identification des différentes substances solides dans un mélange ou l'affinement des paramètres de maille, depuis la fin des années 70, H.M. Rietveld [2] proposa une méthode d'affinement de structure à partir du profil global d'un diffractogramme de neutrons (suivit par les rayons X). Le principe étant de comparer un diffractogramme observé avec un diffractogramme calculé en n'utilisant plus seulement les intensités diffractées mais la globalité du profil.

Cependant, la méthode de Rietveld, comme nous l'avons dit, est une méthode d'affinement de moindres carrés de structures. Elle repose donc entièrement sur une hypothèse structurale de départ, bien que l'évolution des techniques d'acquisition et l'apparition de nouvelles sources synchrotron rendent possible des déterminations structurales 'ab initio', à partir de données obtenues sur poudre.

Réaliser un affinement de structure sur poudre nécessite avant tout une acquisition de données de très bonne qualité. Dans notre cas, celles-ci sont réalisées sur les diffractomètres Philips PW 1050 et X'Pert MPD utilisant la radiation k α du cuivre (1.5418 Å) et la géométrie Bragg- Brentano [3].

La préparation de l'échantillon est un paramètre important pour l'obtention de résultats reproductibles et de bonne qualité. Quatre informations principales obtenues à partir des données de diffraction sur poudre doivent pouvoir être mesurées avec précision :

- La position des pics de Bragg.
- L'intensité des pics de Bragg.
- La forme des pics de Bragg.

• Le fond continu (ou bruit de fond).

Bien qu'il n'existe pas de protocole expérimentale miracle pour obtenir des résultats reproductibles et de bonne qualité, voici globalement quelques précautions que nous avons prises :

- 'Soigner' la synthèse pour avoir si possible un produit monophasé (évite la superposition des raies de diffractions avec les raies des phases parasites),
- Avoir le composé en quantité suffisante (porte-échantillon profond pour négliger l'absorption en géométrie Bragg-Brentano) et des cristallites de taille homogène et faible (utilisation d'un tamis de 20 microns).
- Une surface de l'échantillon la plus plane possible (géométrie Bragg-Brentano) tout en évitant les orientations préférentielles.
- Pendant la mesure, le porte échantillon effectue une rotation, ce qui améliore la statistique de répartition des cristallites.
- Pour conclure, le diffractomètre doit être correctement étalonné.

Après avoir enregistré le diffractogramme, notre méthodologie peut être résumée ainsi :

- 1. Indexation du diagramme de diffraction.
- Affinement des paramètres de maille et du décalage d'origine par la méthode des moindres carrés (programme U_FIT [4]), le cas échéant avec étalon interne (Silicium habituellement).
- 3. Affinement du profil global (méthode Rietveld). Cet affinement de profil est réalisé avec l'option «Profile Matching mode» du logiciel FULLPROF (Rodriguez-Carvajal 1995), qui permet, sans connaître la structure cristalline (position des atomes dans la maille), d'affiner les paramètres de profil (à condition de connaître les paramètres de maille approximatifs) suivants :
 - La position des pics de Bragg.
 - La largeur à mi-hauteur (FWHM)
 - La forme des pics de Bragg (gaussienne, lorentzienne, Pseudo-Voigt, etc.)
 - Les paramètres d'asymétrie
 - La forme et l'intensité du bruit de fond.
- 4. Une fois que les paramètres de profil établis, il convient d'affiner avec précaution, c'est-à-dire non simultanément, les paramètres structuraux. Une séquence a été définie et elle semble constituer une bonne indication quand à la façon de procéder.

- Affinement du facteur d'échelle.
- Décalage du zéro ou décentrement de l'échantillon
- Paramètre de maille.
- Position atomique.
- Paramètre de fonction de profil et asymétrie
- Paramètre de déplacement atomique isotrope individuel
- Taux d'occupation atomique (si nécessaire)
- Paramètre de déplacement atomique anisotropie individuel (si nécessaire)

Dans l'affinement par la méthode de Rietveld, basé sur le principe statistique des moindres carrés, la quantité à minimiser est :

$$\sum_{i} W_{i} (y_{iobs} - y_{ical})^{2}$$

avec :

 $y_{i \, obs}$ intensité mesurée pour un angle de diffraction $2\theta_i$ w_i poids statistique de chaque mesure

$$W_i = \frac{1}{\sigma^2(y_{iobs})}$$

 $\sigma^2(y_{iobs}) = y_{iobs}$ étant la variance.

 $y_{i cal}$ intensité calculée pour un angle $2\theta_{i}$,

$$y_{ical} = y_{iBF} + hs \sum_{h} L_{h} F_{h}^{2} \Omega(2\theta_{i} - 2\theta_{h}) A_{h} P_{h}$$

avec

 y_{iBF} intensité du fond continu (polynôme de degré 6 en $2\theta_i$)

S facteur d'échelle

L_h correction de Lorentz- polarisation et multiplicité de la réflexion

 F_h facteur de structure

 $\Omega(x)$ fonction de profil pour la réflexion h en tenant compte des paramètres structuraux et instrumentaux

 $2\theta_i$ angle de diffraction pour l'abscisse i

 $2\theta_h$ angle de diffraction pour la réflexion h

A_h fonction d'asymétrie

P_h fonction décrivant l'orientation préférentielle des cristallites



Photo 2 : Diffractométre de Nonius Kappa-CCD (RX sur monocristal)

Les facteurs de confiance exprimés à chaque cycle d'affinement permettent d'avoir une idée de la validité de l'affinement. L'examen du diffractogramme calculé par rapport au diagramme observé semble encore être la source la plus pertinente pour la détection des imperfections et l'indication des corrections à apporter.

Les facteurs de confiance sont séparés en deux groupes :

i. Les facteurs d'accord de profil

$$R_{p} = \frac{\sum_{i} |y_{iobs} - y_{ical}|}{\sum_{i} y_{iobs}}, R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_{i} W_{i} |y_{iobs} - y_{ical}|^{2}}{\sum_{i} W_{i} y^{2}_{iobs}}}$$
$$cR_{p} = \frac{\sum_{i} |y_{iobs} - y_{ical}|}{\sum_{i} y_{iobs} - y_{iBF}}, cR_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_{i} W_{i} |y_{iobs} - y_{ical}|^{2}}{\sum_{i} W_{i} (y_{iobs} - y_{iBF})^{2}}}$$

$$cR_p = \sqrt{\sum_{i}^{N-P+C} W_i y^{2}_{iobs}}, Chi2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}}\right)^2$$

Le facteur d'accord de structure R_{Bragg}

$$R_{Bragg} = \frac{\sum_{k} \left| I_{kobs} - I_{kcal} \right|}{\sum_{k} I_{kobs}}$$

où I_{Kobs} est l'intensité intégrée de pic de Bragg k.

Dans les notations ci-dessus, N est le nombre de points utilisés dans l'affinement, P est le nombre de paramètres variables, C est le nombre de contraintes et N-P+C représente donc le nombre de degrés de liberté du système.

1.2.3 Diffraction des rayons X sur monocristal.

L'enregistrement des intensités est réalisé sur un diffractomètre automatique KAPPA CCD (Brucker-Nonius). Les intensités sont corrigées des phénomènes de LORENTZ et de la polarisation : l'absorption a été négligée (μ_r <1) car les monocristaux sélectionnés étaient très petits.

Les différents paramètres cristallochimiques (coordonnées atomiques, agitation thermique) sont affinés par une méthode des moindres carrés à l'aide du programme SHELXL [5].



schema 1 : Diffractométre D1B (l'étude de diffraction des neutrons)

Les facteurs de confiance sont définis par :

$$R = \frac{\sum \left[|F_0| - |F_c| \right]}{\sum |F_0|}$$

$$R_{w} = \left[\sum_{v} \left[\left| F_{0} \right| - \left| F_{c} \right| \right]^{2} / \sum_{v} w \left| F_{0} \right|^{2} \right]^{1/2}$$

où W est le facteur de pondération affecté à l'observation telle que :

$$W = k / (\sigma^2(F_0) + g(F_0)^2)$$

où σ est l'écart type de F_0 basée sur la statistique de comptage et k et g des paramètres empiriques.

Les distances interatomiques sont calculées directement par le logiciel SHELXL ou déduites de l'analyse structurale menée grâce au logiciel ATOMS [6] ou PLATON [7].

1.2.4 Diffraction des neutrons par une poudre.

La diffraction des neutrons est une technique de diffraction qui permet de déterminer les structures magnétiques lorsqu'il y a apparition d'un ordre magnétique à longue distance dans des composés cristallisés.

Les enregistrements ont été réalisés à l'Institut Laue – Langevin de Grenoble (ILL) avec les appareillages multi compteurs D1B ou D20. J'ai eu la possibilité de me rendre moimême dans cet institut (durant 3 jours), en novembre 2002, pour effectuer les mesures sur les composés suivants : RZrSb (R=Tb-Er), NdIr₂Si₂ et PrPd₂Ge₂.

Ces dispositifs, équipés d'un monochromateur en germanium (D1B) et graphite (D20), fournissent en quelques minutes des diagrammes bien résolus avec une grande longueur d'onde ($\lambda \approx 2,3 - 2,5$ Å). Les échantillons étudiés sont placés dans un cryostat à hélium pompé qui permet des enregistrements de ~ 1,5 K jusqu'à la température ambiante. Dans le cas du composé DyZrSb, un porte-échantillon spécifique (double parois) a été utilisé afin de minimiser l'absorption due à la présence de dysprosium (33% atomique), fortement absorbant.

* Traitement des données

Les affinements des diffractogrammes neutroniques ont été conduits en utilisant la méthode de Rietveld décrite précédemment.

Le rayonnement neutronique a la particularité de présenter à la fois une interaction avec les noyaux des atomes (appelée diffraction nucléaire) et aussi une interaction avec les moments magnétiques des atomes (appelée diffractions magnétiques).

En effet, bien que le neutron présente une charge nulle, la distribution des charges internes fait qu'il possède un moment magnétique. Des informations pourront ainsi être obtenues sur le plan structural (complémentarité avec les rayons X) et/ou sur le plan des structures magnétiques (magnétisme coopératif).

a) Diffraction nucléaire

La diffusion nucléaire correspond à la diffusion élastique du neutron par le noyau de l'atome. Cette interaction est mesurée par la longueur de diffusion b, appelée longueur de Fermi (équivalant au facteur de diffusion atomique aux rayons X). Mais contrairement aux rayons X, cette longueur de diffusion b est pratiquement indépendante de l'angle de diffusion (le noyau pouvant être considéré comme ponctuel pour l'onde associée au neutron). Les longueurs de Fermi ont été mesurées et il n'existe aucune relation entre les valeurs de b d'un atome et celles de l'atome suivant, ce qui fait que la diffraction des neutrons est une technique particulièrement intéressante pour déterminer les positions des atomes légers en présence d'atomes lourds. Il apparaît clairement que pour certains aspects structuraux, la complémentarité des neutrons avec les rayons X peut être mis à profit.

Pour la diffusion nucléaire, l'intensité intégrée pour un pic de Bragg (hkl) est donnée par la relation :

$$\mathbf{I}_{hkl} = \mathbf{C} \cdot \mathbf{m}_{hkl} \cdot \mathbf{L}(\boldsymbol{\theta}) \cdot \mathbf{V}(\mathbf{F}_{N} / \mathbf{V}_{C})^{2}$$

оù

C est le facteur d'échelle,

*m*_{hkl} la multiplicité de la raie (hkl),

 $L(\theta) = 1/\sin\theta \sin 2\theta = facteur \ de \ Lorentz \ (cas \ de \ la \ diffraction \ sur \ poudre ; porte$ échantillon cylindrique entièrement baigné par le faisceau),

V est le volume d'échantillon dans le faisceau,

 V_c est le volume de la maille cristalline,

 F_N est le facteur de structure nucléaire, qui décrit l'arrangement atomique à l'intérieur de la maille :

$$F_{\rm N} = \sum b_{\rm j} \exp(-W_{\rm j}) \exp(2i\pi Q. rj)$$

оù

bj est la longueur de diffusion cohérente de l'atome j, exp(-Wj) est le facteur de debye –Waller, décrivant le déplacement des atomes autour de leur position d'équilibre,

 $Q = ha^* + kb^* + lc^*$ est le vecteur de diffusion,

rj est le vecteur position de l'atome diffuseur dans la cellule unité.

b) Diffraction magnétique

La diffraction des neutrons est un des outils privilégiés de l'étude du magnétisme. En effet, le neutron avec son spin (S = 1/2) pourra avoir une interaction avec les moments magnétiques des atomes magnétogènes. Cette interaction pourra se faire de façon cohérente s'il y a un ordre magnétique ou de façon incohérente, s'il n'y a pas d'ordre magnétique. Dans ce dernier cas, une détermination à l'échelle microscopique des propriétés magnétiques peut être entreprise. Au-dessous de la température d'ordre magnétique, l'arrangement tridimensionnel ordonné des moments portés par les atomes du cristal donne lieu à la diffraction d'origine magnétique. La diffraction des neutrons fait intervenir de manière parallèle le facteur de structure nucléaire F_N et le facteur de structure magnétique F_M . Le facteur de structure magnétique s'écrit :

$$F_{\rm M} = r_0 \gamma / 2 \Sigma f_i (Q) M_i$$

оù

$$\begin{split} r_{o} &= e^{2} / m_{e}. \ c^{2} \ est \ le \ rayon \ classique \ de \ l'électron \ , \\ e \ et \ m_{e} \ étant \ respectivement \ la \ charge \ et \ la \ masse \ de \ l'électron \\ \gamma &= 1,913 \ est \ le \ rapport \ gyromagnétique \ du \ neutron, \\ f_{j}(Q) : facteur \ de \ forme \ magnétique \ (\ transformée \ de \ Fourier \ de \ la \ densité \ du \ moment \\ magnétique \ de \ l'atome). \\ M_{j} \ est \ la \ projection \ de \ M_{j} \ sur \ le \ plan \ perpendiculaire \ au \ vecteur \ de \ diffusion. \end{split}$$

 $Q(M_j = M_j . sin \Phi, où \Phi est l'angle entre M_j et Q).$

La structure magnétique périodique est décrite par :

$$M_i = \Sigma m_i (k) \exp (2i\pi K \cdot rj)$$

оù

K est le vecteur de propagation : $K = k_x a^* + k_y b^* + k_z c^*$ $m_j(k)$ les composantes de Fourier.



Photo 3: SQUID utilisé pour les mesures magnétiques macroscopiques

L'intensité totale observée sera proportionnelle à la somme des intensités nucléaires et magnétiques, soit :

$$\mathbf{I} = (\mathbf{F}_{N})^{2} + (\mathbf{F}_{M})^{2}$$

L'identification des réflexions magnétiques est possible par comparaison des diffractogrammes obtenus au-dessus et au-dessous de la température de transition magnétique.

Un affinement simultané de la structure magnétique et nucléaire est réalisable en utilisant la méthode de Rietveld.

Nous avons utilisé le programme FULLPROF [8] pour ajuster et affiner simultanément les contributions nucléaires et magnétiques aux spectres neutroniques, les positions atomiques, le taux d'occupation et les moments magnétiques des atomes magnétogènes. L'affinement permet de tenir compte aussi des variables dues à la qualité cristalline de l'échantillon ainsi qu'à l'appareil de mesure, c'est-à-dire le bruit de fond, le facteur d'échelle, la largeur des pics de Bragg, le profil d'asymétrie et l'orientation préférentielle (s'il y a lieu).

Le facteur de confiance qui reflète la qualité de l'affinement est défini par :

$$R_{Bragg} = \frac{\sum \left[I_k(obs) - I_k(cal) \right]}{\sum I_k(obs)}$$

et

$$R_{w} = \left[\frac{\sum W_{i} [y_{i}(obs) - y_{i}(cal)]^{2}}{\sum W_{i} y_{i}^{2}(obs)}\right]^{1/2}$$

1.2.5 Mesures magnétiques macroscopiques

La détection d'une grande partie des transitions magnétiques et les mesures de susceptibilité ont été réalisées à l'aide d'un SQUID et d'un magnétosusceptomètre DSM8 (MANICS).

a) Le SQUID

Les mesures magnétiques ont été réalisées sur poudre à l'aide d'un magnétomètre à détecteur SQUID (Quantum Design MPMS-5S).

Il est nécessaire dans un premier temps de coincer la poudre entre deux demi-gélules, afin d'éviter tout mouvement sous l'effet du champ magnétique. La mesure de l'aimantation de l'échantillon se fait via la mesure d'une variation de flux magnétique au travers d'une boucle de courant. L'échantillon porteur d'une aimantation, en traversant la boucle de courant, crée une variation de flux magnétique qui induit une force électromotrice dans la boucle de courant. Le SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) est constitué par cette boucle dans laquelle sont incluses une ou deux jonctions Josephson. Le courant au sein de la boucle étant alors quantifié, le SQUID détectera des variations de courant très faibles et, par voie de conséquence, des variations d'aimantation très faibles. Concrètement, le résultat de la mesure est la variation de la tension aux bornes du SQUID en fonction de la position de l'échantillon par rapport à la boucle.

Les mesures de type *ac* (sous champ alterné) sont réalisées dans les conditions suivantes : Happl.=O Oe, Champs transverse : 3Oe avec une fréquence de 20 Hz.

b) Magnétosusceptomètre DSM8 (MANICS):

L'échantillon, monté au bout d'une canne rigide, est soumis, dans le champ magnétique (électroaimant DRUSCH à champ variable de 0 à 17 KOe), à une force horizontale qui déplace la tige en dehors de sa position d'équilibre. Le système est alors ramené à sa position initiale automatiquement par un couple de rappel. L'intensité du courant nécessaire à cette force de rappel est une mesure de la susceptibilité magnétique de l'échantillon. Un cryostat à circulation d'hélium permet des mesures de 4,2 à 300 K. L'ensemble du dispositif est géré par ordinateur.

* Traitement des données :

La constante de Curie des différents composés a été obtenue à partir de la relation suivante :

$$\chi_{\rm M} = \chi_0 + C_{\rm M} / (T - \theta_{\rm p})$$

оù

 χ_M est la susceptibilité molaire,

 χ_0 : La contribution indépendante de la température prise égale à la susceptibilité du composé au lanthane correspondant,

 C_M : La constante de Curie,

T : Température,

 θ_p : La température de Curie paramagnétique.



<u>**Photo 4**</u>: Système Mag Lab_{HC} utilisé pour les mesures de chaleur spécifique

Le moment effectif est déduit de la constante de Curie suivant la relation :

$$\mu_{eff} = \sqrt{\frac{3K_B C_M}{N \cdot \mu_0 \cdot \mu_B^2}}$$

оù

 K_B est la constante de Boltzman, μ_0 : La perméabilité du vide, μ_B : Le magnéton de Bohr, N : Le nombre d'Avogadro.

Soit :

$$\mu_{eff} = \sqrt{(8C_M)}$$

qui permet par la suite de déduire le moment du manganèse (le cas échéant) à partir de la relation suivante :

$$\mu_{Mn} = \sqrt{(\mu^2_{eff} - \mu^2_R)}$$

où μ_R est le moment théorique de l'ion libre R^{3+} .

1.2.6 Mesures de chaleur spécifique.

Lors d'un changement de phase, les propriétés physiques d'un corps subissent une discontinuité et en particulier de sa chaleur spécifique. La mesure de la chaleur spécifique fournit donc un excellent moyen de mettre en évidence des transitions de phase à l'état solide (par exemple transition supraconductrice, transition ferromagnétique, transition cristallographique, etc.).

Si on chauffe un corps, sa température s'élève ; il restitue cette chaleur si l'on abaisse sa température. Le corps a donc une certaine capacité thermique. Cette capacité thermique est le produit de la masse du corps par sa chaleur spécifique. La chaleur spécifique reflète l'aptitude d'un corps à s'échauffer lorsqu'on lui fournit de l'énergie. Elle dépend de la température. Elle tend vers zéro si la température tend vers zéro.

Dans les solides, on peut mettre en évidence plusieurs contributions à la chaleur spécifique : vibration du réseau, contribution des électrons, contribution du moment magnétique des atomes, etc.

Principe de la mesure

Par définition, la chaleur spécifique d'un corps est :

$$C = \lim_{\Delta T \to 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T}$$

 ΔQ étant la chaleur fournie au corps et ΔT sa variation correspondante de température.

Par effet Joule, on fournit à l'échantillon une quantité de chaleur :

$$\Delta Q = U I \Delta t$$

où U est la tension aux bornes de R_C , I le courant dans R_C et Δt la durée du chauffage.

La chaleur spécifique à la température T est alors déterminée par

$$C(T) = \frac{\Delta Q}{m\Delta T_{vraie}}$$

Avec *m* masse de l'échantillon. L'unité de C est J mole⁻¹ K⁻¹.

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un système de type Mag Lab_{HC} (Oxford Instrument), entre 0,6 et 20 K. Les échantillons utilisés sont des petits lingots (1 < masse < 3 mg) collés sur le socle de mesure à l'aide d'une colle spécifique (polymère) conductrice de la chaleur.

1.3 Références bibliographiques relatives au chapitre I.

- [1] J.HENOC, Programme COR2, Application du programme COR à la Microanalyse par Sondes Electronique, Document PEC n° 176, CENT (1974).
- [2] H.M RIETVELD Acta. Crystallogr, 20, (1966), 508.
- [3] B.D CULLITY Ed . Addison – Wesly Publishing Company Inc, 1956.
- [4] C. EVAIN, Programme U-FIT, Institut des Matériaux de Nantes, France.
- [5] G.M SHELDRICK,
 SHELX 76, Program for Crystal Structure Determination, Univ .of Cambridge (1976), England.
- [6] ATOMS, ERIC DOWTY, Shapesoftware, E-U.
- [7] A.L. SPEK, PLATON 98, UTRECHT UNIVERSITY, THE NETHERLAND, 1998.
- [8] J.RODRIGUEZ-CARVAJAL, Programme FULLPROF, Physica B, 192, (1993),55-69.



<u>Structure de type CeFeSi</u>



<u>Structure de type TiNiSi</u>



Figure 1 : Stuctures équiatomiques de type CeFeSi , TiNiSi et CeScSi
Cristallochimie des composés équiatomiques RTX, isotypes de CeFeSi et CeScSi (R = La et lanthanides ; T= Mn, Fe, Co, Ru, Zr ; X = Si, Ge, Sb)

Les composés équiatomiques RTX ont été largement étudiés et une classification structurale a même été proposée par Hovesstreydt [1] avant le travail de thèse de Richard Welter. Ces composés équiatomiques cristallisent dans plusieurs types structuraux tels que CeScSi, TiNiSi et CeFeSi (Figure 1). Pour ce dernier, beaucoup des composés étaient déjà connus. R.Welter a agrandi cette famille en synthétisant de nouveaux siliciures (Ru) et germaniures (Ti, Mn, Co, Ru). Ceci lui a permis de corriger le diagramme de stabilité des phases RTX proposé par Hovesstreydt en montrant que le facteur important à prendre en compte, quant à l'existence de la structure de type CeFeSi, était la très faible affinité entre les éléments R et T [2].

Le tableau 1 regroupe une liste exhaustive des composés intermétalliques de structure type CeFeSi connus jusqu'à présent. Dans ce chapitre, nous allons présenter une description des deux types structuraux des composés équiatomiques étudiés dans le présent mémoire de

Composés	a (Å)	c (Å)	c/a	Z _R	Z _X	Réf
CaMnSi	4,181	7,143	1,708	0,6636	0,2118	[10]
YMnSi	3,978	7,152	1,798	-	-	[11]
LaMnSi	4,177	7,406	1,773	0,6654	0,1996	[4]
CeMnSi	4,123	7,290	1,768	0,6641	0,2038	[4]
PrMnSi	4,124	7,307	1,772	0,6640	0,2050	[12]
NdMnSi	4,087	7,245	1,773	0,6635	0.2081	[4]
SmMnSi	4,045	7,201	1,780	-	-	[12]
GdMnSi	4,010	7,172	1,789	0,6605	0,2168	[4]
TbMnSi	4,007	7,132	1,780	0,6660	0,2160	[13]
YFeSi	3,990	6,800	1,704	-	-	[3]
LaFeSi	4,098	7,133	1,741	0,6801	0,1702	[4]
CeFeSi	4,086	6,788	1,661	-	-	[14]
PrFeSi	4,076	6,952	1,706	-	-	[14]
NdFeSi	4,057	6,919	1,705	0,6778	0,1762	[4]
SmFeSi	4,035	6,831	1,693	-	-	[14]
GdFeSi	4,001	6,818	1,704	-	-	[14]
TbFeSi	3,975	6,778	1,705	0,6720	0,2090	[14]
DyFeSi	3,948	6,844	1,733	0,6760	0,2000	[14]
HoFeSi	3,937	6,774	1,721	-	-	[3]
YbFeSi	3,972	6,784	1,708	-	-	[3]
LaCoSi	4,076	7,195	1,765	-	-	[15]
CeCoSi	4,044	6,993	1,729	-	-	[15]
PrCoSi	4,043	6,951	1,719	-	-	[15]
NdCoSi	4,026	6,949	1,726	0,6920	0,1570	[15]
SmCoSi	3,978	6,855	1,723	-	-	[15]
GdCoSi	3,966	6,769	1,707	-	-	[15]
TbCoSi	3,973	6,710	1,689	0,6670	0,1930	[15]
LaRuSi	4,223	7,099	1,681	0,6792	0,1709	[4]
CeRuSi	4,197	6,894	1,643	-	-	[16]
PrRuSi	4,192	6,880	1,641	0,6800	0,1720	[16]
NdRuSi	4,194	6,817	1,625	0,6777	0,1758	[4]
SmRuSi	4,183	6,686	1,598	-	-	[16]
GdRuSi	4,173	6,586	1,578	-	-	[16]
CeOsSi	4,159	6,943	1,670	-	-	[16]
YTiGe	4,038	7,619	1,887	0,6570	0,2620	[17]
LaTiGe	4,170	8,090	1,940	-	-	[18]
CeTiGe	4,143	7,960	1,921	-	-	[18]
PrTiGe	4,136	7,913	1,913	-	-	[18]
NdTiGe	4,114	7,857	1,909	-	-	[18]

SmTiGe	4,077	7,742	1,899	-	-	[18]
GdTiGe	4,064	7,712	1,897	0,6793	0,6470	[17]
TbTiGe	4,036	7,634	1,891	0,6777	0,6590	[17]
DyTiGe	4,028	7,602	1,887	0,6750	0,6560	[17]
HoTiGe	4,018	7,556	1,880	0,6736	0,6620	[17]
ErTiGe	3,997	7,521	1,881	0,6719	0,6550	[17]
TmTiGe	3,988	7,490	1,878	0,6691	0,6560	[17]
LuTiGe	3,973	7,423	1,868	-	-	[18]
MgMnGe	3,958	6,528	1,649	0,6623	0,2483	[10]
CaMnGe	4,230	7,270	1,719	0,6616	0,2197	[9]
SrMnGe	4,400	7,520	1,709	0,6665	0,2056	[9]
BaMnGe	4,500	7,920	1,760	0,6680	0,1905	[9]
LaMnGe	4,257	7,467	1,754	0,6611	0,2118	[9]
CeMnGe	4,209	7,387	1,755	0,6602	0,2156	[4]
PrMnGe	4,191	7,342	1,752	0,6597	0,2194	[4]
NdMnGe	4,178	7,342	1,757	0,6588	0,2210	[20]
SmMnGe	4,134	7,375	1,784	-	-	[20]
MgFeGe	3,898	6,203	1,591	-	-	[21]
LaCoGe	4,196	7,009	1,670	0,6875	0,1755	[4]
CeCoGe	4,170	6,865	1,646	-	-	[22]
PrCoGe	4,149	6,856	1,652	-	-	[22]
NdCoGe	4,143	6,810	1,644	0,6850	0,1904	[4]
LaRuGe	4,304	7,048	1,638	0,6811	0,1828	[4]
CeRuGe	4,275	6,871	1,607	-	-	[16]
PrRuGe	4,268	6,842	1,603	0,6760	0,1860	[16]
NdRuGe	4,275	6,786	1,587	0,6854	0,1937	[4]
SmRuGe	4,244	6,711	1,581	-	-	[16]
CaMnSn	4,484	7,499	1,672	0,6678	0,2285	[10]
SrMnSn	4,650	7,740	1,664	0,6702	0,2145	[10]

Tableau 1: Paramètres de maille pour les composés RTX isotypes de CeFeSi

R T X



Figure 2: Projection suivant (010) des structures de types CeFeSi et CeScSi

Atome	Position	Symétrie ponctuelle	x/a	y/b	z/c
Ce	2(c)	4mm	0.25	0.25	≈ 0.67
Fe	2(a)	-42m	0.75	0.25	0
Si	2(c)	4mm	0.25	0.25	≈ 0.18

<u>**Tableau 2 :** </u>Structure type CeFeSi : principaux paramètres cristallographiques (groupe d'espace P4/n m m)

thèse. Nous rappellerons aussi rapidement les principales caractéristiques cristallochimiques de la structure de type ThCr₂Si₂.

D'un point de vue général, on peut dire que ces trois structures peuvent se décrire à partir de trois blocs élémentaires (Fig.2) :

- Le bloc CeMg₂Si₂, présent dans les composés binaires de types La₂Sb souvent adoptés par les antimoniures et germaniures.
- Le bloc W, présent dans le binaire CrB (et ainsi appelé car il constitue la brique élémentaire de la structure A₂ du tungstène métal).
- Le bloc BaAl₄, commun aux types structuraux CeFeSi et ThCr₂Si₂, et qui résulte de l'insertion de plans de métal T dans les blocs de type AlB₂.

Dans ces conditions, une description en blocs des trois structures conduit aux séquences suivantes :

BaAl ₄ - BaAl ₄	ThCr ₂ Si ₂
$CeMg_2Si_2 - W - CeMg_2Si_2$	CeScSi
BaAl ₄ –W - BaAl ₄	CeFeSi

Le bloc BaAl₄ [R-X-T₂-X-R] apparaît clairement comme une entité géométrique commune aux composés isotypes de CeFeSi et ThCr₂Si₂. Cette description n'est pas seulement un modèle géométrique, mais il a été montré que l'identité physique de ce bloc se manifeste avec évidence dans les propriétés magnétiques des composés RT_2X_2 et RTX [2].

Par contre le remplacement du bloc $BaAl_4$, fréquemment rencontré dans ces ternaires, par le bloc $CeMg_2Si_2$, plus confidentiel, est un point qui a été examiné attentivement au cours de ce travail de thèse, pour, en particulier, explorer les conditions de stabilisation de cette entité structurale.

2.1 Composés isotypes de CeFeSi

2.1.1 Description

Le type structural CeFeSi a été caractérisé pour la première fois par Bodak et al [3]. Le composé CeFeSi cristallise dans la symétrie quadratique avec le groupe d'espace P 4/n m m (groupe n°129). Dans cette structure, les atomes de cérium et de silicium occupent une position 2(c) [1/4, 1/4, $Z_R \approx 0.68$ et $Z_X \approx 0.18$] tandis que l'atome de fer occupe une position 2(a) [3/4, 1/4, 0]. Le tableau 2 regroupe les caractéristiques cristallographiques principales de ce type structural.



Figure 3: Evolution des paramètres de maille, du rapport c/a et du volume en fonction de la taille de l'élèment R dans les composés de structure type CeFeSi



<u>Figure 4</u>: Evolution des coordonnées atomiques Z_R et Z_X en fonction de la taille de l'éléments de terre rare.

Les paramètres du réseau (**a**, **c**, **c**/**a** et V) ainsi que les valeurs des coordonnées atomiques affinées z_x et z_R sont rassemblés dans le tableau 1. Les variations de ces paramètres en fonction du rayon de l'élément R sont illustrées sur les figures 3 (a-b).

Dans les composés du manganèse, le rapport c/a varie peu avec la taille de l'élément R, montrant ainsi que les paramètres de maille **a** et **c** varient proportionnellement. Inversement, les autres composés présentent de larges variations du rapport c/a, en relation avec la forte augmentation de leur paramètre de maille **c** qui 'suit' la croissance de R. Enfin, les composés du ruthénium sont caractérisés par des valeurs du paramètre *a* relativement grandes et une plus large variation du paramètre *c*.

Pour un métal de transition donné, les coordonnées atomiques $\mathbf{z}_{\mathbf{x}}$ et $\mathbf{z}_{\mathbf{R}}$ sont assez homogènes (Fig.4). Dans chaque série, on observe une diminution systématique et importante du paramètre $\mathbf{z}_{\mathbf{x}}$ quand la taille de l'élément R augmente. Inversement, la coordonnée $\mathbf{z}_{\mathbf{R}}$ varie beaucoup plus lentement et augmente légèrement avec la taille de l'élément R. Les germaniures de ruthénium RRuGe se distinguent cependant de l'ensemble avec des valeurs de $\mathbf{z}_{\mathbf{x}}$ et $\mathbf{z}_{\mathbf{R}}$ décroissantes depuis le composé base néodyme jusqu'au composé base lanthane (Fig.4).

Le type structural CeFeSi est constitué de plans carrés (001) de R, X et T_2 empilés le long de la direction **c** suivant la séquence : R-R-X-T₂-X-R-R (Fig.1)

Les polyèdres de coordination respectifs des atomes R, T et X ainsi que les principaux contacts interatomiques (d_i) sont représentés sur les figures 5. Les expressions analytiques des distances interatomiques correspondantes sont données dans le tableau 3.

Le métal de transition T est en coordination «double tétraèdre » avec quatre atomes métalloïdes X premiers voisins à une distance $d_1 (\approx 2,5 \text{ Å})$ [tétraèdre TX_4] et quatre atomes R seconds voisins à une distance $d_3 (\approx 3,2 \text{ Å})$ [tétraèdre TR_4] ; quatre atomes T, à une distance $d_2 (\approx 2,9 \text{ Å})$ et formant un plan carré, complètent l'environnement de T à douze voisins [NC=12] (Fig. 5.a).

La sphère de coordination de l'élément R [NC=14] est constituée de 4X, 4T et 4R à des distances relativement courtes ($d_4 \approx 3,1$ Å, $d_3 \approx 3,2$ Å et $d_7 \approx 3,8$ Å, respectivement) et de deux atomes X supplémentaires situés à plus grande distance ($d_5 \approx 3,5$ Å et $d_6 \approx 3,5$ Å) (Fig.5.b).

Les atomes X [NC=10] occupent des antiprismes à base carrée R_4T_4 . Deux atomes R supplémentaires, placés à des distances d_5 et d_6 , peu (pour les atomes Fe, Co, Ru) ou

Distances	Notation	Expression
d _{T-X}	d ₁	$(a^2/4 + z_x^2 c^2)^{1/2}$
d _{T-T}	d ₂	$(a^2/2)^{1/2}$
d _{T-R}	d ₃	$(a^2/4+(1-z_R)^2 c^2)^{1/2}$
d _{R-X}	d ₄	$(a^2/2+(1-z_R-z_X)^2 c^2)^{1/2}$
d _{R-X}	d ₅	(z_R-z_X) c
d _{R-X}	d ₆	$(1+z_X-z_R)$ c
d _{R-R}	d ₇	$(a^2/2+(2z_R-1)^2 c^2)^{1/2}$

Tableau 3: Expressions analytiques des principales distances interatomiques.



Figure 5: Polyèdres de coordination dans les composés RTX de type CeFeSi



Figure 6 : Projection suivant (010) de la structure de type CeFeSi

largement différentes (atome de Mn) complètent cet environnement (Fig.5.c). On peut également remarquer que les atomes X forment un réseau de tétraèdres X_4 (centrés par T) sans contact direct X-X ($\geq a$).

Une analyse fine de la coordination métallique des éléments X et R, représentée sur la figure 6, permet de mieux comprendre les évolutions relatives des coordonnées Z_X et Z_R .

Comme l'indique la figure 6, la hauteur de l'antiprisme R_4T_4 d'une part et la position de X dans ce polyèdre (par rapport à la base carrée d'atomes T) d'autre part, sont données par les expressions :

$$H(R_4T_4) = (1-Z_R) \cdot C$$
$$h_x = Z_x \cdot C$$

En conséquence, la position relative des atomes X, par rapport aux bases carrées de R et T, est donnée par le rapport :

$$\mathbf{r}_{\mathrm{X}} = \mathbf{h}_{\mathrm{X}} / \mathbf{H}(\mathbf{R}_{4}\mathbf{T}_{4})$$

Soit :

 $\mathbf{r}_{\mathrm{X}} = \mathbf{Z}_{\mathrm{X}} / (1 - \mathbf{Z}_{\mathrm{R}})$

Pour maintenir les distances T-X et R-T à des valeurs optimales quelques soit R, il faut que le rapport r_X diminue quand la taille de l'élément R augmente. Les variations des coordonnées Z_X et Z_R (Fig 4 et tableau 1 issu de la réf. [4]) confirme cette hypothèse.

La coordination métallique de l'élément R est un antiprisme T_4R_4 (Fig 6). La hauteur de cet antiprisme d'une part et la position de R dans ce polyèdre (par rapport à la base carrée d'atomes T) d'autre part, sont données par les expressions :

$$H(T_4R_4) = Z_R \cdot C$$
$$h_R = (1-Z_R) \cdot C$$

et la position relative des atomes R, par rapport aux bases carrées de T et R, est donnée par le rapport :

$$\mathbf{r}_{\mathrm{R}} = \mathbf{h}_{\mathrm{R}} / \mathbf{H}(\mathbf{T}_{4}\mathbf{R}_{4})$$

Soit :

$$\mathbf{r}_{\mathrm{X}} = (1 - \mathbf{Z}_{\mathrm{R}}) / \mathbf{Z}_{\mathrm{R}}$$

rapport qui peut varier en fonction des affinités relatives entre atomes R ou entre les atomes R et T.

RTX	d ₁ (T-X)	Δ(%)	d ₂ (T-T)	Δ(%)	d ₃ (R-T)	Δ(%)	d ₄ (R-X)	Δ(%)	d ₅ (R-X)	Δ(%)	d ₆ (R-X)	Δ(%)	d ₇ (R-R)	Δ(%)
LaMnSi	2,559(3)	-2,4	2,954(1)	13,8	3,241(1)	1,9	3,118(2)	-2,4	3,450(5)	7,9	3,956(5)	23,8	3,837(2)	2,2
CeMnSi	2,541(3)	-3,4	2,915(1)	13,8	3,201(1)	2,3	3,070(2)	-2,4	3,356(5)	6,7	3,934(5)	25,1	3,772(2)	3,3
NdMnSi	2,539(3)	-3,4	2,890(1)	13,8	3,181(1)	1,8	3,036(1)	-3,3	3,299(4)	5,1	3,946(4)	25,7	3,737(2)	2,6
GdMnSi	2,537(7)	-3,4	2,835(1)	13,8	3,154(1)	1,5	3,969(3)	-4,9	3,18(1)	1,9	3,99(1)	27,8	3,652(2)	1,3
LaFeSi	2,382(3)	-8,4	2,898(1)	13,7	3,067(1)	-2,7	3,088(2)	-3,4	3,637(7)	13,8	3,496(7)	9,4	3,873(2)	3,2
NdFeSi	2,367(9)	-8,4	2,869(2)	13,6	3,014(3)	-2,6	3,041(6)	-3,2	3,47(2)	10,5	3,45(2)	9,9	3,779(2)	3,8
LaRuSi	2,435(8)	-8,4	2,986(1)	13,5	3,106(3)	-3,4	3,170(6)	-0,8	3,61(2)	13,0	3,49(2)	9,2	3,923(2)	4,5
NdRuSi	2,415(3)	-9,4	2,966(1)	13,7	3,037(1)	-3,9	3,129(2)	-0,4	3,422(6)	9,0	3,395(6)	8,1	3,829(2)	5,1
LaMnGe	2,652(2)	-0,4	2,010(1)	13,4	3,307(2)	4,0	3,156(2)	-2,8	3,355(4)	3,4	3,112(4)	26,7	3,853(2)	2,6
CeMnGe	2,639(1)	-1,4	2,976(1)	13,1	3,276(1)	4,7	3,114(1)	-2,5	3,284(3)	2,8	3,103(3)	28,5	3,803(2)	4,2
PrMnGe	2,643(3)	-1,4	2,963(1)	13,6	3,261(2)	-3,1	3,094(2)	-3,2	3,233(5)	1,1	3,109(5)	28,5	3,779(2)	3,4
LaCoGe	2,432(4)	-7,4	2,967(1)	13,5	3,033(3)	-3,1	3,118(3)	-4,9	3,589(9)	10,6	3,420(9)	5,4	3,964(2)	5,6
NdCoGe	2,444(6)	-6,4	2,929(1)	13,0	3,982(4)	-3,0	3,050(4)	-4,4	3,37(1)	5,6	3,44(1)	7,8	3,864(2)	6,1
LaRuGe	2,508(6)	-7,4	2,043(1)	13,6	3,112(4)	-3,2	3,191(4)	-1,7	3,51(1)	8,1	3,54(1)	9,1	3,972(2)	5,8
NdRuGe	2,509(4)	-7,4	2,023(1)	13,9	3,021(3)	-4,4	3,132(2)	-1,8	3,337(9)	4,6	3,449(9)	8,1	3,933(2)	8,0

<u>**Tableau 4**</u>: Distances interatomiques calculées et dilatation relatives correspondantes pour les composés RTX isotype de CeFeSi $[\Delta(\%) = 100(\text{dij} - (\text{ri} + \text{rj})) / \text{ri} + \text{rj}]$ avec d(ij) la distance expérimentale et (ri, rj) les rayons atomiques évalués par Teatum et al .

Comme le montrent la figure 4 et le tableau 4, les études menées sur ce type structural mettent en évidence différents jeux de coordonnées Z_R en fonction de la nature du métal de transition T.

On remarque en particulier que les valeurs de Z_R affinées dans le cas des composés du manganèse conduisent à des taux de contraction Δ_{R-Mn} positifs, suggérant ainsi une faible affinité chimique entre le manganèse et le lanthanoïde.

La structure CeFeSi est donc caractérisée par deux paramètres affinables (Z_x et Z_R) qui permettent d'ajuster les principaux contacts interatomiques caractérisés par des taux de contractions négatifs ou proches de zéro. La coordonnée Z_x permet d'obtenir un bon rapport des distances interatomiques d₁(T-X) et d₄(R-X) tandis que Z_R permet d'obtenir un bon rapport des distances d₃ (R-T) et d₇ (R-R).

2.1.2 Variation des distances interatomiques

Quatre distances interatomiques sont caractéristiques des valeurs de taux de contraction Δ ij négatives ou proches de zéro, à savoir T-X, R-T, R-R et R-X. Les variations des dilatations relatives en fonction de la taille de R sont faibles (Tableau 4) et suggèrent ainsi que les paramètres ajustables (Z_R et Z_X) compensent largement la variation de la taille de R.

En ce qui concerne les contacts T-X, il est important de noter que les distances Mn-X sont moins contractées que les distances pour T = Fe, Co, Ru dans les composés correspondants. Un comportement similaire est observé pour les composés RT_2Ge_2 [5]. Ces observations suggèrent que les liaisons Mn-X sont faibles et probablement moins covalentes que les autres liaisons T-X dans cette classe de matériaux.

Un comportement analogue apparaît au niveau des contacts R-T, caractérisés par des taux de dilatation faiblement positifs dans le cas des composés du manganèse (Tableau 4).

Ces effets sont probablement à relier à la faible affinité entre le manganèse et les lanthanoïdes soulignée précédemment.

Les quatre contacts R-X correspondant à la distance d_4 sont légèrement contractés par rapport à la somme des rayons atomiques et varient très faiblement en fonction de la taille du métal de transition. Les autres contacts R-X correspondant aux distances d_5 et d_6 , varient plus largement. Dans les composés du manganèse, la distance d_5 est beaucoup plus courte que la distance d_6 conduisant à la formation d'une pyramide à base carrée RX₅. Pour les composés des autres éléments T, les distances d_5 et d_6 sont voisines et uniformément courtes, conduisant à la formation d'un octaèdre allongé RX₆.



Figure 7 : Structure de type CeScSi



Figure 8 : Polyèdres de coordination dans les composés RTX de type CeFeSi et de type CeScSi

Pour tous les composés RTX étudiés, les contacts T-T sont toujours plus grands que la somme des rayons métalliques et leurs variations suivent celle du paramètre de maille *a*.

Par conséquent, ils varient beaucoup plus largement dans les composés du manganèse, en relation avec la variation plus marquée du paramètre de maille *a* correspondant (tableau 1 et Fig.3.a).

2.2 Composés isotypes de CeScSi

2.2.1 Description

Les composés CeScSi cristallisent dans une structure tétragonale avec le groupe d'espace I4/mmm (groupe n°139). Cette structure correspond à une variante ordonnée de la structure de type La₂Sb [6]. L'analyse de l'empilement met en évidence l'existence d'une entité structurale Ce-Si-Sc₂-Si-Ce (bloc de type 'CeMg₂Si₂' [7]) superposée le long de l'axe c (axe 4). Tous les atomes sont situés sur des positions spéciales, les atomes de l'élément R occupent la position 4e (0, 0, $Z_R \approx 0.32$), les atomes de scandium occupent la position 4c (0, 1/2, 0) et les atomes de silicium occupent la position 4e (0, 0, $Z_X \approx 0.13$). La figure 7 présente la structure de type CeScSi. On remarquera l'analogie structurale étroite avec la structure CeFeSi (voir aussi Fig.2).

* Comparaison de la structure de type CeFeSi et CeScSi.

Les positions atomiques dans les structures de type CeScSi (I4/mmm) et CeFeSi (P4/nmm) sont rassemblée dans le tableau 5.

Les deux structures sont caractérisées par deux paramètres affinables (Z_x et Z_R) qui permettent d'ajuster les principaux contacts interatomiques. La coordonnée Z_x permet d'obtenir un bon rapport des distances interatomiques d_{X-X} , d_{T-X} et d_{R-X} tandis que Z_R permet d'obtenir un bon rapport des distances d_{R-T} et d_{R-R} .

Les types structuraux CeFeSi et CeScSi sont constitués de plan carré (001) de R, X et T_2 , empilés le long de la direction c suivant la séquence : R-R-X-T₂-X-R-R mettant ainsi en évidence l'existence d'une entité structurale commune : le bloc R-X-T₂-X-R, (CeMg₂Si₂ pour le type CeScSi et BaAl₄ pour le type CeFeSi) connecté par des contacts R-R (Fig.2).

Les polyèdres de coordination des atomes R et T sont présentés sur la figure 8.

Les deux structures CeFeSi et CeScSi sont caractérisées par l'existence des polyèdres de coordination similaires de l'atome R [NC = 14] (constituées par 4 atomes X, 4 atomes T, 4 atomes R et deux atomes X supplémentaires). Par contre le polyèdre en métal de transition est

Atomes	Symétrie ponctuelle	x/a	y/b	z/c
(a) le type CeScSi				
R	4mm	0	0	Z _R
Т	mmm	0	1/2	0
Х	4mm	0	0	Z_X
(b) le type CeFeSi				
R	4mm	1/4	1/4	Z _R
Т	-42m	3/4	1/4	0
Х	4mm	1/4	1/4	Z_X

Tableau 5 : Les positions atomiques dans les structures de type CeScSi et CeFeSi



Figure 9 : Dimensions des blocs BaAl4 dans les structures de type CeFeSi et ThCr₂Si₂

différent dans les deux structures. Dans la structure CeFeSi, le métal de transition est en coordination avec quatre atomes métalloïdes [tétraèdre TX_4] et quatre atomes R voisins [tétraèdre TR_4] tandis que ces atomes de R et X forment des plans rectangulaires dans la structure de type CeScSi et les quatre atomes T forment un plan carré qui complète l'environnement du métal de transition à douze voisins [NC = 12].

Le tableau 6, qui présente les paramètres de maille et les coordonnées atomiques des composés connus qui cristallisent dans la structure tétragonale CeScSi, nous invite à proposer deux remarques importantes :

- La structure CeScSi semble stabilisée seulement avec des éléments des lanthanides R plus lourds (Gd-Tm) liées au scandium, au titane, voir au vanadium.
- La deuxième remarque est relative à la variation des distances interatomiques dans la série de composés RTi_{0.85}Mo_{0.15}Ge. On note en effet une variation importante de la valeur de Zx, qui implique les évolutions suivantes en terme de distance :
 - o 2,85 Å < d_{T-T} < 2,82 Å ; 2,79 Å < d_{T-X} < 2,93 Å ; 3,37 Å < d_{R-T} < 3,22 Å ;
 - o $3,86 \text{ Å} < d_{X-X} < 4,28 \text{ Å}$; $3,67 \text{ Å} < d_{R-R} < 3,69 \text{ Å}$.

Ceci semble indiqué que les liaisons prédominantes dans cette structure sont les liaisons T-T et R-R, qui ne varient pratiquement pas. Par contre, le contact le plus labile (X-X), avec une variation de l'ordre de 11%, ne doit pas posséder une densité électronique forte. Ceci devra cependant être confirmé par une étude de densité électronique.

Notons enfin que Morozkin et al. [8] ont réussi à stabiliser la structure de type CeScSi pour les deux nouveaux composés GdTiGe et $TbTi_{0,85}Mo_{0,15}Ge$. La substitution du Ti par des métaux de transition comme le molybdène dans la série des composés RTiGe isotypes de CeFeSi (caractérisée par une affinité très faible entre l'élément R et l'atome de Ti) et à température élevée, facilite la formation des composés RTi_{1-x}T_xGe isotypes de CeScSi.

2.3 Comportement du bloc 'BaAl₄' dans les composés RTX et RT_2X_2

Comme nous l'avons vu ci-dessus, les types structuraux CeFeSi (P4/nmm) et ThCr₂Si₂ (I4/mmm) peuvent se décrire comme deux variantes d'intercroissance de blocs BaAl₄. Le bloc BaAl₄ est défini par la séquence d 'empilement «R-X-T₂-X-R» et caractérisé par trois paramètres : h_R (hauteur du tétraèdre TR₄), h_X (hauteur du tétraèdre TX₄) et *a* (paramètres de base de la maille quadratique) (Fig.9).

Composés	a(Å)	c(Å)	c/a	$v(Å)^3$	Z _R	Z _X	Réf
GdTi _{0.85} Mo _{0.15} G	4,032(1)	15,467(1)	3,836	251,42	0,325(2)	0,125(3)	[22]
e	, , ,	, , ,	,	,	, , , ,	· 、 、 /	
TbTi _{0.85} Mo _{0.15} G	4,014(1)	15,315(1)	3,815	246,70	0,326(2)	0,126(3)	[22]
e							
DyTi _{0.85} Mo _{0.15} G	4,010(1)	15,264(1)	3,806	245,42	0,325(1)	0,126(3)	[22]
e							
HoTi _{0.85} Mo _{0.15} G	3,990(1)	15,144(1)	3,795	241,09	0,326(2)	0,130(5)	[22]
e							
ErTi _{0.85} Mo _{0.15} Ge	3,993(1)	15,107(2)	3,782	241,04	0,329(2)	0,139(4)	[22]
TmTi _{0.85} Mo _{0.15} G	3,970(1)	15,004(2)	3,779	236,45	0,330(3)	0,140(4)	[22]
е							
LuTi _{0.85} Mo _{0.15} G	3,955(1)	14,875(3)	3,760	232,66	0,330(4)	0,144(8)	[22]
e							
GdTi _{0.9} Ge	4,071(1)	15,422(1)	3,788	255,58	0,324(2)	0,127(3)	[23]
Gd _{0.9} TiGe	4,060(2)	15,415(2)	3,797	254,09	0,329(2)	0,141(7)	[23]
GdTiGe	4,060(1)	15,412(1)	3,796	254,04	0,331(2)	0,140(3)	[23]
Sm _{0.05} Gd _{0.95} TiG	4,059(1)	15,394(2)	3,792	253,62	0,328(2)	0,132(3)	[23]
е							
Sm _{0.1} Gd _{0.9} TiGe	4,053(1)	15,378(1)	3,794	252,61	0,327(2)	0,130(3)	[23]
Sm _{0.2} Gd _{0.8} TiGe	4,052(1)	15,371(1)	3,793	252,37	0,325(2)	0,125(3)	[23]
Sm _{0.3} Gd _{0.7} TiGe	4,054(1)	15,391(2)	3,796	252,94	0,326(2)	0,124(2)	[23]
Sm _{0.4} Gd _{0.6} TiGe	4,052(1)	15,383(2)	3,796	252,56	0,325(2)	0,123(3)	[23]
Sm _{0.5} Gd _{0.5} TiGe	4,072(1)	15,464(1)	3,797	256,41	0,3259(5)	0,123(1)	[23]
Sm _{0.6} Gd _{0.4} TiGe	4,067(1)	15,450(2)	3,798	255,55	0,326(1)	0,123(3)	[23]
Sm _{0.8} Gd _{0.2} TiGe	4,075(1)	15,489(2)	3,801	257,20	0,323(1)	0,125(1)	[23]
SmTiGe	4,079(2)	15,502(2)	3,800	257,92	0,323(2)	0,134(5)	[23]
Gd _{0.8} Y _{0.2} TiGe	4,064(1)	15,369(1)	3,781	253,83	0,335(2)	0,146(4)	[23]
Gd _{0.6} Y _{0.4} TiGe	4,064(1)	15,348(1)	3,776	253,48	0,327(1)	0,128(2)	[23]
Gd _{0.5} Y _{0.5} TiGe	4,060(1)	15,311(1)	3,771	252,38	0,330(1)	0,134(2)	[23]
Gd _{0.4} Y _{0.6} TiGe	4,059(1)	15,292(1)	3,767	251,94	0,330(1)	0,136(2)	[23]
Gd _{0.2} Y _{0.8} TiGe	4,053(1)	15,257(1)	3,764	250,62	0,331(2)	0,137(2)	[23]
YTiGe	4,049(1)	15,258(1)	3,768	250,14	0,333(2)	0,136(2)	[23]
GdSc _{0.05} Ti _{0.95} Ge	4,069(1)	15,416(2)	3,788	255,23	0,332(2)	0,144(4)	[23]
GdSc _{0.1} Ti _{0.9} Ge	4,077(1)	15,415(2)	3,781	256,22	0,326(2)	0,134(4)	[23]
GdSc _{0.15} Ti _{0.85} Ge	4,078(1)	15,395(2)	3,775	256,02	0,324(1)	0,126(2)	[23]
GdSc _{0.2} Ti _{0.8} Ge	4,093(1)	15,421(2)	3,767	258,34	0,324(2)	0,127(3)	[23]
GdSc _{0.3} Ti _{0.7} Ge	4,100(1)	15,397(2)	3,755	258,82	0,323(2)	0,128(3)	[23]
GdSc _{0.4} Ti _{0.6} Ge	4,129(1)	15,401(2)	3,730	262,56	0,323(2)	0,127(3)	[23]
GdSc _{0.5} Ti _{0.5} Ge	4,141(1)	15,376(2)	3,713	263,66	0,323(1)	0,128(3)	[23]
GdSc _{0.6} Ti _{0.4} Ge	4,173(1)	15,435(2)	3,698	274,92	0,322(1)	0,124(2)	[23]
GdSc _{0.8} Ti _{0.2} Ge	4,214(1)	15,482(2)	3,7673	274,92	0,321(1)	0,126(1)	[23]
GdScGe	4,256(1)	15,524(2)	3,7647	281,19	0,322(2)	0,128(2)	[23]
ZrVGe	3.754(1)	14,488(1)	3.859	204.17	0.324(2)	0.131(2)	[26]
HfVGe	3,725(1)	14,346(1)	3,851	199.05	0,324(2)	0,137(5)	[26]
GdTi ₀ 9Mno 1Ge	4,072	15,45	3,794	256.17	0,329	0,125	[24]
GdTi _{0.8} Mn _{0.7} Ge	4.06	15,23	3,751	251,04	0.370	0,140	[24]
GdTio 7Mno 3Ge	4.05	15.2	3.753	249.31	0.365	0.134	[24]
GdTi ₀ 6Mno 4Ge	4,064	15,049	3,703	248.55	0.357	0,147	[24]
GdTio 5Mno 5Ge	4.074	14.904	3.658	247.36	0.356	0.142	[24]
GdTi ₀ 4Mn ₀ 6Ge	4,076	14,863	3,646	246,93	0,355	0,143	[24]

<u>Tableau 6 :</u> Paramètres de maille et les coordonnées atomiques des composés isotype de CeScSi

Les affinements sur monocristaux des composés RTGe et RT_2Ge_2 [5] permettent de comparer les dimensions du bloc BaAl₄ dans les deux séries (Tableau 7). On observe ainsi que les composés RTGe conduisent à des blocs BaAl₄ caractérisés par des valeurs de *a* et *h_x* plus grandes et des valeurs de *h_R* plus petites que celles qui sont observées dans les blocs BaAl₄ présents dans les germaniures RT_2Ge_2 correspondants.

Cet effet est probablement relié à l'affaiblissement des interactions T-Ge dans les composés RTGe puisque les valeurs du paramètre a et h_x sont directement liées aux distances T-Ge (tableau 4). Dans ces composés, les contractions relatives des distances inter atomiques T-Ge sont 20 % plus faibles que celles qui sont mesurées dans les composés RT₂Ge₂. Ce phénomène pourrait provenir d'un transfert électronique de la couche T-Ge vers la double couche R-R, propre du type CeFeSi et caractérisée par des contacts R-R étroits.

Enfin, il faut également souligner la valeur élevée du paramètre de maille *a* observée dans les deux familles de composés du ruthénium malgré des distances Ru-X relativement courtes.

2.4 Bilan.

La détermination précise des coordonnées atomiques des composés RTX isotypes de CeFeSi fournit des informations intéressantes sur les distances interatomiques et donc sur la liaison chimique dans ce type de composés.

La structure de type CeFeSi utilise ainsi tous ses paramètres atomiques ajustables pour maintenir des valeurs optimales des distances interatomiques T-X, R-X, R-T et R-R en fonction de la taille de R. Les distances T-X mesurées montrent que les liaisons Mn-X sont plus faibles (moins covalentes ?) que les autres liaisons T-X (T = Fe, Co, Ru) et ceci dans les deux types structuraux CeFeSi et ThCr₂Si₂. Ce résultat pourrait être à l'origine du comportement magnétique particulier des atomes de Mn dans cette classe de matériaux.

Pour les mêmes éléments R, T et X, le type CeFeSi se caractérise par les distances T-X les plus longues. Ce comportement remarquable pourrait provenir d'un transfert de charge différent pour les types ThCr₂Si₂ et CeFeSi, différence qui serait corrélé à l'existence, dans ce dernier type, de contacts R-R relativement courts.

Enfin, la quasi-constance des distances Mn-X, relevée dans la série des composés RMnX suggère que les différents comportements magnétiques qui y sont observés soient principalement gérés par les variations des distances Mn-Mn et/ou Mn-X.

GdZrSb	4,261(1)	16,455(2)	3.8617	298.75	0.324(2)	0.134(2)	[24]
TbZrSb	4,253(1)	16,401(4)	3.8563	296.00	0.322(2)	0.132(2)	[25]
DyZrSb	4,240(1)	16,349(2)	3.8558	293.91	0.325(2)	0.139(2)	[25]
HoZrSb	4,234(1)	16,283(4)	3.8457	291.67	0.327(1)	0.131(1)	[25]
ErZrSb	4,213(1)	16,177(4)	3.8397	285.58	0.326(2)	0.141(2)	[25]
TmZrSb	4,174(1)	15,997(2)	3.8325	278.70	0,322(2)	0,140(2)	[25]
GdScSi	4,234(1)	15,443(2)	3,647	276,85	0,319(1)	0,12(1)	[27]
TbScSi	4,240(1)	15,410(2)	3,634	277,06	0,320	0,125(4)	[27]

Tableau 6: (suite)

	Composés	RTGe de type	CeFeSi	Composés	RT ₂ Ge ₂ de type	ThCr ₂ Si ₂
Système	a(Å)	$h_{R}(A)$	$h_{X}(A)$	a(Å)	h _R (Å)	$h_{X}(A)$
La-Mn-Ge	4,257	5,061	3,163	4,191	5,482	2,871
La-Co-Ge	4,196	4,381	2,46	4,103	5,124	2,400
La-Ru-Ge	4,304	4,495	2,576	4,287	5,060	2,333

<u>*Tableau 7*</u>: Dimensions du bloc $BaAl_4$ dans les germaniures de type CeFeSi et ThCr₂Si₂.

Ce sont ces aspects cristallochimiques originaux qui nous ont incité a poursuivre les recherches physico chimiques pour des composés choisis, qui viennent enrichir les familles de composés isotypes de CeFeSi, $ThCr_2Si_2$ et CeScSi.

2.5 Références bibliographiques relatives au chapitre II

[1]	E.Hovestreydt, J. Less-Common Metals, 59 (1978) 79
[2]	R.Welter, Thèse de Doctorat de l'Université Henri Poincaré Nancy I, (1994)
[3]	O.I.Bodak, E.I.Gladyshevskii, P.I.Kripyakevich, Zh.Struct.Khem. 11 (1970) 283
[4]	R.Welter, I.Ijjaali, G.Venturini, B.Malaman, J. Alloys Compounds. 265 (1998), p. 196-200.
[5]	G.Venturini and B.Malaman, J. Alloys Compounds. 235 (1996), p.201.
[6]	I.A. Tskhadadze, V.V. Chernyshev, A.N. Streletskii, V.K. Portnoy, A.V. Leonov, I.A. Sviridov <i>et al. Mat. Res. Bull.</i> 34 (1999), p. 1773.
[7]	E. Parthé and B. Chabot In: K.A. Gschneider, Jr. and L. Eyring, Editors, <i>Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths</i> Vol. 6, North- Holland, Amsterdam (1984), p. 33.
[8]	R. Welter, A.V. Morozkin, V. Klosek, A. Verniere and B. Malaman J. Alloys Compounds 307 (2000), p. 207.
[9]	W. Dôrrscheidt and H. Schâfer, Z. Naturforsch., 31b, (1976), 1050.
[10]	A.Dascoulidou, P.Müller, W.Bronger, Z. anorg. allg. Chem, 624 (1998) 119
[11]	O.I.Bodak, E.I.Gladyshevskii, P.I.Kripyakevich, Inorganic Materials 2(12), (1996) 1861
[12]	R.Welter, G.Venturini, B.Malaman, J. Alloys Compounds, 206 (1994) 55

[13]	R.Welter, G.Venturini, E.Ressouche, B.Malaman, J. Alloys Compounds, 210 (1994) 273
[14]	R.Welter, G.Venturini, B.Malaman, J. Alloys Compounds, 189 (1992) 49
[15]	R.Welter, G.Venturini, E.Ressouche, B.Malaman, J. Alloys Compounds, 210 (1994) 279
[16]	R.Welter, G.Venturini, B.Malaman, E.Ressouche, J. Alloys Compounds, 202 (1993) 165
[17]	A.V.Morozkin, Yu.D.Seropegin, A.V.Leonov, I.A.Sviridov, I.A.Tskhadadze, S.A.Nikitin, J. Alloys Compounds, 267 (1998) L14
[18]	R.Welter, A.Vernière, G.Venturini, B.Malaman, J. Alloys Compounds, 285 (1998) L5-L7
[19]	R. Welter, G.Venturini, E.Ressouche, B.Malaman, J. Alloys Compounds, 228 (1995) 59
[20]	R.Welter, B.Malaman, G.Venturini, Solid State Comm., 108 (1998) 933-938
[21]	R.Welter, G.Venturini, E.Ressouche, B.Malaman, J. Alloys Compounds, 201 (1993) 191
[22]	A.V. Morozkin and I.A. Sviridov J. Alloys Compounds 296 (2000), p. L6-L7.
[23]	A.V. Morozkin, L. M. Viting, I.A. Sviridov and I.A. Tskhadadz J. Alloys Compounds 297 (2000), p. 168-175.
[24]	B. Tyszka, J. Szade. J. Alloys Compounds 354 (2003), p. 64-71.
[25]	A.V. Morozkin and I.A. Sviridov J. Alloys Compounds 320 (2001), p. L1-L2.
[26]	A.V. Morozkin J. Alloys Compounds 289 (1999), p. L10-L11.
[27]	A.V. Morozkin, Yu.D. Seropegin, V.K. Portnoy, A.V. Leonov and I.A. Sviridov J. Alloys Compounds 278 (1998), p. L1-L5.

Études magnétiques de la solution RRu_{1-x}Fe_xSi (R= Pr, Nd) isotype de CeFeSi

Introduction.

Beaucoup de composés de formule RTSi (R = lanthanoïde, T= métal de transition) ont été synthétisés durant les années précédentes [1]. Une majorité de ces composés cristallise dans la structure type CeFeSi [2] caractérisée par l'empilement de tranches 'W' et 'BaAl₄'[3].

L'existence d'une bicouche R-R à contacts directs entre lanthanoïdes dans ce type structural (voir chapitre II) incite à une attention toute particulière, puisqu'on peut s'attendre à des couplages magnétiques directs forts, impliquant, par exemple, des températures de mise en ordre magnétique élevées pour certains de ces composés. C'est ce qui a été effectivement observé dans les cas, par exemple, de NdRuSi [4] ou plus récemment, NdTiGe [4], avec une température de mise en ordre proche de 170 K. Par ailleurs, certains représentant de cette famille de composés ne présentent pas de transition magnétique au-dessus de 2K. C'est par exemple le cas de PrFeSi ou PrCoSi. Pour tenter d'analyser plus finement ces phénomènes,

nous avons décidé de synthétiser et d'étudier des composés dans lesquels une substitution progressive d'un métal de transition par un autre serait envisagée.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes fixés comme but d'étudier le comportement magnétique du sous-réseau de néodyme et praséodyme en fonction de la substitution Fe/Ru dans le domaine où la solution solide R(Fe,Ru)Si devait être isotype de CeFeSi.

Nous présentons dans ce chapitre tout d'abord les données bibliographiques concernant les composés ternaires RRuSi et RFeSi (R = Nd, Pr). Ensuite, nous décrirons notre travail de synthèse et de caractérisation magnétique de 7 nouveaux composés quaternaires, isotypes de CeFeSi, appartenant aux solutions solides RRu_{1-x}Fe_xSi (R = Pr, Nd).

3.1 Comportement magnétique des composés RFeSi (R = Nd-Pr).

Les phases RFeSi étaient les premiers isotypes de CeFeSi connus [2]. Les principaux paramètres magnétiques des composés RFeSi avec (R = Ce, Pr, Nd) sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

Composés	T _C (±2) (K)	$\theta_{p}(\mathbf{K})$	$\mu_{eff}\left(\mu_{B}\right)$	$g\sqrt{J(J+1)}$ ($\mu_{\rm B}$)	H _C à 4.2K (KG)	M(4.2K,20KG)	$gJ\left(\mu_{B} ight)$
CeFeSi	-	-	-	2,54	-	-	2,14
PrFeSi	-	35	3,62	3,58	-	-	3,2
NdFeSi	25	20	3,90	3,62	1,4	1,4	3,28

La susceptibilité de CeFeSi est très faible et indépendante de la température, ce composé a donc un comportement paramagnétique de Pauli.

Ce comportement indique aussi que le fer ne porte pas de moment magnétique, comme dans les autres siliciures ternaires RFe_2Si_2 et $RFeSi_2$ [5-6]. Dans CeFeSi, le cérium est dans un état de valence intermédiaire en accord avec les conclusions tirées des variations des paramètres de maille observées dans cette série. Un comportement similaire a été observé dans les phases CeFe₂Si₂ et CeFeSi₂ [5-6].

Les autres siliciures (R = Nd-Pr) sont paramagnétiques à la température ambiante et la variation de leur susceptibilité en fonction de la température suit une loi de type Curie-Weiss.



Figure1: Structure magnétique de composé NdFeSi déduite de la diffraction des neutrons



Figure2: Structure magnétique des composés NdRuSi et PrRuSi déduite de la diffraction des neutrons

L'étude neutronique de la série RFeSi [7], confirme les principaux résultats déduits des mesures magnétiques, et a permis de conclure les points suivants :

- Absence de moment sur le fer.
- Pas de mis en ordre du Pr au-dessus de 1,5K, contrairement aux composés PrFe₂Si₂ et PrFeSi₂ [5-6].
- Mise en ordre ferromagnétique du sous-réseau de lanthanoïde à basse température pour Nd à T_c = 25 K.
- Couplage ferromagnétique des lanthanoïdes au sein de leurs plans (001) avec l'axe de facile aimantation parallèle à la direction d'empilement (axe c), en accord avec la forte anisotropie uniaxiale mise en évidence par les mesures magnétiques macroscopiques.
- Faible réduction de la valeur du moment magnétique dans le cas du néodyme.

La structure magnétique de NdFeSi (figure 1), déterminée à partir de la diffraction des neutrons, se décrit donc comme un empilement de plans de Nd (001) ferromagnétiques, ferromagnétiquement couplés le long de c avec la séquence ++++, avec l'axe c comme axe de facile aimantation.

3.2 Études magnétiques des composés RRuSi (R = Nd-Pr)

L'étude magnétique des phases RRuSi (R= Nd-Pr) a été réalisé par R. Welter et al. [8]. L'ensemble des paramètres magnétiques est rassemblé dans le tableau ci-dessous :

Composés	T _N (K)	T _C (K)	$\mu_{eff}\left(\mu_{B}\right)$	$\theta_{p}(\mathbf{K})$	$\sigma_{S} (\mu_{B} \text{ mol}^{-1})$	H _C (KG)
CeRuSi	-	-	2,56	-52	-	-
PrRuSi	73	-	3,52	7	-	-
NdRuSi	74	-	3,46	29	-	-

3.2.1 Détermination des transitions magnétiques.

D'après les mesures magnétiques macroscopiques, les composés RRuSi (R = Pr-Nd) sont antiferromagnétiques avec des températures de transition relativement élevées (tableau au-dessus).

Notons ici que les températures de transitions antiferromagnétiques observées pour PrRuSi et NdRuSi (respectivement 73 K et 74 K) étaient les plus élevées connues à cette



Figure 3: Distances interatomiques R-R dans les structures de type CeFeSi

Type structure	Symétrie locale	Distances intra	Dist	ances interpla	naires (Å)	
CeFeSi	4mm	4mm (4×).4,07 (Jo)		5,32 (J1)	(4×).3,77 (J2)	(2×).6,90 (J3)

Tableau 1: Quelques distances interatomiques R-R dans les structures de type CeFeSi (les distances sont calculées pour les composés au néodyme correspondants)

époque pour ces 'ions' placés dans un environnement non magnétique. Szytula [6], dans sa revue des propriétés magnétiques concernant les phases intermétalliques associant un lanthanoïde, un métal de transition et un métalloïde, signalait auparavant une mise en ordre antiferromagnétique du néodyme à 56 K dans NdRh₂Si₂, température record jusqu'ici dans ce type de matériaux.

3.2.2 Diffraction des neutrons.

Les composés PrRuSi et NdRuSi ont été étudiés par diffraction des neutrons sur poudre. La structure magnétique des composés PrRuSi et NdRuSi (figure 2) se décrit donc comme un empilement de plans (001) ferromagnétiques, antiferromagnétiquement couplés le long de c avec la séquence +--+, avec l'axe c comme axe facile.

Les valeurs des moments magnétiques du praséodyme et du néodyme déduits de la diffraction des neutrons sont regroupés dans le tableau ci- dessous:

Composés	T _N (K)	M_R à 2K (μ_B)	$GJ\left(\mu_{B} ight)$
PrRuSi	73(2)	2,67(4)	3,20
NdRuSi	74(2)	2,81(5)	3,28

3.3 Analyse des interactions magnétiques

Comme décrit au chapitre 2, le type structural CeFeSi est considéré comme un empilement de bloc $BaAl_4$ (contenant les plans de métal T et unité de base de la structure type $ThCr_2Si_2$) connectés par des tranches R-R (fig.3).

Plusieurs interactions magnétiques entre lanthanoïdes doivent être considérées (fig3 et tableau 1) :

 J_0 : dans les plans de lanthanoïdes (d_0 et d_0 ')

J₁ : entre les plans R bordant le bloc BaAl₄ adjacents (d₁)

 J_2 : entre les premiers voisins des blocs BaAl₄ adjacents (d₂) (pour les composés RTX (bloc W) uniquement).

J₃ : entre seconds voisins R des blocs BaAl₄ adjacents (d₃).

3.3.1 Cas des composés au fer.

Dans la série RFeSi (Fig1), l'interaction J_2 (entre blocs -Fig 3) qui s'exerce entre atomes R séparés par des distances voisines de celles observées dans l'état métallique (interaction directes « R-R »), est toujours positive. Par conséquent, l'hypothèse d'une interaction J_1 positive (comme dans la série 122) est en accord avec le ferromagnétisme des phases RFeSi.

Dans ces conditions, J_3 doit être positive.

Les blocs BaAl₄ sont donc le siège de comportements électroniques identiques puisque les interactions R-R à travers ces blocs sont ferromagnétiques quelle que soit la structure (CeFeSi ou ThCr₂Si₂) dans laquelle ce bloc est engagé.

3.3.2 Cas des composés au ruthénium.

Les composés RRuSi avec (R = Pr, Nd) sont caractérisés par la structure antiferromagnétique présentée dans la figure 2, l'interaction J_2 (interaction directe « R-R ») est négative. Par conséquent, une interaction J_1 positive (comme dans les composés 122 correspondants) implique la séquence de couplage +--+ observée pour tous les composés RRuX isotypes de CeFeSi.

On peut aussi remarquer que l'arrangement antiferromagnétique le plus simple +-+n'a jamais été observé. Il impliquerait des interactions J_1 et J_2 simultanément négatives.

3.4 Bilan à propos des composés RFeSi et RRuSi.

L'étude des composés RTX où T est un métal de transition non magnétique montre un parallélisme étroit entre leurs propriétés magnétiques et celles des isotypes de Th Cr_2Si_2 correspondants. Le bloc R-X-T₂-X-R commun à ces deux types structuraux se comporte comme entité qui est le siège de comportement magnétique similaire, fonction du métal de transition. Ce résultat donne une réalité physique au bloc BaAl₄ utilisé par le cristallochimiste dans ses descriptions structurales.

Leurs structures magnétiques se caractérisent par un empilement le long de c de plans ferromagnétiques d'élément R et les différents comportements magnétiques observés dans chaque famille (111 et 122) ne dépendent que des interactions interblocs.

Cette conclusion n'est pas surprenante puisque l'on peut penser qu'un arrangement identique d'atomes liés par des contacts intra-atomiques semblables doit être le fruit de liaisons chimiques identiques. Comme celles-ci sont assurées par des électrons qui transmettent le magnétisme, une distribution similaire de ceux-ci doit raisonnablement conduire à des couplages magnétiques identiques.

Il était cependant nécessaire, de notre point de vue, de compléter ces résultats par une étude de solutions solides telles que $PrRu_{1-x}Fe_xSi$ et $NdRu_{1-x}Fe_xSi$ dans lesquelles le couplage

Composés	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	Référence
PrRuSi	4,204(3)	6,880(5)	121,6(3)	[1]
PrRu _{0,50} Fe _{0,50} Si	4,118(2)	6,899(3)	117,0(3)	Présent travail
PrRu _{0,35} Fe _{0,65} Si	4,106(2)	6,910(3)	116,5(3)	Présent travail
PrRu _{0,20} Fe _{0,80} Si	4,085(2)	6,928(3)	115,6(3)	Présent travail
PrFeSi	4,076(2)	6,952(4)	115,3(3)	[4]
NdRuSi	4,197(4)	6,807(9)	119,9(3)	[7]
NdRu _{0,5} Fe _{0,5} Si	4,116(2)	6,864(3)	116,3(3)	Présent travail
NdRu _{0,4} Fe _{0,6} Si	4,095(2)	6,863(3)	115,1(3)	Présent travail
NdRu _{0,3} Fe _{0,7} Si	4,081(2)	6,871(3)	114,4(3)	Présent travail
NdRu _{0,2} Fe _{0,8} Si	4,076(2)	6,869(3)	114,1(3)	Présent travail
NdFeSi	4,069(2)	6,902(3)	114,2(3)	[4]

Tableau 2 : RRu_{1-X}Fe_X (R= Pr,Nd) : données cristallographiques



<u>Figure 4</u> : Diffractogrammes des composés NdRu_{0.5}Fe_{0.5}Si et PrRu_{0.5}Fe_{0.5}Si à 300 K. Les indices en gras correspondent aux pics de Bragg des composés équiatomiques. Les autres correspondent aux impuretés isotypes de ThCr₂Si₂.

lanthanoïde-lanthanoïde sera suivi en fonction de la valeur de x. Il était particulièrement important de détecter pour quelle valeur de x il y a apparition d'un ordre magnétique pour les composés base praséodyme, et pour que quelle valeur de x on observe une modification du couplage J2 pour les composés base néodyme. Ce couplage J2 est en effet positif pour NdFeSi et négatif pour NdRuSi.

3.5 Études magnétiques des solutions solides $RRu_{1-X}Fe_XSi$ (R = Nd, Pr)

La stratégie mise en place pour cette étude a été la suivante :

- a) Synthèse de compositions choisies pour chacun des systèmes.
- b) Caractérisation thermomagnétique des échantillons suffisamment purs.
- c) Etude par diffraction des neutrons pour des compositions choisies en fonction des résultats des mesures magnétiques macroscopiques.

3.5.1 Synthèse et paramètres cristallographiques.

Les échantillons ont été préparés par fusion, au four à induction, des mélanges stœchiométriques. Les lingots obtenus sont ensuite broyés et fondus plusieurs fois afin d'obtenir une homogénéisation optimisée. Un recuit de 15 jours à 1273K complète ce traitement.

La pureté des échantillons et les paramètres de maille ont été déterminés par diffraction des rayons X sur poudre (rayonnement CuK α , avec un étalon interne de silicium). Cette caractérisation montre clairement que l'ensemble des échantillons de composition (Nd,Pr)Ru_{1-X}Fe_XSi (0,5 ≤ x ≤ 1) cristallisent dans la structure tétragonale isotype de CeFeSi. (Fig.4)

Malgré les nombreux essais de synthèse, la présence systématique d'un peu d'impureté identifiée comme étant des phases de type $RFe_xRu_ySi_2$ isotypes de $ThCr_2Si_2$. (entre 5 % et 10%) ne peut pas être évitée (Fig.4).

Nous avons dans un premier temps synthétisé les composés $RRu_{0,5}Fe_{0,5}Si$ (R = Pr, Nd). Puisque leurs études thermomagnétiques ont clairement démontré que leurs structures magnétiques sont identiques à celles des ternaires (Pr,Nd)RuSi, nous avons décidé d'étudier particulièrement les composés riches en fer pour les deux solutions solides $PrRu_{1-x}Fe_xSi$ et NdRu_{1-x}Fe_xSi. Le tableau 2 présente les composés synthétisés pour les deux systèmes.

Composés	$\theta p(K)$	$\mu_{_{eff}}\left(\mu_{_{B}}\right)$	T _c (K)	T _N (K)	Ms(4K)	Référence
PrRuSi	7	3,52	-	73(2)	_	[10]
PrRu _{0,50} Fe _{0,50} Si	15	3,57	-	47(2)	0.0(1)	Présent travail
PrRu _{0,35} Fe _{0,65} Si	25	3,50	-	35(2)	0.0(1)	Présent travail
PrRu _{0,20} Fe _{0,80} Si	26	3,49	-	18(3)	0.2(1)	Présent travail
PrFeSi	35	3,62	-	-		[11]
NdRuSi	29	3,46	-	74(2)	-	[8]
NdRu _{0,5} Fe _{0,5} Si	26	3,70	-	45(2)	0.1(1)	Présent travail
NdRu _{0,4} Fe _{0,6} Si	22	3,69	-	36(2)	0.2(1)	Présent travail
NdRu _{0,3} Fe _{0,7} Si	20	3,76	23(2)	-	1.9(1)	Présent travail
NdRu _{0,2} Fe _{0,8} Si	18	3,73	25(2)	-	2.0(1)	Présent travail
NdFeSi	20	3,90	25(2)	-	1.4(1)	[11]

<u>**Tableau 3**</u>: RRu_{1-x} Fe_xSi (R = Pr, Nd) : données magnétiques



<u>Figure 5</u>: Evolution thermique de la susceptibilité magnétique pour les composés NdRu_{1-x}Fe_xSi (x = 0.5, 0.6, 0.7 et 0.8). En insertion, les courbes de première aimantation à 4,2 K pour les composés NdRu_{0.2}Fe_{0.8}Si et NdRu_{0.3}Fe_{0.7}Si

3.5.2 Mesures magnétiques macroscopiques.

Les mesures magnétiques ont été effectuées sur un magnéto-susceptométre MANICS (entre 4,2 K et 300 K) dans les domaines jusqu'à 1,7 Tesla. Les 5 à 10% d'impureté de RRu₂Si₂ dans les échantillons empêche dans tous les cas une étude précise du domaine paramagnétique. Nous avons cependant rassemblé dans le tableau 3 les valeurs de Θp et μ_{eff} déduits de nos mesures magnétiques. Ces valeurs sont à prendre avec précaution du fait de la présence d'impureté dans les échantillons.

Seul les composés NdRu_{0,3}Fe_{0,7}Si et NdRu_{0,2}Fe_{0,8}Si montrent une aimantation spontanée à 4,2 K ($M_s \approx 2\mu_B$) et la température de curie est détecté à environ 24(2) K dans les deux cas (Fig.5).

Pour les autres composés étudiés, la variation thermique de la susceptibilité magnétique montre clairement des transition antiferromagnétiques, comprise entre 47 et 18 K (tableau 3 et figure 6).

On n'observe aucune transition métamagnétique pour tous les composés étudiés, pour des champs magnétiques allant jusqu'à 1,7 Tesla.

3.5.3 Diffraction des Neutrons.

a) Remarques préliminaires.

Compte tenu des résultats de nos mesures de susceptibilité magnétique, d'une part, et de la disponibilité des diffractomètres de poudres de l'ILL à ce stade de nos travaux de thèse, d'autre part, nous avons adopté la stratégie suivante : enregistrement des composés NdRu_{1-x}Fe_xSi (x = 0,5, 0,60 et 0,7) et PrRu_{1-x}Fe_xSi (x = 0,5, 0,65 et 0,80)

b) Enregistrement des spectres

Les diffractogrammes neutroniques de tous les composés base praséodyme ont été étudiés à l'aide du multidétecteur DN5 (Siloe, CENG, Grenoble) avec la longueur d'onde (λ = 2,491 Å) et les composés base néodyme avec le multidétecteur D1B (ILL, Grenoble) avec une longueur d'onde (λ = 2,523 Å).

Le facteur d'échelle, les positions atomiques de Z_{Si} , Z_{Ru} , f_{cor} et le moment magnétique du praséodyme ont été affinés par le programme MXD (Mixed Crystallographic Executive for Diffraction), employant un procédé convenable de moindres carrés [9]. Compte tenu des sections efficaces de diffusion du fer et du ruthénium, pour le cas de la solution solide PrRu₁₋ _xFe_xSi, b_{Fe} = 0,945 fm, b_{Ru} = 7,03 fm, b_{Si} = 4,149 fm et b_{Pr} = 4,58 fm, ce programme permet



Figure 6: Evolution thermique de la susceptibilité magnétique pour les composés $PrRu_{1-x}Fe_xSi$ (x = 0.5, 0.65 et 0.8). En insertion, les courbes de première aimantation à 4,2 K pour les mêmes composés.



Figure 7 : Les diffractogrammes neutroniques du composés $PrRu_{0.35}Fe_{0.65}Si$ à 2 et 150 K.

d'ajuster simultanément des intensités nucléaires et magnétiques aux intensités observées. Les valeurs des paramètres affinés ainsi que les intensités calculées et observées, les constantes de réseau et le facteur de confiance sont regroupés dans le tableau 4.

	PrRu.2Fe.8Si			PrRu _{.35} Fe _{.65} Si				PrRu,5Fe,5Si				
	15) K	2	K	15	0 K	2	K	150) K	2	K
Hkl	F_{calc}^2	F_{obs}^2	F_{calc}^2	F_{obs}^2	F_{calc}^2	F ² _{obs}	F_{calc}^2	F_{obs}^2	F_{calc}^2	F_{obs}^2	F_{calc}^2	F_{obs}^2
001/2	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-
001	26.4	26.4(5)	26.2	26.4(5)	17.1	17.2(3)	17.2	17.3(5)	12.2	13.4(3)	13.1	14.6(5)
003/2	0	-	55	-	0	-	2.2	-22(1)	0	-	24.2	- 22 6(4)
101/2	0.1	-	0.1	0(1)	0.4	-	0.4	22(1)	03	-	0.25	0.2(1)
101	33	$\frac{-}{22(1)}$	3.3	- 2 2(9)	2.5	-3(2)	2.5	3(1)	1.55	-145(8)	1.5	1.0(5)
102/2	0	-	0.0	-	0	-	0.2	-	0	-	0.2	-
1105/2	0.02	-	0.0	-	0	-	0	-	0.2	-	0.2	-
111/2	0	-	2.2	2.2(5)	0	-	9.1	11(1)	0	-	13.9	13.2(7)
005/2	121	124(4)	120	120(2)	121	126(2)	121	125(2)	110 /	110(2)	110	122(1)
111	151	134(4)	150	129(2)	121	120(3)	121	123(2)	110.4	119(2)	50	122(1)
102	62.7	62(3)	63	69(2)	55	50(3)	56	53(2)	49.5	46(2)	50	46(1)
113/2	0	-	4.4	2.5(10)	0	-	17	19(2)	0	-	25	31(1)
105/2	29	27(2)	31	28(2)	17	18(2)	21	26(3)	12.8	14(2)	19.2	21(1)
112	314	313(4)	313	318(3)	235	250(4)	252	249(3)	220	215(3)	234	226(2)
200												
201/2	243	238(7)	245	240(5)	288	275(8)	294	300(10)	311	318(5)	307	314(2)
115/2												
103 201	117	118(6)	117	119(3)	134	130(6)	136	132(5)	128	117(5)	123	120(2)
201												
a(Å)	4.08	35(2)	4.08	32(3)	4.10	06(2)	4.10	2(3)	4.11	8(2)	4.11	8(2)
c(Å)	6.92	28(5)	6.91	1(5)	6.91	10(5)	6.89	3(5)	6.89	9(5)	6.88	7(5)
Fcor	1.04	4(1)	1.0	4(1)	1.1	9(1)	1.1	9(1)	1.28	3(2)	1.25	5(2)
Zsi	0.182(2)		0.18	32(2)	0.17	70(2)	0.17	0(2)	0.17	2(2)	0.17	6(4)
ZPr	0.681(2)		0.68	31(2)	0.68	83(2)	0.683(2)		0.680(2)		0.68	0(2)
 u u	()	0.9) (4)		0	1.6	7(2)	()	2.03	8(5)
R(%)		3		6		4		3	4	ļ	5	5

<u>**Tableau 4</u>** : Intensités observées et calculées ainsi que les paramètres affinées à 150 et 2 K pour les composés PrRu_{.2}Fe_{.8}Si, PrRu_{.35}Fe_{.65}Si et PrRu_{.5}Fe_{.5}Si.</u>

Pour les composés à base de néodyme, les affinements ont été menés par la méthode de Rietveld, en utilisant le programme FULLPROF (Cf. chapitre 1).

Pour tous les composés, les diffractogrammes neutroniques (fig.8) ont été enregistrés entre 150 et 2 K dans le but de déterminer la structure magnétique et de mesurer la valeur du moment magnétique du lanthanoïde.



Figure 8: Diffractogrammes neutroniques du composé NdRu_{0.30}Fe_{0.70}Si à 5 et 200 K

	NdRu _{0,5} Fe _{0,5}	Si	NdRu _{0,4} Fe	_{0,6} Si	NdRu _{0,3} Fe _{0,}	NdRu _{0,3} Fe _{0,7} Si	
	273K	2K	153K	2K	195K	7K	
a (Å)	4,118(1)	4,117(1)	4,095(1)	4,097(1)	4,081(1)	4,081(1)	
c (Å)	6,878(3)	6,847(3	6,863(2)	6,849(3)	6,871(2)	6,856(2)	
Z _{Nd}	0,672(2)	0,673(1	0,675(1)	0,678(1)	0,677(2)	0,677(1)	
Z _{Si}	0,174(4)	0,179(3	0,180(2)	0,186(3)	0,179(4)	0,179(3)	
f _{cor}	1,20(1)	1,19(1)	1,19(1)	1,17(1)	1,18(2)	1,18(1)	
μ//c (μB)	-	2,8(1) AF	-	2,7(1) AF	-	2,6(2) F	
μ//a (μB)	-	-	-	-	-	1,3(1) AF	
μ total (μB)	-	2,8(1)	-	2,7(1)	-	2,9(2)	
R _n (%)	6,59	6,18	3,06	4,10	5,55	4,3	
R _m (%)	-	4,80	-	15,6	-	15	
R _{wp} (%)	12,0	16,3	9,44	12,7	12,3	11,9	
R _e (%)	4,87	3,57	5,31	6,21	5,57	2,4	

<u>Tableau 5</u>: NdRu_{1-x}Fe_xSi : paramétres de maille, moments magnétiques et facteurs résiduels déduits de l'étude neutronique.

c) Résultats des affinements.

À 150 K, les diffractogrammes neutroniques de tous les composés étudiés (Fig 7 et 8) sont caractérisés par seule diffusion nucléaire dans le système tétragonal qui vérifient les conditions d'extinction du groupe d'espace P4/nmm. Ceci confirme clairement et sans ambiguïté la structure de type CeFeSi de tous les composés analysés au cours de cette étude.

d) Structures magnétiques.

Au-dessous de la température de transition T_N (ou Tt dans le cas de NdRu_{0.3}Fe_{0.7}Si), les réflexions magnétiques supplémentaires dues à une mise en ordre magnétique (antiferromagnétique) du sous-réseau de lanthanoïde apparaissent sur les diffractogrammes neutroniques (Fig 7 et 8). Les pics restants sont caractéristiques de la seule diffraction nucléaire.

Ce résultat est en accord avec nos mesures magnétiques macroscopique (mesures de susceptibilité).

Le doublement de la maille chimique selon c et l'absence de contribution magnétique sous les réflexions (0 0 1/2) montrent que les moments magnétiques sont dirigés suivant c (la composante vectorielle du facteur de structure magnétique s'annule pour ces réflexions).

La structure magnétique des composés $PrRu_{1-X}Fe_XSi$ et $NdRu_{1-X}Fe_XSi$ se décrit donc comme un empilement de plans (001) ferromagnétiques, antiferromagnétiquement couplés le long de l'axe c avec deux séquences possibles :

+--+ (i.e J2<0 et J1>0) ou ++-- (i.e J2>0 et J1<0).

Les affinements, dont les résultats sont regroupés dans les tableaux 4 et 5, nous permettent de choisir sans ambiguïté la séquence +--+ (i.e J2< 0 et J1> 0) (Fig 9 (a)) comme déjà observé pour le composé NdRuSi [8] et le composé PrRuSi [10].

Les valeurs affinées (à 2 K) des moments magnétiques du praséodume sont 2,03(5) μ_B , 1,67(3) μ_B et 0,9(4) μ_B pour PrRu_{0,5}Fe_{0,5}Si, PrRu_{0,35}Fe_{0,65}Si et PrRu_{0,2}Fe_{0,8}Si, respectivement, et du néodyme sont 2,8(1) μ_B et 2,7(1) μ_B pour NdRu_{0,5}Fe_{0,5}Si et NdRu_{0,40}Fe_{0,60}Si respectivement.

Ces valeurs sont plus faibles que la valeur théorique des moments des ions libres de Pr^{3+} et Nd^{3+} (gJ = 3,2 μ_B), et diminuent nettement avec l'augmentation de x dans le cas de la solution solide $PrRu_{1-x}Fe_xSi$.

L'évolution thermique des réflexions magnétiques indique que la mise en ordre magnétique s'effectue à 45(5), 35(5), 20(3), 45(5) et 37(5) pour $PrRu_{0.5}Fe_{0.5}Si$, $PrRu_{0.35}Fe_{0.65}Si$ $PrRu_{0.2}Fe_{0.8}Si$, $NdRu_{0.5}Fe_{0.5}Si$ et $NdRu_{0.40}Fe_{0.60}Si$, respectivement. Ces valeurs sont en bon


<u>Figure 9</u>: Structure magnétique des composés $PrRu_{0.50}Fe_{0.50}Si$, $PrRu_{0.35}Fe_{0.65}Si$, $PrRu_{0.20}Fe_{0.80}Si$, $NdRu_{0.40}Fe_{0.60}Si$ (a) et $NdRu_{0.30}Fe_{0.70}Si$ (b) à 2 K.

accord avec celles déduites des mesures magnétiques macroscopiques (mesures de susceptibilité).

En ce qui concerne le composé NdRu_{0,3}Fe_{0,7}Si, on observe une augmentation de l'intensité des raies nucléaires (Fig 8), à l'exception des raies (001), indiquant une mise en ordre ferromagnétique additionnelle. L'absence de contribution magnétique sous les réflexions (001) montre que les moments magnétiques sont dirigés suivant l'axe c. À partir de ces observations, le meilleur affinement (tableau 5) est obtenu avec une structure ferromagnétique oblique, comme dessiné dans la (Fig 9(b)). À 5 K, la valeur du moment magnétique du Nd est 2,9 μ_B . Cette valeur est plus faible que celle de l'ion libre Nd³⁺ (gJ = 3,2 μ_B), mais plus proche que celle observée dans NdFeSi [11]. La valeur de la température de Curie 22 (5) K déduite de l'évolution thermique des réflexions (101) est en accord avec les mesures de la susceptibilité.

3.6 Discussion

Les résultats obtenus au cours de cette étude nous permettent de proposer quelques remarques. La première remarque est liée à la stabilité chimique des nouveaux composés synthétisés. En effet, les systèmes $PrRu_{1-x}Fe_xSi$ et $NdRu_{1-x}Fe_xSi$ forment des solutions solides complètent et conservent le type structural CeFeSi quelques soit la valeur de x.

De plus, nous n'avons observé aucune mise en ordre chimique des atomes de ruthénium et de fer sur le site 2(a) du groupe P4/nmm.

La deuxième remarque est liée au comportement magnétique du sous-réseau de R dans les deux solutions solides :

- i. Pour les composés de praséodyme, la structure magnétique (AF II) reste la même malgré la variation de la valeur de x. Par contre la valeur du moment magnétique du praséodyme diminue fortement de 2,7 μ_B (x = 0) à 0 μ_B pour x = 1. Ce comportement est clairement identifié dans la Figure 10, qui montre la corrélation entre la valeur du moment magnétique de R en fonction du rapport de c/a.
- ii. Au contraire, pour les composés base néodyme, la valeur du moment magnétique de Nd reste approximativement la même ($\approx 2.7 \mu_B$). On observe par contre une modification de la structure magnétique, induisant une nouvelle structure ferromagnétique oblique (Fig 9), qui n'a pas encore observé dans les composés de type CeFeSi.



Figure 10 : Valeur du moment magnétique en fonction du rapport de c/a pour les composés (Pr,Nd)Ru_{1-x}Fe_xSi et (Pr,Nd)TiGe



<u>Figure 11</u>: Températures de transition magnétique en fonction du rapport c/a pour les composés (Pr,Nd) $Ru_{1,x}Fe_xSi$ et (Pr,Nd)TiGe

Cette nouvelle structure magnétique est caractérisée par une valeur positive de J2 comme dans le cas du composé NdFeSi [11], tandis que J2 est négatif pour les autres structures magnétiques décrites dans ce travail, comme pour les composés RRuX [8 et 10]. Il faut néanmoins noter que les interactions antiferromagnétiques entre les atomes R dans le bloc W (induisant la structure ferromagnétique oblique) indiquent clairement que J2 doit être considérée comme une interaction plus complexe que simplement positive ou négative.

Pour bien expliquer ce point, il serait très intéressant à stabiliser un composé de type CeFeSi (avec cette nouvelle structure ferromagnétique oblique), pour lequel nous pourrions obtenir un monocristal de taille suffisante pour déterminer la densité de spin par diffraction de neutron.

En ce qui concerne la direction d'empilement des moments magnétiques pour tous les composés étudiés, il est probable qu'elle soit déterminer par le signe A_0^2 (potentiel électrostatique), qui semble être positif pour les composés de fer ou ruthénium et négatif pour les composés de cobalt ou titane [12, 13].

Dans le cas du composé $NdRu_{0,3}Fe_{0,7}Si$, en considérant que le moment magnétique reste constant (c'est à dire non modulé comme dans le cas observé du composé PrTiGe [13]), la composante antiferromagnétique du moment est dans le plan (a,b) mais elle n'est pas prédominante.

Lorsque, x < 0,7, le couplage antiferromagnétique est prédominant, le moment magnétique correspondant est toujours le long de l'axe c de la structure, en accord avec le signe de A_0^2 . L'influence du champ cristallin, représenté partiellement par la valeur du rapport c/a, pourrait également expliquer la diminution partielle de la valeur de moment magnétique de R et également la température de transition magnétique (voir le tableau 4, 5 et la figure 10, 11).

La figure 11, qui présente la variation de la température de transition magnétique en fonction de la valeur du rapport c/a, montre l'existence d'une bonne corrélation entre la température T_t et le rapport de c/a dans les composés de RRu_{1-X}Fe_xSi. Cette corrélation n'est pas claire pour les composés RTiGe (Fig 11).

D'autre part, l'évolution de la valeur de moment magnétique du lanthanide avec le rapport de c/a (Fig 10) est nettement différente pour les composés $NdRu_{1-x}Fe_xSi$ et $PrRu_{1-x}Fe_xSi$ d'une part, pour les composés NdTiGe et PrTiGe d'autre part. Cette observation indique que l'absence d'un ordre magnétique de sous-réseau de praséodyme pour quelques

composés PrTX est due à une modification électronique fine et pas seulement l'effet du champ cristallin.

Notons enfin que la compréhension du comportement magnétique des composés de type CeFeSi doit être prolongée à l'étude des solutions solide $RT_{1-x}T'_{x}X$ où le signe et la force de J1 et J2 seront suivis avec la valeur de x. Nous pourrons alors peut-être observer la structure magnétique de type AFIII, non détectée jusqu'à présent.

Parallèlement à ce travail, nous avons décidé de chercher à stabiliser d'autres phases base praséodyme et néodyme, mais dans les autres structures quadratiques décrites dans le chapitre 2 de cemémoire. Les essais pour stabiliser des structures de type CeScSi nous ont conduit à la découverte d'une nouvelle série de composés, malheureusement existant seulement avec les lanthanoïdes lourds (à partir du gadolinium). Il s'agit des composés RZrSb (R=Gd-Tm), dont nous présentons l'étude magnétique dans le chapitre suivant.

3.7 Références bibliographiques relatives au chapitre III

- [1] O.I. Bodak, E.I. Gladyshevskii and P.I. Kripyakevich. *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Neorgan. Materialy* **2** (1966), p. 2151.
- [2] O.I. Bodak, E.I. Gladyshevskii and P.I. Kripyakevich. . *Zh. Struct. Khem. 1970, 11, 283.*
- [3] E. Parthé and B. Chabot, in K.A. Gschneidner Jr and L. Eyring(eds), Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol.6, North Holland, Amsterdam, 1984
- [4] R.Welter, Habilitation à diriger des Recherches, Université Henri Poincaré Nancy I, 1999.
- [5] G. Venturini, Doctorat d'Etat, 1989, Université de Nancy I, France.
- [6] A.SZYTULA and J. LECIEJEWICZ « Magnetic properties of ternary intermétallic compounds of the RT₂X₂type » Handbook on the Physics and Chemistry of Rare-Earth, Vol.12, Chapter 83.
- [7] R. Welter, G. Venturini and B. Malaman. *J. Alloys Compd.* **189** (1992), p. 49-58.
- [8] R. Welter, G. Venturini and B. Malaman. *J. Alloys Compd.* **202** (1993), p. 165-172.
- [9] P. Wolfers, J. Appl. Crystallogr.23 (1990) 554.
- [10] R. Welter, G. Venturini, E. Ressouche and B. Malaman. *Solid State Commun.* **99** (4) (1996), p. 225.
- [11] R. Welter, G. Venturini and B. Malaman. *J. Alloys Compd.* **49** (1992), p. 49.
- [12] R. Welter, G. Venturini, E. Ressouche and B. Malaman. J. Alloys Compd. **210** (1994), p. 279.
- [13] A. Verniere, V. Klosek, R. Welter, G. Venturini, O. Isnard and B. Malaman. J. Magn. Magn. Mater. 234 (2001), p. 261.



Figure 1 : Structure cristalline des composés RZrSb

Synthèse et caractérisation magnétique des nouveaux composés RZrSb (R= Gd, Tm) isotypes de CeScSi

Introduction :

Nos recherches de nouvelles phases quadratiques équiatomiques à base de néodyme et praséodyme nous ont permis de découvrir, en collaboration avec Alex Morozkin (Université de Moscou), les nouveaux composés RZrSb (R = Gd-Tm) [1] qui cristallisent dans la structure de type CeScSi (groupe d'espace I4/mmm) [2]. Ce type structural peut être considéré comme une variante ordonnée de la structure de type La₂Sb [3]. Comme déjà mentionné dans le chapitre II, la structure CeScSi est décrit comme une succession de blocs 'R-Sb-Zr₂-Sb-R' (bloc de type CeMg₂Si₂ [4], voir chapitre 2) empilés le long de l'axe c de la structure quadratique. Tous les atomes de cette structure cristalline sont situés sur des positions spéciales, les atomes R occupent la position 4e (0, 0, $Z_R \approx 0,32$), les atomes de Zr

<u>*Figure 2*</u>: Clichés des surfaces polies des composés TbZrSb, HoZrSb et ErZrSb lors de leur analyse à la microsonde électronique. Impureté detectée : $R_{1.0}Sb_{1.0}$.









occupent la position 4c (0, 1/2, 0) et les atomes de Sb occupent la position 4e (0, 0, $Z_{Sb} \approx$ 0,13). La figure 1 présente la structure des composés RZrSb isotypes de CeScSi.

Morozkin et al. [5] ont réussi à stabiliser la structure de type CeScSi pour les deux nouveaux composés GdTiGe et TbTi_{0,85}Mo_{0,15}Ge. La substitution du Ti par des métaux de transition comme le molybdène (Mo) dans la série des composés RTiGe isotypes de CeFeSi (caractérisée par une affinité très faible entre l'élément R et l'atome de Ti) et à température élevée, facilite la formation des composés RTi_{1-x}T_xGe isotypes de CeScSi.

Les études magnétiques systématiques (les mesures magnétiques macroscopiques et la diffraction de neutron) des composés de type CeFeSi, très proche structuralement du type CeScSi (voir chapitre II), ont montré d'une part la grande possibilité de couplages magnétiques R-R (directs et à travers le bloc RXT₂XR) et d'autre part, la présence de températures de transition magnétique élevées pour le sous-réseau de lanthanoïde dans certains cas (pour les composés au titane en particulier).

Il nous a paru maintenant très intéressant de prolonger ces études systématiques déjà réalisées sur la série de type CeFeSi à la nouvelle série de type CeScSi.

Dans ce chapitre, nous présentons dans un premier temps les résultats expérimentaux concernant l'affinement sur monocristal des composés GdZrSb et HoZrSb, dans le but d'obtenir des distances interatomiques précises dans ces composés. Ensuite, nous présentons notre travail de caractérisation magnétiques sur l'ensemble des composés RZrSb (R = Gd-Tm) étudiés par des mesures magnétiques macroscopiques et par diffraction des neutrons.

4.1 Synthèse.

Les composés ont été préparés en parallèle à Moscou (laboratoire de Alex Morozkin) dans un four à arc électrique sous atmosphère d'argon (pour les détails, voir chapitre I) et à Strasbourg, par diffusion à l'état solide, pour l'obtention des monocristaux.

La pureté des produits finaux a été vérifiée par la technique de diffraction des rayons X sur poudre (diffractomètre DRON-3.0, radiation Cu Kα).

Malgré les nombreux essais de synthèse, la présence systématique d'un peu d'impureté RSb (environ 5 %) de type NaCl ne peut pas être évitée. L'existence de cette phase parasite est confirmée par l'analyse microsonde (voir figure 2).

Des monocristaux des seuls composés GdZrSb et HoZrSb ont pu être extraits à partir des lingots lentement solidifiés et montés sur un diffractométre de Nonius Kappa-CCD (Mo K α , $\lambda = 0,71073$ Å).

Formule empirique.	GdZrSb	HoZrSb
Molar mass (g mol ⁻¹)	370,2	377,9
Crystal Size (mm ³)	$0,1 \times 0,04 \times 0,02$	$0,09 \times 0,05 \times 0,02$
Cell parameters refined from (reflections)	1317	1019
a(Å)	4,2875(7)	4,236(1)
c(Å)	16,550(3)	16,255(4)
v(Å)	304,16(11)	291,67(12)
θ range for data collection (deg)	1-35	1-30
Calculated density (g cm ⁻³)	8,085	8,606
$\mu (\text{mm}^{-1})$	33,390	39,208
F(0 0 0)	620	632
Absorption correction méthode	Semi-emp. (sortav)	Semi-emp. (sortav)
T_{\min} (mm)	0,036	0,046
T _{max} (mm)	0,074	0,060
Recorded reflections	788	483
Unique reflections	224	158
Reflection with I> 2σ I	199	146
R _{int} (%)	7	3
h limit	0-6	0-5
k limit	0-4	0-4
1 limit	0-26	0-22
Number of parameters	10	10
$Goof(on F^2)$	1,125	1,25
Final R1[for I> 2σ I] (%)	6,24	7,84
wR2 (%)	17,56	16,96
Largest difference peak and hole (e ⁻ Å ⁻³)	5,6;-4,7	7,0 ; -2,5

<u>Tableau 1</u>: Conditions d'enregistrement et résultats de l'affinement structural sur monocristal des composés GdZrSb et HoZrSb à 293 K.

Atomes	Type de	Symétrie	Х	Y	Ζ	$B_{eq} (Å^2)^a$
	position	ponctuelle				_
GdZrSb						
Gd	4e	4mm	0	0	0,3232(1)	2,05(8)
Zr	4c	mmm	0	1/2	0	2,13(8)
Sb	4e	4mm	0	0	0,1315(1)	1,89(7)
HoZrSb						
Но	4e	4mm	0	0	0,3236(1)	2,76(9)
Zr	4c	mmm	0	1/2	0	2,53(9)
Sb	4e	4mm	0	0	0,1345(1)	2,44(8)

<u>**Tableau 2**</u>: Coordonnées atomiques et paramètres thermiques isotropes des composés GdZrSb et HoZrSb à 293 K. ^a B_{eq} (Å²) est défini comme le tiers de la trace du tenseur B_{ij} orthogonalisé.

Les données cristallographiques et les paramètres de maille sont regroupés dans le tableau 1.

Les structures ont été affinées en utilisant le logiciel SHELXL97 [6]. L'absorption a été corrigée en utilisant le logiciel SORTAV [7].

Pour les deux composés GdZrSb et HoZrSb, la structure de type CeScSi est clairement confirmée par les affinements finaux. Il faut noter que les valeurs de Z_R et Z_X obtenues à l'aide des affinements sur monocristal (tableau 2) sont en bon accord avec celles des affinements réalisés à partir des données de diffraction des RX sur poudre, faits par Morozkin et al [1]. Les principales distances interatomiques sont présentées dans le tableau 3.

Tableau 3 : Distances interatomiques (Å) dans les composés GdZrSb et HoZrSb.

GdZrSb			HoZrSb		
Gd	-4 Sb	3,123(1)	Но	-Sb	3,073(3)
	-Sb	3,174(2)		-4 Sb	3,076(1)
	-4 Zr	3,627(1)		-4 Zr	3,564(1)
	-4 Gd	3,881(2)		-4 Ho	3,834(2)
Zr	-4 Zr	3,031(1)	Zr	-4 Zr	2,995(1)
	-4 Sb	3,054(1)		-4 Sb	3,044(1)
	-4 Gd	3,627(1)		-4 Ho	3,564(1)
Sb	-4 Zr	3,054(1)	Sb	-4 Zr	3,044(1)
	-4 Gd	3,174(2)		-4Gd	3,073(1)
	-Gd	3,123(1)		- Ho	3,076(1)

Nos essais de synthèse montrent que la nouvelle série s'étend du composé GdZrSb au composé TmZrSb, donc pour les lanthanoïdes lourds. Le tableau 4 donne les paramètres de maille des 6 composés synthétisés.

Tableau 4 : Les paramètres magnétiques du composé RZrSb. Des traces de Gd métallique dans l'échantillon du composé GdZrSb empêche l'étude correcte dans le domaine paramagnétique.

Composés	a(Å)	c(Å)	$\theta_{P}(\mathbf{K})$	$T_{C}(K)$	$T_{t1}(K)$	$\mu_{\rm eff}(\mu_B{\rm mol}^{-1})$	$\mu_{S}(\mu_{B} \text{ mol}^{-1})(5K,5T)$
GdZrSb ^a	4,261(1)	16,455(2)	-	37(3)	-	-	5,5(1)
TbZrSb	4,251(1)	16,380(2)	70(5)	61(2)	29(2)	9,4(2)	6,1(1)
DyZrSb	4,240(1)	16,349(2)	30(5)	45(2)	21(2)	10,6(2)	4,9(1)
HoZrSb	4,201(1)	16,143(2)	10(5)	22(2)	-	10,5(2)	5,1(1)
ErZrSb	4,204(1)	16,159(2)	7(3)	11(1)	-	9,0(2)	4,7(1)
TmZrSb	4,174(1)	15,997(2)	0(5)	5(1)	-	7,0(2)	3,0(1)



Figure 3 : Aimantation en fonction du champ appliqué pour les composés Gd-, Ho-, Er-, et TmZrSb à 5 K.



Figure 4 : Aimantation en fonction du champ appliqué pour des composés TbZrSb (a) et DyZrSb (b) à défferentes températures.

4.2 Mesures magnétiques.

Les mesures magnétiques (voir chapitre 1) ont été effectuées dans un domaine de température de 4 à 300 K et un champ magnétique pouvant atteindre 5 Tesla. Les paramètres magnétiques obtenus sont regroupés dans le tableau 4.

4.2.1 Résultats

À 5 K, tous les composés étudiés montrent une aimantation spontanée (voir figures 3 et 4). Dans le domaine de champs magnétiques jusqu'à 5 Tesla, la saturation est atteinte pour GdZrSb, HoZrSb et ErZrSb avec des aimantations à saturation de 5,5(1), de 5,1(1) et de 4,7(1) μ_{B} /mol respectivement.

Dans le cas de TmZrSb, la saturation n'est pas atteinte. La courbe M = f(H) est typique d'un état intermédiaire entre l'état paramagnétique et l'état ferromagnétique. Cette observation est confirmée par des mesures de susceptibilité (voir la section 4.2.2). Un champ coercif (< 100 Oe) est mesuré pour les composés GdZrSb, HoZrSb, ErZrSb et TmZrSb.

En ce qui concerne les composés de TbZrSb et de DyZrSb, on observe de forts champs coercifs respectivement en dessous de 25 et 20 K.

La forme du cycle d'hystérésis (voir figure 4a) indique une forte anisotropie magnétique à cette température. Ce phénomène, présent pour les composés DyZrSb et TbZrSb, est plus fort dans le composé TbZrSb avec une valeur de moment de saturation de seulement $3\mu_B$ à 5 K.

À 10 K, la saturation semble être atteinte dans les deux cas, mais nous observons toujours un champ coercif fort de 1,2 et 1,4 Tesla pour les composés du dysprosium et du terbium.

À 30 K, nous avons observé que la saturation est atteinte dans les deux cas et le champ coercif, à cette température, est très faible (< 100 Oe).

Les cycles hystérésis mesurées à 50 K (pour le composé DyZrSb) et 60 K (pour le composé TbZrSb) confirment qu'aucune anisotropie forte n'est présente à T > 30 K, et la valeur du moment magnétique à saturation, à ces températures, sont respectivement 3,8 μ_B et 5,7 μ_B pour DyZrSb et TbZrSb.

4.2.2 Mesures de susceptibilité.

Les variations thermiques de la susceptibilité magnétique pour tous les composés étudiés sont présentées dans la figure 5. Au-dessus de 100 K, la susceptibilité réciproque obéit



Figure 5 : La variation thermique de la susceptibilité magnétique des composés RZrSb.



Figure 6 : La variation thermique de la susceptibilité des composés GdZrSb et ErZrSb (a) et des composés TbZrSb, DyZrSb, HoZrSb et TmZrSb (b).

à la loi de Curie-Weiss avec des températures de curie paramagnétiques et des moments magnétiques effectifs μ_{eff} qui sont près à la valeur de l'ion libre R³⁺ dans l'état paramagnétique (voir tableau 4).

Les valeurs de $\theta_{\rm P}$ indiquent clairement des interactions ferromagnétiques prédominantes dans tous les composés étudiés. Les températures de transitions magnétiques $T_{\rm C}$ (tableau 4) sont déterminées à partir de la variation thermique de la susceptibilité χ " (voir figure 6a et 6b).

Pour le composé de TmZrSb, nous détectons seulement une petite variation de χ " vers 5 K, interprété dans ce cas comme la signature d'un ordre magnétique 'naissant'.

Dans le cas des composés TbZrSb et DyZrSb, une deuxième transition magnétique est détectée à 29 et à 21 K, respectivement. Cette deuxième transition à basse température est clairement mise en évidence à l'aide des mesures de susceptibilité (figure 6b). Il est intéressant de noter que ces deuxièmes transitions magnétiques ne peuvent pas être attribuées aux phases parasistes TbSb ou DySb pour lesquels les températures d'ordre magnétique (connues) se situent entre $T_N = 19$ et 17 K [8].

4.2.3 Analyse des résultats des mesures magnétiques.

La première remarque concerne le fort champ coercif mesuré dans les composés TbZrSb et DyZrSb. Ce comportement d'anisotropie magnétique est lié à l'anisotropie de la structure cristalline (c beaucoup plus grand que a).

Dans le cas de la structure de type La_2Sb (structure tétragonale avec $c \approx 4 \times a$), un tel comportement magnétique est probablement dû aux moments magnétiques R qui sont alignés le long de cet axe cristallographique. Cette hypothèse doit être vérifiée par diffraction de neutron (pour, par ailleurs, tenter d'identifier clairement la transition magnétique à basse température). Notons qu'un phénomène similaire a été déjà observé dans le cas de composé TbMn₆Sn₆ [9]. En effet, si on considère que le moment magnétique du Tb ou Dy est empilé le long de l'axe c (c'est-à-dire probablement parallèle aux parois de Bloch des domaines magnétiques), la forme de la boucle d'hystérésis est bien expliquée. Quand le champ externe est parallèle à l'axe c (cas A), le champ coercif Hc^o est une mesure directe du déplacement des parois de Bloch.

Au contraire, quand le champ externe fait un angle avec la direction c, le champ coercif est donné par la relation : $Hc^\circ = Hc \sin \alpha$, avec Hc la composante perpendiculaire par rapport à l'axe c (cas B), la coercivité théorique est alors très forte, et par conséquent la



Figure 7 : Evolution de la température de transition magnétique en fonction de la distance R-R dans les composés de type CeFeSi et CeScSi.

saturation ne peut pas atteindre. En conclusion, le fort champ coercif et l'asymétrie observée dans le cas d'un échantillon polycristallin est un phénomène de superposition des deux cas limites A et B.

La deuxième remarque concerne l'évolution des valeurs de la température de transition magnétique avec les distances R-R, dans les séries de type CeScSi et de type CeFeSi (pour T non magnétique, c'est-à-dire sans manganèse).

À partir de la figure 7, on observe que pour les composés de type La₂Sb, il existe une corrélation étroite entre les valeurs de la température de transition magnétique et le contact R-R. En ce qui concerne les composés de type CeFeSi, on observe la même évolution pour les composés GdRuSi, GdFeSi et GdTiSi. Aucune remarque ne peut être conclu pour le composé GdCoSi, pour lequel les distances précises n'ont pas été mesurées sur monocristal.

Il est important de signaler que pour les composés de type La₂Sb (GdTiGe, GdScGe et GdZrSb), les distances de R-R ont été obtenues à l'aide de la diffraction des rayon x sur monocristal.

À cette étape de notre étude magnétique de ces systèmes intermétalliques, on peut conclure que le contact R-R joue un rôle crucial dans les interactions magnétiques du sous réseau lanthanoïdique dans les séries de type structural CeFeSi et de type structural CeScSi, structures qui contiennent les mêmes blocs de R-X-T₂-X-R et le contact direct R-R. Pour compléter cette première approche, nous avons décidé de déterminer les structures magnétiques de ces composés par diffraction des neutrons sur échantillons pulvérulents.

4.3 Étude par diffraction des neutrons.

Les diffractogrammes neutroniques des composés RZrSb (R = Tb, Ho, Dy et Er) ont été enregistrés à l'aide du multidétecteur D1B de l'ILL. La longueur d'onde du faisceau utilisé était $\lambda = 2,520$ Å. Dans le cas du composé DyZrSb, un porte-échantillon spécial (double paroi de vanadium) a été utilisé afin de minimiser l'absorption des neutrons.

Afin de corriger l'effet de texture (les matériaux cristallisent en effet sous forme de fines plaquettes), nous avons ajusté un coefficient adapté f_{cor} pendant les affinements, qui reflète l'importance de l'orientation préférentielle. La valeur du f_{cor} obtenue (voir les tableaux 5-8), soutient fortement la validité de cette correction.

Les affinements ont donc été menés par la méthode de Rietveld, à l'aide du programme FULLPROF.



Figure 8 : Thermoneutrogramme partielle de TbZrSb

Figure 10 : TbZrSb : Structure magnétique à 2 K.



Figure 11 : Variation thermique du volume de la maille dans le composé TbZrSb.

Pour tous les composés étudiés, la structure de type CeScSi est clairement confirmée par les affinements finaux dans le domaine paramagnétique.

4.3.1 Résultats

a) La structure chimique

Les diffractogrammes neutroniques enregistrés dans l'état paramagnétique (typiquement au-dessus de 70 K, figure 8) sont caractérisés par les seules raies nucléaires dans le système quadratique qui vérifient la condition d'extinction du groupe d'espace I4/mmm. Les valeurs affinées des coordonnées atomiques Z_R et Z_{Sb} sont respectivement ~0,32 et ~0,132. Les valeurs présentées dans les tableaux 5 à 8 sont en bon accord avec les valeurs généralement rencontrées dans les composés de type CeScSi [1].

b) Les structures magnétiques

i. TbZrSb

Au-dessous de 60 K, les diffractogrammes enregistrés pour le composé TbZrSb montrent seulement une augmentation de l'intensité des réflexions nucléaires (à l'exception des réflexions de Bragg (001)), ce qui indique la présence d'un ordre ferromagnétique. L'absence de la contribution magnétique aux réflexions (001) avec l=2n (Figure 8 et 9) montre que les moments magnétiques sont alignés le long de l'axe c. En tenant compte de ces observations, les affinements nous ont permis de montrer et sans ambiguïté que la structure magnétique du composé TbZrSb correspond à une mise en ordre ferromagnétique des plans de Tb avec un couplage ferromagnétique entre les moments premiers voisins des plans adjacents de Tb alignés le long de l'axe c (voir la figure 10).

À 2 k, la valeur affinée du moment magnétique de Tb est 5,6 (5) μ_B , en bon accord avec la valeur du moment magnétique (6,1(2) μ_B) obtenue à partir des mesures de magnétisation. L'évolution thermique de la valeur du moment magnétique nous a permis de déduire la température de transition magnétique de Curie T_c = 65 (5)K (figure 18), aussi en bon accord avec la valeur obtenue par des mesures magnétométriques.

La variation thermique des paramètres de maille (figure 11) montre clairement qu'on ne peut pas négliger l'effet de magnétovolumique qui se produit au point de curie ($T_c = 65$ K). Un comportement similaire a été détecté précédemment dans les composés ferromagnétiques de RFeSi de type CeFeSi [10].

	100K	2K
a(Å)	4,27(1)	4,250(3)
c(Å)	16,39(6)	16,334(2)
Z_{Dy}	0.327(2)	0,325(1)
Z_{Sb}	0,127(7)	0,122(3)
fcor	1,38(1)	1,32(2)
$\mu_{\mathrm{Dy}}\left(\mu_{\mathrm{B}} ight)$	—	4,6(1)
RBragg(%)	8,2	7,05
RMagn(%)		20,7
Rwp(%)	19,8	31,4
χ^2	1,326	75,04

Tableau 6 : DyZrSb : résultats des affinements avec Fullprof.



Figure 12 : HoZrSb : diffractogrammes neutroniques en fonction de la température (1,5 K < T < 60 K).

	100K	2K
a(Å)	4,253(1)	4,249(1)
c(Å)	16,401(4)	16,385(2)
Z _{Tb}	0,322(1)	0,320(6)
Z _{Sb}	0,132(1)	0,132(5)
Fcor	1,02(1)	1,02(4)
μ_{Tb} (μ_{B})	-	5,6(5)
RBragg(%)	8,26	7,05
RMagn(%)	-	6,75
Rwp(%)	19,4	41,6
χ^2	2,87	359

Le tableau 5 résume les paramètres cristallographiques et magnétiques affinés à 100 et à 2 K pour le composé TbZrSb.

Tableau 5 : TbZrSb : résultats des affinements avec Fullprof.`

ii. DyZrSb

Les résultats obtenus à l'aide de diffraction des neutrons pour le composé DyZrSb sont très semblables à ceux qui sont obtenus dans le composé TbZrSb, impliquant les mêmes conclusions au sujet de la structure magnétique. En raison de la mauvaise qualité des données (forte absorption due aux atomes de Dy), seuls des diffractogrammes enregistré à 100 K et à 2 K ont été considérés pour les affinements.

À 2 K, la valeur affinée du moment magnétique de Dy est de 4 (1) μ_B , valeur en bon accord avec celle obtenue dans les mesures de magnétisation (4,9 (1) μ_B).

Le tableau 6 résume les paramètres cristallographiques et magnétiques affinés à 30 et à 2K.

iii. HoZrSb

Au-dessous de 30 K, les diffractogrammes enregistrés dans le cas du composé HoZrSb (figure 12 et 13) montrent une augmentation de deux types de réflexions :

 Les réflexions nucléaires (à l'exception des réflexions (001) avec 1=2n), ce qui indique la présence d'un ordre ferromagnétique. L'absence de la contribution magnétique aux réflexions (001) avec 1=2n montre que les moments magnétiques de cette contribution ferromagnétique sont alignés le long de l'axe c.



Figure 13 : Diffractogrammes neutroniques enregistrés à 30 et 2 K du composés HoZrSb.



Figure 14 : Structure magnétique du composé HoZrSb à 2K

Les réflexions (h0l) avec h+1= 2n+1. Ces raies supplémentaires (001), (003), (005), (007) (certe faibles !) sont caractéristiques d'un arrangement de type 'anti–I' des moments magnétiques. L'absence des réflexions magnétiques (100) indique clairement que la direction de moment magnétique de cette contribution dans le plan (a,b).

En tenant compte de ces observations, les affinements montrent que la structure magnétique du composé HoZrSb peut être décrite comme suit :

Une structure ferromagnétique oblique dans laquelle les moments magnétiques de Ho s'écartent légèrement de l'axe c avec un angle $\Theta = 11^{\circ}$ et restent parallèles dans les plans (001). La composante antiferromagnétique se situe dans le plan (a,b) et la structure magnétique est caractérisée par un couplage ferromagnétiques dans les blocs de W et un couplage antiferromagnétiques dans les blocs CeMg₂Si₂ (voir figure 14).

Une structure magnétique équivalente a été précédemment déterminée pour le composé $TbTi_{0.85}Mo_{0.15}Ge$ de type CeScSi à 2 K [5].

A 2 K, la valeur du moment magnétique total de Ho est 5,11(8) μ_B , en bon accord avec la valeur du moment magnétique (5,1(1) μ_B) obtenue dans les mesures de magnétisation.

L'évolution thermique de la valeur du moment magnétique nous a permis de déduire la température de transition magnétique de Curie $T_c = 25$ (5) K (figure 18), aussi en bon accord avec la valeur obtenue par les mesures magnétométriques.

Le tableau 7 résume les paramètres cristallographiques et magnétiques affinés à 100 et à 2 K.

	30K	2K
a(Å)	4,234(1)	4,230(1)
c(Å)	16,283(6)	16,269(4)
Z _{Ho}	0,327(1)	0,326(1)
Z _{Sb}	0,123(1)	0,131(1)
f _{cor}	1,02(1)	1,02(1)
μ_{Ho} // a (μ_B)	_	1,02(5)
$\mu_{\rm Ho}$ // c ($\mu_{\rm B}$)	—	5,01(8)
μ_{Ho} Total (μ_B)	—	5,11(8)
Angle (°)	—	11(1)
RBragg(%)	4,6	4,80
RMagn(%)	—	13,1
Rwp(%)	10,2	16,8
χ^2	5,0	45,39

Tableau 7 : HoZrSb : résultats des affinements avec Fullprof.



Figure 15 : ErZrSb : Diffractogrammes neutroniques en fonction de la température (2 < T < 100 K)



Figure 16 : Diffractogramme neutronique enregistré à 2 K pour le composé ErZrSb.

iv. ErZrSb

Au-dessous de 15 K, les raies supplémentaires apparaissent dans le diffractogramme neutronique (figure 15 et 16), tandis que les réflexions restantes sont caractéristiques de la seule diffusion nucléaire sans contribution magnétique.

Les raies supplémentaires (magnétiques) apparaîssent à des positions incommensurables avec la maille chimique et nous pouvons définir un vecteur de propagation $k = (q_x, 0, 0)$ avec $q_x = 0,1580$ (6). Seuls les pics autour des réflexions (h,k,l) avec h+k+l = 2n+1 sont présents dans le diffractogramme, ce qui indique un arrangement anti-I des moments magnétiques.

L'absence des réflexions magnétiques de Bragg (hk0), indique clairement que la direction du moment magnétique est dans le plan (a,b). Dans ces conditions, la structure magnétique correspondante est antiferromagnétique en spirale plane (voir figure 17).

Dans ces conditions, les moments magnétiques sont caractéristiques par un couplage ferromagnétique à travers les blocs W et antiferromagnétique dans les blocs CeMg₂Si₂. La valeur affinée du moment magnétique de l'erbium est de 3,58 (6) μ_B à 2 K. La variation thermique de la valeur du moment magnétique donne une température de Néel T_N = 13 (2) K (figure 18), en bon accord avec la valeur déduite par les mesures de la susceptibilité magnétique.

	30K	2K
a(Å)	4,225(4)	4,2139(7)
c(Å)	16,230(2)	16,177(4)
$Z_{\rm Er}$	0,323(1)	0,3247(8)
Z_{Sb}	0,139(2)	0,140(1)
Fcor	1,01(2)	1,01(1)
$\mu_{\mathrm{Er}}\left(\mu_{\mathrm{B}}\right)$	—	3,58(6)
φ (°) (phase)	—	0
q _x	—	0,1580(6)
RBragg(%)	7,74	5,30
RMagn(%)	—	17,6
Rwp(%)	17,9	20,0
χ^2	1,759	14,26

Le tableau 8 résume les paramètres cristallographiques et magnétiques affinés à 30 et à 2 K.

Tableau 8 : ErZrSb : résultats des affinements avec Fullprof.



Figure 17 : Structure magnétique du composé ErZrSb à 2K



Figure 18 : Evolution thermique du moment magnétique des composés TbZrSb, HoZrSb et ErZrSb

4.4 Discussion

Cette étude par diffraction des neutrons des composés RZrSb (R = Tb-Er) nous permet de proposer quelques remarques.

La première remarque concerne les transitions magnétiques détectées précédemment par des mesures de susceptibilité. Elles sont globalement confirmées par l'étude de diffraction des neutrons. Il est vrai cependant que la seconde transition détectée par mesure magnétique pour Tb- et DyZrSb à basse température, n'est pas confirmée par notre étude neutronique. Nous proposons deux hypothèses pour expliquer ce fait :

- 1- La présence d'une impureté en très faible quantité dans nos échantillons.
- 2- Un phénomène lié aux mouvements des parois de Bloch dans nos échantillons, qui expliquerait à la fois les forts champs coercitifs et cette pseudo transition magnétique.

Toujours est-il que la mise en ordre magnétique du sous-réseau des lanthanoïdes dans les composés RZrSb à lieu aux températures rassemblées dans le tableau 4 (page 46). Ces valeurs de températures de mise en ordre magnétique sont étroitement corrélées aux distances R-R dans le bloc 'W'. On remarque par exemple que les températures de mise en ordre magnétiques les plus élevées sont caractéristiques des composés pour lesquels la distance R-R dans le bloc W est de l'ordre de 3,7 Å (les composés RTiGe et RTiSi) [11-12].

La deuxième remarque concerne l'évolution du couplage à travers le bloc $CeMg_2Si_2$ dans la série RZrSb. En effet, ce couplage est strictement ferromagnétique dans TbZrSb, une composante antiferromagnétique (environ 20 %) est détectée pour le composé HoZrSb et ce couplage est strictement antiferromagnétique pour ErZrSb.

À notre connaissance, c'est le premier exemple d'une famille de composé dans laquelle on observe une telle évolution du couplage dans le bloc $BaAl_4$ (CeMg₂Si₂ ici) entre le composé du terbium et le composé de l'erbium. Ce point a pu être mis en évidence grâce à la diffraction des neutrons. En effet, les mesures magnétiques macroscopiques indiquent que l'ensemble des composés RZrSb sont ferromagnétiques, le composé ErZrSb y compris. Dans ce dernier cas, la diffraction des neutrons révèle sans ambiguïté un ordre antiferromagnétique, en contradiction avec les résultats obtenus à l'aide des mesures magnétiques macroscopiques.

Cette observation peut s'expliquer en considérant qu'en présence d'un champ magnétique externe, une composante ferromagnétique selon c puisse éventuellement être induite dans le matériau ErZrSb. Cette hypothèse devra être vérifiée par une étude de diffraction neutronique sous champs magnétique puisque les mesures d'aimantation (fig.3) ne permettent pas de



Figure 19 : Variation de la distance Tb-Tb dans le bloc BaAl4 en fonction de la température de transition magnétique.

conclure sur ce point. En effet, le cycle à 2K ne présente pas de phénomène métamagnétique évident, même à faible champ.

La dernière remarque concerne l'évolution de la température de mise en ordre des composés 111 isotypes de CeFeSi et CeScSi et 122 isotypes de Th Cr_2Si_2 en fonction de la distance R-R à travers le bloc BaAl₄ ou CeMg₂Si₂, La figure 19 résume l'évolution de la température de transition magnétique en fonction de la distances R-R dans le bloc BaAl₄. À ce stade de cette l'étude, on retiendra trois phénomènes majeures :

- À l'exception de TbZrSb, les composés 111 présentent des températures de mise en ordre plus élevées que leur homologues122 pour des distances R-R du même ordre. Ce phénomène doit trouver son origine dans l'existence d'une seconde interaction magnétique forte dans les isotypes de CeFeSi et CeScSi : probablement le contact direct R-R dans le bloc W.
- Globalement, on note une légère augmentation de la température de mise en ordre avec la distance R-R. Ce phénomène apparaît pour les trois familles structurales envisagées ici.
- Le composé TbZrSb est atypique du point de vue de la figure 19. En effet, à part la faiblesse de sa température de mise en ordre magnétique, il se positionne sur le graphe de la figure 19 avec les composés de type ThCr₂Si₂. Ce dernier point devra être examiné en détail dans les travaux futurs, en systématisant les études magnétiques sur ces composés équiatomiques isotypes de CeScSi.

Au cours de ce travail de thèse, nous n'avons pas réussi, compte tenu du temps et des moyens mis à notre disposition, à synthétiser de nouvelles phases isotypes de CeScSi. Mais parallèlement à ces essais, nous avons synthétisé quatre composés base praséodyme et néodyme isotypes de ThCr₂Si₂, non caractérisés magnétiquement jusqu'ici. Parmi ces quatre phases, deux sont nouvelles (PrIr₂Si₂ et PrPd₂Ge₂) et deux ont déjà été signalées par Zhong et al [13] (NdIr₂Si₂) et Venturini et al [14] (NdPd₂Ge₂). Le chapitre suivant présente l'étude magnétique de ces quatre composés.

4.5 Références bibliographiques relatives au chapitre IV

- [1] A.V. Morozkin and I.A. Sviridov J. Alloys Compounds **320** (2001), p. L1.
- [2] Mokra and O.I. Bodak Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR Ser. A 4 (1979), p. 312.
- [3] R. Welter, A.V. Morozkin, V. Klosek, A. Verniere and B. Malaman *J. Alloys Compounds* **307** (2000), p. 207.
- [4] E. Parthé and B. Chabot In: K.A. Gschneider, Jr. and L. Eyring, Editors, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* Vol. 6, North-Holland, Amsterdam (1984), p. 33.
- [5] A.V. Morozkin, A. I. Kurbakov, V. Klosek and R. Welter *J. Alloys Compounds* **315** (2001), P 100-103.
- [6] G.M. Sheldrick, SHELXL97. Program for the refinement of crystal structures, University of Gottingen, Germany, 1997.
- [7] R.H. Blessing *Crystallogr. Rev.* **1** (1987), p. 3.
- [8] A. Olés, M. Kajzar, W. Kucab, Panstwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1976.
- [9] B. Malaman, G. Venturini, R. Welter, J.P. Sanchez, P. Vulliet and E. Ressouche *J. Magn. Magn. Mater.* **202** (1999), p. 519.
- [10] R. Welter, G. Venturini, R. Welter, B. Malaman *J. Alloys Compounds* **189** (1992), P. 49-58.
- [11] V. Klosek, A. Verniere, B. Ouladdiaf and B. Malaman *J. Magn. Magn. Mater.* **246** (2002), P 233-242.
- [12] A. Verniere, V. Klosek, R. Welter, G. Venturini, O. Isnard and B. Malaman *J. Magn. Magn. Mater.* **234** (2001), P 261-273.
- [13] W.X. Zhong, B. Lloret, W.L. Ng, B. Chevalier, J. Etourneau and P. Hagenmuller. *Rev. Chim. Mineral.* **22** (1985), p. 711.
- [14] G. Venturini, B. Malaman and B. Roques. Journal of solid State Chemistry, **79(1)** (1989),136-145.

Synthèse et comportement magnétique des composés RIr₂Si₂ et RPd₂Ge₂(R= Pr-Nd) isotypes de ThCr₂Si₂ . Structures magnétiques de NdIr₂Si₂ et PrPd₂Ge₂.

Introduction

Notre volonté d'étudier systématiquement des composés quadratiques base praséodyme et/ou néodyme nous a conduit à synthétiser (ou resynthétiser) les composés RIr₂Si₂ (R=Pr, Nd) et RPd₂Ge₂ (R=Pr, Nd). Nous présentons ci-après dans un premier temps un état de l'art sur les propriétés magnétiques du sous-réseau de praséodyme et néodyme dans ces structures. Ensuite, nos investigations concernant les phases base iridium sont présentées, et enfin la dernière partie de ce chapitre est consacrée à l'étude des phases base palladium RPd₂Ge₂.



<u>*Figure 1*</u> : Structures cristallines CeFeSi et $ThCr_2Si_2$

5.1 État de l'art sur les propriétés magnétiques du sous-réseau de Pr/Nd dans les composés isotyopes de CeFeSi et ThCr₂Si₂.

Les études récentes sur les propriétés magnétiques des composés de RTX isotypes de CeFeSi [1] (cette structure est étroitement liée à celle de ThCr₂Si₂ avec les mêmes blocs BaAl₄ reliées directement par des contacts R-R, voir chapitre 2 et 3) ont montré que dans les deux familles structurales on observe une grande variété du couplages magnétiques R-R et dans certains cas, la température de transition magnétique est très élevée comme pour le cas du composé NdTiGe (T_N = 128 K) [2].

Les études systématiques par diffraction des neutrons montrent que tous les composés RTX sont caractérisés par un empilement le long de l'axe c de plans R ferromagnétiques. En outre, pour un métal de transition donné, les interactions magnétiques de R-R dans le bloc BaAl₄ (voir figure 1) sont semblables à ceux qui se produisent dans les composés RT_2X_2 isotypes de ThCr₂Si₂. Ces résultats indiquent que le bloc R-X-T₂-X-R se comporte comme une entité qui est le siège de phénomènes magnétiques identiques, fonction du métal T, donnant ainsi une réalité physique à la description cristallochimique.

Du point de vue du comportement magnétique, il est par ailleurs très étonnant qu'aucun ordre magnétique ne se produise dans les composés PrFeSi [3], PrCoSi [4] et PrCoGe [4] (isotypes de CeFeSi) tandis que des températures de Néel très élevée sont observées pour les composés (Pr,Nd)RuSi ($T_N = 73, 74K$) [6,7], (Pr,Nd)RuGe ($T_N = 62,65K$) [7] et (Pr,Nd)TiGe ($T_N = 62, 128K$) [2]. Quelques explications de l'absence de l'ordre magnétique du praséodyme dans les composés précédents ont été détaillées dans les références [2] et [8]. En particulier, on a suggéré qu'une forte réduction du moment magnétique. Cette conclusion a été déduite d'une étude de l'effet du champ cristallin sur les composés PrFe₂X₂ [8]. En fait, on observe une forte réduction de la valeur du moment magnétique de praséodyme dans le composé PrFe₂Si₂ (1,42 μ_B). Cette valeur est très faible par rapport à celle de l'ion libre Pr³⁺ (gJ = 3,2 μ_B) avec une température d'ordre 6 K (comparée à la valeur de la température de transition magnétique du composé NdFe₂Si₂ 16 K) tandis qu'une valeur du moment magnétique classique de 3 μ_B est observée dans le composé PrFe₂Ge₂ à $T_N = 15K$.

Cette réduction du moment magnétique est semblable dans les composés de nickel. En fait, on observe 2,0 μ_B pour la valeur du moment magnétique de R dans les composés NdNi₂Si₂ et PrNi₂Si₂ [9], comparé à la valeur 3,3 μ_B dans le composé NdNi₂Ge₂ [10].

Figure 2: Structures cristallines ThCr₂Si₂ et CaBe₂Ge₂



Figure 3 : Pr- et NdIr₂Si₂ : analyse à la microsonde électronique.

Echantillons	SEM Photos	Phases détectées
PrIr ₂ Si ₂		PrIr ₂ Si ₂ Pr ₂ O ₃
NdIr ₂ Si ₂		NdIr ₂ Si ₂ Nd ₂ O ₃

Tableau 1 : Données cristallographiques et magnétiques des composés RIr₂Si₂ (R= Y, La-Sm).

Composés	Structure	а	с	c/a	T_N, T_t	θ_{P}	Références
	Type*	(Å)	(Å)		(K)	(K)	
YIr ₂ Si ₂	Т	4,032	9,870	2,45	-	-	[14]
	С	4,089	9,720	2,38	-	-	[14]
LaIr ₂ Si ₂	Т	4,109	10,299	2,51	-	-	[15]
	С	4,190	9,944	2,37	-	-	[14, 15]
CeIr ₂ Si ₂	Т	4,086	10,164	2,49	-	-	[16]
	С	4,147	9,881	2,38	-	-	[16]
PrIr ₂ Si ₂	Т	4,087(1)	10,154(2)	2,484(3)	47(2),25(2)	-6	Ce travail
	С	-	-	-	-	-	
NdIr ₂ Si ₂	Т	4,077(1)	10,099(3)	2,477(4)	33(2),18(2)	-4	Ce travail
	Т	4,078	10,097	2,48	-	-	[16]
	С	4,144	9,851	2,38	-	-	[16]
SmIr ₂ Si ₂	Т	4,063	10,016	2,47	-	-	[16]
	С	4,124	9,806	2,38	-	-	[16]

* $T = ThCr_2Si_2$, $C = CaBe_2Ge_2$.

Ces résultats intéressants que nous avons soulignés (voir aussi chapitre III) nous ont permis de mieux comprendre le comportement magnétique des éléments légers des lanthanoïdes dans cette classe de matériaux « pseudo-multicouches » et exige la prolongation de nos études sur la famille RT_2X_2 .

5.2 PrIr₂Si₂ et NdIr₂Si₂.

Les composés RIr₂Si₂ connus à ce jour (tableau 1) ont deux variétés allotropiques. La première cristallise dans la structure quadratique de type ThCr₂Si₂ avec le groupe d'espace I4/mmm [11]. Pour ces composés, la variété centrée (ThCr₂Si₂) est obtenue à basse température (recuit à T < 1000 °C). Par contre la deuxième variété est stabilisée dans la structure quadratique de type CaBe₂Ge₂ [12] avec le groupe d'espace P4/nmm à température élevée. La figure 2 présente les structures cristallines de ThCr₂Si₂ et CaBe₂Ge₂.

Dans ce travail, nous nous sommes donc intéressés à étudier les composés à basse température qui cristallisent dans le système $ThCr_2Si_2$.

5.2.1 Synthèse

Les échantillons ont été préparés par fusion au four à induction, à partir de mélanges stœchiométriques des éléments purs. Un recuit de 15 jours à 1173 K complète le traitement afin de stabiliser les phases cristallines isotypes de $ThCr_2Si_2$.

La pureté des produits finaux a été vérifiée par microsonde électronique (fig.3) et par diffraction des rayons X sur poudre (Guinier CuK α). Les paramètres de maille a, c et c/a sont présentés dans le tableau 1. Les deux phases sont très pures. Nous ne détectons aucune impureté, mise à part quelques traces d'oxyde de lanthanoïde (<1%).

5.2.2 Mesures magnétiques macroscopiques.

Les mesures magnétiques ont été effectuées à l'aide d'un magnéto-susceptométre MANICS.

La variation thermique de la susceptibilité magnétique est présentée dans la figure 4. Les deux composés montrent un comportement antiferromagnétique avec des températures de Néel T_N valant respectivement 47(3) K et 33(3) K pour PrIr₂Si₂ et NdIr₂Si₂.

On observe clairement une deuxième transition (voir Fig 4) pour les deux composés aux températures suivantes : 25(2) K pour PrIr₂Si₂ et 18(2) K pour le composé NdIr₂Si₂. On


<u>Figure 4</u>: La variation thermique de la susceptibilité magnétique des composés $PrIr_2Si_2$ et $NdIr_2Si_2$.



Figure 5 : $PrIr_2Si_2$ et $NdIr_2Si_2$: Aimantation en fonction du champ appliqué à 27 et 4 K

n'a observé aucune transition métamagnétique sous des champs magnétiques appliqués jusqu'à 1,7 Tesla (voir fig 5), quelque soit la température.

Au-dessus de 100 K, la susceptibilité réciproque obéit à la loi de Curie-Weiss avec une température de curie paramagnétique $\theta_p = -6(2)$ K et -4(2) K et une valeur du moment magnétique effectif $\mu_{eff} = 3,7(1) \ \mu_B.mol^{-1}$ et $3,8(1) \ \mu_B.mol^{-1}$ pour $PrIr_2Si_2$ et $NdIr_2Si_2$, respectivement. Dans les deux cas, les valeurs des moments effectifs sont proches des valeurs théoriques des moments effectifs pour les ions libres de R³⁺ dans l'état paramagnétique (3,58 μ_B pour Pr^{3+} et 3,62 μ_B pour Nd³⁺).

5.2.3 Diffraction des neutrons.

À 55 K, le diffractogramme du composé $NdIr_2Si_2$ (Figure 6) est caractérisé par les seules raies nucléaires dans le système tétragonale qui vérifient la condition d'extinction du groupe d'espace I4/mmm. La valeur affinée de la coordonnée atomique $Z_{Si} = 0,372$ (6) (Tableau 2) est en accord avec la valeur généralement obtenue dans les structures de type ThCr₂Si₂ [13].

	100 K	2K
a(Å)	4.071(3)	4.067(2)
c(Å)	10.08(1)	10.06(1)
Z _{Si}	0.372(6)	0.371(3)
fcor	1.05(3)	1.06(2)
μ_{Nd} // c (μ_{B})	-	3.2(5)
RBragg(%)	7.8	5.3
RMagn(%)	-	15
Rwp(%)	16.8	9.4
$R_{e}(\%)$	12.5	4.46
χ^2	1.8	4.4

<u>*Tableau* 2</u>: NdIr₂Si₂ : résultats des affinements avec Fullprof.

En dessous de 40 K, des réflexions supplémentaires apparaissent dans le diffractogramme neutronique (Fig 6 et 7). Les réflexions restantes sont caractéristiques de la seule diffusion nucléaire sans contribution magnétique. Ces réflexions supplémentaires sont donc caractéristiques d'un ordre antiferromagnétique, en accord avec les mesures magnétiques macroscopiques.



Figure 6 : NdIr₂Si₂ : Diffractogrammes neutroniques à 55, 26 et 2K

Figure 7 : NdIr₂Si₂ : Thermoneutrogramme entre 3 et 30 K

Les raies magnétiques vérifient la condition de présence (hkl) avec h+k+l = 2n+1indiquant un arrangement anti-I du moment magnétique. L'absence de la réflexion magnétique (001) indique clairement que la direction du moment magnétique est le long de l'axe c.

Les résultats des affinements prouvent clairement que la structure magnétique de $NdIr_2Si_2$ est caractéristique d'une mise en ordre ferromagnétique des plans (001) de néodyme avec un couplage antiferromagnétique avec les moments des atomes voisins des plans adjacents de Nd alignés le long de l'axe c. La structure magnétique de $NdIr_2Si_2$ est représentée sur la figure 8.

À 2 K, la valeur obtenue du moment magnétique de néodyme est 3,2(2) μ_B . Elle est en bon accord avec la valeur théorique du moment de l'ion libre Nd³⁺ (gJ = 3,28 μ_B). La variation thermique de la valeur du moment magnétique dans le composé NdIr₂Si₂ est présentée sur la figure 9, qui montre clairement le bon accord des résultats obtenus à l'aide des mesures magnétiques macroscopiques (température de Néel (T_N = 35(3) K). La figure 10 montre l'évolution thermique des paramètres de maille a et c pour NdIr₂Si₂. On note un net effet de magnétostriction proche de la température de mise en ordre magnétique (30 K). Par contre, aucune anomalie significative n'est détectée en-dessous de 20 K, c'est à dire vers la seconde transition détectée par les mesures macroscopiques. Cette seconde transition n'est donc réellement pas décellée par l'étude neutronique.

5.2.4 Bilan

Les résultats obtenus pour les composés $PrIr_2Si_2$ et $NdIr_2Si_2$ nous permettent de proposer quelques remarques.

Premièrement, nous avons synthétisé le nouveau composé $PrIr_2Si_2$ de type $ThCr_2Si_2$. Dans les conditions de synthèse utilisée, aucune trace de variété structurale de type $CaBe_2Ge_2$ n'a été détectée pour ce composé, comme dans le cas de composé $NdIr_2Si_2$ (synthétisé dans ce travail), précédemment caractérisé par deux formes allotropiques selon la température de traitement au cours de la synthèse (le type $CaBe_2Ge_2$ à haute température et le type $ThCr_2Si_2$ à basse température).

Les paramètres de maille mesurés pour ces composés (Tableau 1) sont en bon accord avec les valeurs qui ont déjà été obtenues [14-16].



<u>Figure 8</u>: Structure magnétique du composé $NdIr_2Si_2$ à 2 K

Figure 9 : Variation thermique du moment magnétique du composé $MdIr_2Si_2$



<u>*Figure 10*</u> : Variation thermique des paramètres de maille du composé $NdIr_2Si_2$

La deuxième remarque concerne le comportement magnétique des composés étudiés. En effet, $PrIr_2Si_2$ et $NdIr_2Si_2$ s'ordonnent magnétiquement à une température élevée ($T_N = 47$ et 33 K, respectivement) en comparaison avec la majorité des autres composés RT_2Si_2 (R = Pr, Nd ; T = métal de transition) isotypes de Th Cr_2Si_2 . Seul le composé NdRh₂Si₂ présente une température de Néel au-dessus de 50 K (voir Figure 11).

Par ailleurs, l'étude par diffraction des neutrons indique clairement que la température de la transition magnétique ($T_N = 33$ K pour le composé NdIr₂Si₂) est due à l'ordre magnétique du sous-réseau de R. Il est important de noter que la deuxième transition détectée par les mesures magnétiques (Fig 4) n'est pas observée pendant les études de diffraction des neutrons. Il sera nécessaire d'étudier ces composés par une autre méthode (mesures de résistivité ou de chaleur spécifique, par exemple) pour clarifier ce point.

En ce qui concerne la valeur du moment magnétique déduite de la diffraction des neutrons (3,2 μ_B à 2 K), on ne note aucune réduction appréciable du moment magnétique dans le composé NdIr₂Si₂, comme pour le composé NdCo₂Si₂ (3,4 μ_B) [17] ou le composé NdRh₂Si₂ (3,2 μ_B) [18].

Enfin, les valeurs des moments magnétiques et les températures de transitions magnétiques les plus élevées (Fig 11) semblent donc une caractéristique des composés où le métal de transition appartient au groupe 9 (Co, Rh, Ir).

D'ailleurs, une corrélation semble exister entre les paramètres magnétiques (T_N , μ_R) et les valeurs du rapport c/a. La figure 11 montre clairement l'évolution de la température de transition magnétique T_t et la valeur du moment magnétique μ_R en fonction du paramètre c/a dans tous les composés RT_2Si_2 déjà caractérisées.

En conclusion, comme déjà signalé au début de ce chapitre, une meilleure compréhension du comportement magnétique de ces phases exige de prolonger nos études à l'ensemble de la famille RT_2X_2 . C'est une partie de ce travail qui est présentée ci-après, avec la caractérisation magnétique de NdPd₂Ge₂ [19] et du nouveau composé PrPd₂Ge₂.



Figure 11 : Température de la transition magnétique et la valeur du moment magnétique en fonction du rapport c/a dans les composés NdT_2Si_2 avec (T = Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Os, Ir).

<i><u>Tableau 3</u></i> : Composés RPd ₂ Ge ₂ (R=La-Sm): données structurales et magnétiques.							
Composés	a	С	c/a	T _N	θ _P	$\mu_{ m eff}$	Réf
	(Å)	(Å)		(K)	(K)		
LaPd ₂ Ge ₂ *	4,338	10,063	2,319	-	-	-	[20]
CePd ₂ Ge ₂	4,369	10,055	2,301	5,2	-	-	[21], [22]
PrPd ₂ Ge ₂	4.299(1)	10.025(2)	2,33	5	-4	3,68	Ce travail
NdPd ₂ Ge ₂	4.283(1)	10.030(2)	2.34	1,3	-6	3,59	Ce travail
	4,3000	10,070	2,341	-	-	-	[19]
SmPd ₂ Ge ₂	4,256	10,066	2,365	-	-	-	[23]

* Supraconducteur à 1,54 K



Figure 12 : diffractogramme (RX) de NdPd₂Ge₂

5.3 PrPd₂Ge₂ et NdPd₂Ge₂.

Les composés RPd_2Ge_2 (R=La-Sm) connus à ce jour sont rassemblés dans le tableau 3. Tous ces composés adoptent la structure type ThCr_2Si_2 . Les composés au lanthane et cérium ont été caractérisés magnétiquement. Le composé LaPd_2Ge_2 [20] est supraconducteur audessous de 1,5 K. Dans le cas du composé CePd_2Ge_2 [21,22], le sous-réseau de cérium présente un ordre antiferromagnétique au-dessous de 5,2 K. Le composé PrPd_2Ge_2 n'avait jamais été signalé tandis que NdPd_2Ge_2 a été caractérisé structuralement par Venturini et al. [19].

5.3.1 Synthèse

Les échantillons ont été préparés par fusion au four à induction, à partir du mélange stœchiométrique des éléments purs. La pureté des produits finaux a été vérifiée par diffraction des rayons X sur poudre (montage Debye Scherer, CuKa). Les paramètres de maille a, c et c/a sont présentés dans le tableau 3. Les deux phases sont très pures. Nous ne détectons aucune impureté particulière dans nos deux échantillons (Fig. 12).

5.3.2 Mesures magnétiques macroscopiques.

Les mesures magnétiques ont été effectuées à l'institut RIKEN, Tokyo, JAPON, à l'aide d'un SQUID (EverCool) et d'un système à échantillon vibrant VSMS (Oxford Intruments) pour observer le comportement du composé $PrPd_2Ge_2$ sous champ fort (jusqu'à 20 Tesla), à T = 2 K.

La variation thermique de la susceptibilité magnétique est présentée dans la figure 13. En dessous de 20 K, deux transitions sont détectées pour le composé $PrPd_2Ge_2$. Vers 5 K, on observe une première anomalie dans l'évolution de la susceptibilité puis χ croît fortement, suggérant une éventuelle transition ferro ou ferrimagnétique.

Une étude détaillée de l'aimantation en fonction du champ (Fig.14), entre 2 et 5 K, montre que $PrPd_2Ge_2$ est globalement antiferromagnétique, avec un comportement métamagnétique pour des champs appliqués supérieurs à 2,1 Tesla. La pseudo transition 'ferro' à basse température (légère courbure dans la courbe d'aimantation à 3 K et à 2,2 K) pourrait être interprétée par la présence d'une trace d'impureté ferro ou ferrimagnétique dans notre échantillon. Cette interprétation est confirmée par les mesures de chaleur spécifique (voir ci-dessous, 5.3.3) effectuées sur un petit lingot (11,6 mg) de notre échantillon.



Figure 13 : PrPd₂Ge₂ et NdPd₂Ge₂ : susceptibilité magnétique en fonction de la température



Figure 14 : PrPd₂Ge₂ : aimantation en fonction du champ à 2.2, 3 et 4.3 K

Au-dessus de 30 K, la susceptibilité réciproque obéit à la loi de Curie-Weiss (Fig.13) avec des températures de curie paramagnétique $\theta_{\rm p} = -4(1)$ K et - 6(1) K et des valeurs du moment magnétique effectif $\mu_{\rm eff} = 3,68(3)$ $\mu_{\rm B}.mol^{-1}$ et 3,59(3) $\mu_{\rm B}.mol^{-1}$ pour PrPd₂Ge₂ et NdPd₂Ge₂, respectivement. Dans les deux cas, les valeurs des moments effectifs sont proches des valeurs théoriques des moments effectifs pour les ions libres de R³⁺ dans l'état paramagnétique (3,58 $\mu_{\rm B}$ pour Pr³⁺ et 3,62 $\mu_{\rm B}$ pour Nd³⁺).

5.3.3 Mesures de chaleur spécifique.

La variation thermique de la chaleur spécifique a été mesurée pour les deux échantillons $PrPd_2Ge_2$ et NdPd_2Ge_2, jusqu'à 0,6 K. A ces températures, la contribution 'vibration de réseau' à la chaleur spécifique totale est très faible et on détecte ainsi de manière très claire les transitions magnétiques dans nos échantillons. Dans le cas de $PrPd_2Ge_2$, la transition principale est détectée à 5,00(5) K. Une seconde anomalie est visible vers 3 K. Elle est probablement à attribuer à l'impureté ferro ou ferri détectée par mesure magnétique.

Concernant le composé $NdPd_2Ge_2$, une transition est clairement détectée à 1,30 (5) K. Elle est interprée comme une probable mise en ordre antiferromagnétique du sous-réseau de néodyme dans ce composé.



Figure 15 : Evolution thermique de la chaleur spécifique totale mesurée sur des petits lingots de $PrPd_2Ge_2$ et NdPd₂Ge₂.

Figure 16 : PrPd₂Ge₂ : diffractogramme neutronique à 150 K.



Figure 17 : $PrPd_2Ge_2$: diffractogramme neutronique à 2 K. L'indexation est donnée dans la maille magnétique (cmagn. = $3 \times c_{chem.}$)



5.3.4 Etude par diffraction des neutrons de PrPd₂Ge₂.

Compte tenu des températures de transition détectées dans nos deux composés base palladium, nous nous sommes limités à étudier le composé PrPd₂Ge₂ par diffraction des neutrons sur poudre.

À 150 K, le diffractogramme du composé $PrPd_2Ge_2$ (Figure 16) est caractérisé par les seules raies nucléaires dans le système tétragonale qui vérifient la condition d'extinction du groupe d'espace I4/mmm. La valeur affinée de la coordonnée atomique $Z_{Ge} = 0,379$ (1) (Tableau 3) est en accord avec la valeur généralement obtenue dans les structures de type ThCr₂Si₂ [13].

Т	a(Å)	c(Å)	Z _{Ge}	μ // c (μ _B)	Rn (%)	Rm (%)	Rwp (%)	Re (%)	Chi ²
150 K	4.2998(8)	10.025(2)	0.379(1)	-	5.8	-	11.2	3.7	9.2
2 K Hypothèse 1 2 K	4.294(1)	10.027(2)	0.381(3)	2.1(2)	2.7	26.1	15.3	2.0	58
Hypothèse 2	4.294(1)	10.028(1)	0.371(3)	1.8(2)	2.5	27.7	15.2	2.0	57

<u>*Tableau 4*</u>: $PrPd_2Ge_2$: résultats des affinements avec Fullprof.

A 2 K, des réflexions supplémentaires apparaissent dans le diffractogramme neutronique (Fig 17). Les réflexions restantes sont caractéristiques de la seule diffusion nucléaire sans contribution magnétique. Ces réflexions supplémentaires sont donc caractéristiques d'un ordre antiferromagnétique, en accord avec les mesures magnétiques macroscopiques.

Les essais d'indexation de ces réflexions supplémentaires montrent sans ambiguité que la maille magnétique est triple de la maille chimique, avec un triplement du paramètre c (cm = 3 cc).

L'absence de la réflexion magnétique (001) indique clairement que la direction du moment magnétique est le long de l'axe c.

Compte tenu de ces observations, trois hypothèses ont été testées avec le logiciel Fullprof pour rendre compte des intensités observées :

 Une structure magnétique commensurable avec un vecteur de propagation (0,0,1/3) et un moment magnétique du praséodyme modulé en amplitude. Pour cette hypothèse, l'accord entre les intensités observées et calculées est très





Figure 18b : Hypothèse 2 pour la structure magnètique de $PrPd_2Ge_2$ à 2K



médiocre et nous avons donc abandonné cette hypothèse (Rmagn > 50%). Le diffractogramme calculé présente en particulier des pics magnétiques absents du diffractogramme expérimental.

- 2) Une structure magnétique commensurable avec deux valeurs différentes (mais affinées) pour le moment magnétique du praséodyme (2.6 μ_B et 0.6 μ_B), comme représenté sur la figure 18a. Le moment magnétique moyen vaut alors à 2 K, 2,1 (1) μ_B . Dans cette hypothèse, le facteur de confiance du modèle magnétique (Rmagn) atteind 26 % et la structure se décrit comme un empilement le long de l'axe c, de plans ferromagnétiques, couplés successivement ferromagnétiquement ou antiferromagnétiquement selon la séquence +--+--+ (fig.18a). On notera que la valeur du moment magnétique est fortement réduite par rapport à la valeur théorique du moment de l'ion libre Nd³⁺ (gJ = 3,28 μ_B).
- 3) Une structure magnétique commensurable avec des blocs $BaAl_4$ strictement et uniquement antiferromagnétiques, séparés par des plans (001) de praséodyme dans lesquels le moment est strictement nul (car dans une situation frustrée), comme représenté sur la figure 18b. Le moment magnétique dans les blocs $BaAl_4$ vaut alors à 2 K, 1,8 (2) μ_B . Dans cette hypothèse, le facteur de confiance du modèle magnétique atteind 27 % et la structure se décrit comme un empilement le long de l'axe c de tranches BaAl4 antiferro, avec comme séquence +- 0 +- 0 +- 0 (fig.18b). On notera que la valeur du moment magnétique est dans ce modèle également fortement réduite par rapport à la valeur théorique du moment de l'ion libre Nd³⁺ (gJ = 3,28 μ_B).

5.3.5 Conclusions.

Cette étude magnétique des composés $PrPd_2Ge_2$ et $NdPd_2Ge_2$ a permis de mettre en evidence un certain nombre de faits nouveaux, que nous résumons ci-après.

Tout d'abord, nous avons synthétisé un nouveau composé de la 'grande famille' des phases isotypes de Th Cr_2Si_2 . Il est d'ailleurs surprenant qu'aucune équipe n'ait jamais signalé auparavant ce composé, puisque les phases RPd_2Ge_2 existent pour R=Ce et Nd, Sm (voir tableau 3).



Figure 19 : Structure ferrimagnétique hypothétique de $PrPd_2Ge_2$, pour un champ appliqué > 2 Tesla.

Grâce à l'emploi conjugué des mesures magnétiques, des mesures de chaleur spécifique et de la diffraction des neutrons, nous avons pu caractériser magnétiquement les deux composés RPd₂Ge₂ (R=Pr,Nd), avec en particulier la mise en évidence d'une transition à très basse température dans le cas du composé NdPd₂Ge₂ (1,3 K). Ce dernier point a été possible grâce à l'emploi d'une technique de choix pour la détection des transitions de phase, transitions magnétiques en l'occurrence.

Le comportement magnétique de $PrPd_2Ge_2$ est tout à fait original, avec un comportement métamagnétique sous faible champs (environ 2 Tesla). On ne peut s'empêcher de relier la mesure qui met en évidence le comportement métamagnétique de $PrPd_2Ge_2$ (Fig.14) à la structure magnétique discutée au-dessus. En effet, l'hypothèse 2 (avec les plans à moments nuls) nous semblent une solution qui pourrait expliquer la valeur asymptotique de $0,7 \mu_B$ pour ce composé (fig.14). En effet, pour des champs appliqués supérieurs à 2 Tesla, on peut faire l'hypothèse que dans les plans (001), les atomes de praséodyme sortent de leur état singulet non-magnétique (imposé par la frustration, fig.18b) pour former des plans ferromagnétiques, couplés ferromagnétiquement entre eux, au travers des tranches BaAl₄.

Dans ces conditions, la structure magnétique devient celle représentée fig.19, pour laquelle le moment ferro résultant vaut 0.66 μ_B (par maille de PrPd₂Ge₂), en considérant 2 μ_B par atome de praséodyme dans toute la structure.

Evidemment, cette hypothèse devra être vérifiée par une étude neutronique sur monocristal et sous champ magnétique.

Toujours est-il que la structure magnétique de $PrPd_2Ge_2$ est tout à fait originale et à notre connaissance, c'est la première structure caractérisée par une maille magnétique triple de la maille chimique suivant c, dans la famille des composés isotypes de ThCr₂Si₂.

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons également souhaité poursuivre le travail de synthèse et de caractérisation magnétique d'autres isotypes de ThCr₂Si₂, base calcium et manganèse. Cette fois-ci, l'objectif de mieux cerner le comportement magnétique du sous-réseau T (Mn), dans des systèmes particulièrement complexes (voir l'introduction du chapitre VI).

5.4 Références bibliographiques relatives au chapitre V

- [1] O.I. Bodak, E.I. Gladyshevskii and P.I. Kripyakevich. *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Neorgan. Mater.* **2** (1966), p. 2151.
- [2] A. Verniere, V. Klosek, R. Welter, G. Venturini, O. Isnard and B. Malaman. J. Magn. Magn. Mater. 234 (2001), p. 261.
- [3] R. Welter, G. Venturini and B. Malaman. *J. Alloys Comp.* **49** (1992), p. 49.
- [4] R. Welter, G. Venturini, E. Ressouche and B. Malaman. J. Alloys Comp. **210** (1994), p. 279.
- [5] R. Welter, G. Venturini and B. Malaman. *J. Alloys Comp.* **201** (1993), p. 191.
- [6] R. Welter, G. Venturini and B. Malaman. *J. Alloys Comp.* **202** (1993), p. 165.
- [7] R. Welter, G. Venturini, E. Ressouche and B. Malaman. *Solid State Comm.* **99** 4 (1996), p. 225.
- [8] A.Blaise, B. Fak, J.P. Sanchez, G. Amoretti, P. Santini, R. Caciuffo, D. Schmitt, B. Malaman and G. Venturini.
 J. Phys.: Condens. Matter 7 (1995), p. 8317.
- [9] R. Welter, G. Venturini and B. Malaman. *J. Alloys Comp.* **329** (2001), p. 69
- [10] V.Ivanov, L.Vinokurova, A. Szytula and A. Zygmunt, JMMM, 114 (1992) L225
- [11] W. Rieger and E. Parthé. *Monatsh. Chem.* **100** (1969), p. 444.
- [12] B. Eisenmann, N. May, W. Muller and H. Schäfer. *Z. Naturforsch.* **27b** (1972), p. 1155.
- [13] G. Just and P. Paufler. *J. Alloys Comp.* **232** (1996), pp. 1–25.
- [14] P. Lejay, I. Higashi, B. Chevalier, M. Hirjak, J. Etourneau and P. Hagenmuller. *C.R. Acad. Sci.* **236** (1983), p. 1583.
- [15] H. Braun, N. Engel and E. Parthe. *Phys. Rev. B* **28** (1983), p. 1389.
- [16] W.X. Zhong, B. Lloret, W.L. Ng, B. Chevalier, J. Etourneau and P. Hagenmuller. *Rev. Chim. Mineral.* **22** (1985), p. 711.

- S. Kawano, T. Hirooka, N, Yamamoto, A. Onodera, Y. Nakai, N. Achiwa, T. Shigeoka and N. Iwata.
 Journal of physics and chemistry of solides, 60 (1999), p. 1213-1215.
- [18] A. Szytula, M. Slaski, H. Ptasiewicz-Bak, J. Leciejewicz and A. Zygmunt Solid State Communication, **52** (1984), P. 395-398.
- [19] G. Venturini, B. Malaman and B. Roques. Journal of solid State Chemistry, **79(1)** (1989),136-145.
- [20] H. Iwasaki, N. Kobayashi and Y. Muto *Physica B+C*, **148** (1987), p 64 – 66
- [21] D. Rossi, R. Marazza and R. Ferro *J.Less-Common Metals*, **66** (1979), p 17-25
- [22] I. Das and E.V. Sampathkumaran Solid State Communications, **81** (1992), p 905-908
- [23] J.M.Barakatova *Physic-Chemistry Interaction Pd, Si and Ge with Sm*, Moscow, MGU, 1994.

Symbole	Description de la structure magnétique	Exemples
AF il	Plans de manganèse ferromagnétique qui se couplent antiferromagnétiquement avec le plan suivant selon c.	YMn ₂ Ge ₂
AF l	Plans de manganèse antiferromagnétique qui se couplent antiferromagnétiquement avec le plan suivant le long de c	CaMn ₂ Ge ₂
AF fs	Plans de manganèse antiferromagnétique incommensurables de type spirale plane	LaMn ₂ Ge ₂ Pour T>T _C
F	Plans ferromagnétiques couplés ferromagnétiquement	UMn ₂ Ge ₂
F c	Ferromagnétique canté	ThMn ₂ Ge ₂
F mi	Arrangement incommensurable conique des plans de Mn mixtes,la composante ferro se couple ferromagnétiquement le long de c	LaMn ₂ Ge ₂
F <i>mc</i>	Plans de Mn mixte, la composante ferro se couple ferromagnétiquement avec le plan suivant le long de c.	LaMn ₂ Si ₂
AF mi	Plans de Mn coniques, et couplage antiferromagnétique des axes de cone d'un plan au suivant selon c.	$La_{0.3}Y_{0.7}Mn_2Ge_2$
AF dc	Plans de Mn coniques et antiferro (doubles cone),et couplage antiferromagnétiquement des axes de cone d'un plan au suivant selon c.	$La_{0.5}Ca_{0.5}Mn_2Ge_2$
AF mc	Plans de Mn mixtes, la composante ferro des plans se couple antiferromagnétiquement avec la composante ferro du plan suivant selon c.	Nd _{0.35} La _{0.65} Mn2Si 2

Tableau 1: Signification des symboles utilisés pour les structures magnétiques des
composés RMn_2X_2 . La lettre, en majuscule-F pour ferromagnétique, AF pour
antiferromagnétique - indique le comportement magnétique macroscopique. Les lettres en
minuscule donnent une indication quant à la nature des couplages Mn-Mn intra et inter
planaires.

Études magnétiques des solutions solides $CaMn_{2-x}T_xGe_2$ (T= Cr, Co, Ni) isotypes de ThCr₂Si₂, pour T< 300 K.

6.1 Introduction

Jusque dans les années 1990, il était admis par les différents auteurs (essentiellement à partir de mesures magnétiques) que, dans les composés base manganèse isotypes de ThCr₂Si₂, les plans de manganèse étaient purement ferromagnétiques et couplés entre eux ferro- (F) ou antiferromagnétiquement (AFil) avec des moments magnétiques $\mu_{Mn} \sim 1.6 \mu_{B}$.

Les structures magnétiques des composés RMn_2Si_2 (R = La-Nd) et RMn_2Ge_2 (R = Ba, Ca, La-Nd) ont été déterminées par diffraction des neutrons [1-2]. Cette étude neutronique a amené à corriger les conclusions des précédentes études concernant le comportement magnétique des composés RMn_2X_2 "à priori" ferromagnétiques [3]. Pratiquement tous ces



<u>Figure 1</u> : Diagrammes de phases des composés $La_{1-x}Ca_xMn_2Ge_2$ (a), $PrMn_{2-x}Fe_xGe_2$ (b) et $CaMn_{2-x}Fe_xGe_2$ (c)

composés sont caractérisés par des plans "mixtes" de Mn où des composantes ferro-(~1.5 μ_B) et antiferromagnétique (~2.3 μ_B) coexistent. Dans ces conditions, la valeur totale du moment est double de celle précédemment mesurée, les différents auteurs ne prenant en compte que la composante ferromagnétique.

Par ailleurs, la composante antiferromagnétique persiste largement au-dessus de la température de Curie. Cette hypothèse, corroborée par une étude par spectrométrie Mössbauer de composés RMn_2Ge_2 dopés au ⁵⁷Fe [4], a été confirmée par une étude par diffraction des neutrons à haute température qui conduisent à des températures de Néel comprises entre 413 (La Mn_2Ge_2) et 670 K (Ca Mn_2Ge_2). Dans le domaine T_C-T_N , les plans de Mn sont purement antiferromagnétiques. Les points de Curie précédemment mesurés ne correspondent donc qu'à une température de transition de plans AF à des plans mixtes. Nous signalons d'ailleurs que tout récemment une équipe polonaise [5] a mis en évidence cette 'fameuse' transition para-antiferro à haute température par des mesures de chaleur spécifique.

L'analyse des résultats (obtenus par mesures magnétiques et diffraction des neutrons) de l'ensemble des deux séries de siliciures et germaniures ternaires RMn_2X_2 permet également de montrer que l'arrangement magnétique des plans de manganèse dépend à priori essentiellement de la distance Mn-Mn intraplanaire d_{Mn-Mn} : ferro- pour $d_{Mn-Mn} < 2.85$ Å et antiferro pour $d_{Mn-Mn} > 2.87$ Å, plans "mixtes" dans l'intervalle. Cette étude permet également de mieux cerner l'influence du facteur géométrique sur la valeur des moments magnétiques du manganèse, valeur croissante avec la distance Mn-X.

Afin d'affiner la compréhension des phénomènes mis en jeu dans les composés base manganèse isotypes de Th Cr_2Si_2 , plusieurs solutions solides de composition $RMn_{2-x} T_x Ge_2$ (R = Ca, La, Pr, Nd, et T = Fe, Cu) ont été étudiées [6-8] (voir fig.1).

La substitution du *manganèse* par le *fer* dans le composé LaMn₂Ge₂ provoque une diminution considérable de la température de transition ferromagnétique [9] tandis que la diminution de T_C par la substitution du *manganèse* par le *cuivre* semble être moins remarquable [10]. De la substitution du *manganèse* par le *fer* dans le composé CaMn₂Ge₂, résulte au contraire une intensification flagrante de l'ordre ferromagnétique dans ces composés [8], jusqu'à la stabilisation d'une structure ferromagnétique simple (F) de type UMn₂Ge₂ (voir fig.2 et tableau 1).

Dix arrangements magnétiques du sous-réseau de manganèse ont été identifiés dans le cas des composés RMn_2Ge_2 et solutions solides dérivées. Elles sont présentées sur la figure 2.











<u>Figure 2 :</u> Ordres magnétiques du sous réseau de manganèse dans les composés RMn_2X_2 avec (R = Ca, Ba, Sc, U, La et lanthanide), isotype de $ThCr_2Si_2$.

- La structure antiferromagnétique de couche (AFI) est caractérisée par des plans de manganèse ferromagnétiques qui se couplent antiferromagnétiquement avec le plan suivant selon c.
- La structure AF*fs* est caractérisée par des plans de manganèse antiferromagnétiques. La structure est incommensurable, de type spirale plane.
- La structure antiferromagnétique de couche, interplanaire (AF*il*) est caractérisée par des plans de manganèse ferromagnétiques qui se couplent antiferromagnétiquement avec le plan suivant selon c.
- La structure ferromagnétique commensurable mixte (Fmc) est caractérisée par des plans de Mn mixtes où la composante ferro se couple ferromagnétiquement avec le plan suivant le long de l'axe c.
- La structure ferromagnétique mixte (Fmi) est un arrangement incommensurable conique des plans de Mn mixtes où la composante ferro se couple ferromagnétiquement le long de c.
- La structure magnétique AFmc est caractérisée par des plans de manganèse mixtes où la composante ferro des plan se couple antiferromagnétiquement avec la composante ferro du plan suivant selon c.
- La structure AF*mi* (incommensurable) est caractérisée par des plans de manganèse coniques, et couplage se faisant antiferromagnétiquement des axes de cone d'un plan au suivant selon c.
- La structure ferromagnétique (F) où les plans ferromagnétiques de Mn sont couplés ferromagnétiquement avec les plans suivants.
- La structure ferromagnétique canté (Fc).
- Enfin la structure (AF*dc*), caractérisée pas des plans de Mn coniques et antiferromagnétique (double cône), et couplage antiferromagnétiquement des axes de cône d'un plan au suivant selon c.

Remarque : Ces structures magnétiques ont été déterminées à partir des données de diffraction sur poudre. Ainsi, il peut subsister un doute quant à l'orientation des moments magnétiques du manganèse dans les arrangements proposés. Des études sur monocristaux permettraient de lever toute ambiguïté quant à ce point.

Afin de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu dans les composés à base de manganèse isotypes de Th Cr_2Si_2 , nous nous sommes intéressés à étudier l'effet de la substitution du manganèse dans $CaMn_2Ge_2$ par les éléments suivants : Cr, Ni et Co. Ce

Echantillons	Photo SEM	Fraction	Phases détectées
CaMn _{1,67} Cr _{0,33} Ge ₂		0.90 0.06 0.04	CaMn _{1,67} Cr _{0,33} Ge ₂ CaMnGe Ca ₃ Mn ₂ Ge
CaMn _{1,2} Co _{0,8} Ge ₂		0.96 0.06 0.01 traces	$\begin{array}{c} CaMn_{1,2}Co_{0,8}Ge_2\\ CaMnGe\\ CaGe_2\\ Mn_5Ge_3 \end{array}$
CaMnNiGe ₂	CANSCARE REF. 00004 3000	0.89 0.07 0.04 traces	CaMnNiGe ₂ Ca(Mn,Ni)Ge CaGe ₂ Mn ₅ Ge ₃

Figure 3 : CaMn_{2-x} T_x Ge₂ : résultats de l'analyse à la microsonde électronique

travail fait tout naturellement suite à l'étude originale de la solution $CaMn_{2-x}Fe_xGe_2$ [8], précitée, qui a montré un comportement inattendu avec la stabilisation d'une structure ferromagnétique simple (de type UMn_2Ge_2) pour des valeurs de x supérieures à 1,2 (x>1,2). Il s'agit ici de regarder si un comportement similaire apparaît pour les éléments Cr, Ni et Co.

Dans ce chapitre, nous présentons donc les propriétés magnétiques de la solution $CaMn_{2.x}T_xGe_2$ déterminées essentiellement par la technique de diffraction des neutrons. En effet, les produits synthétisés n'ont pu être obtenus suffisamment purs pour une étude rigoureuse de leur susceptibilité magnétique, en particulier pour le domaine haute température. Nous présentons cependant quelques mesures magnétiques effectuées (pour T < 350 K) pour deux composés qui présentent une mise en ordre ferromagnétique (voir section 6.5).

Les résultats nous permettront d'analyser l'évolution du couplage magnétique en fonction de la substitution de manganèse par le Cr, Co et Ni dans ce composé intermétallique original $CaMn_2Ge_2$.

6.2 Synthèses

Les échantillons ont été préparés à partir des éléments de grande pureté. Pour éviter au maximum la formation de l'impureté ferromagnétique du Mn_5Ge_3 et compte tenu de la volatilité non négligeable du calcium durant le processus de fusion, la composition du départ est la suivante : $Ca_{1,1}Mn_{2-x}T_xGe_2$ avec T = Cr, Ni, Co ($0 \le x \le 1$). Le mélange résultant a été fondu au four à induction et recuit de 3 à 5 jours à 1173K. Les analyses à la microsonde montre clairement que nos échantillons contiennent des impuretés (Fig.3).

Concernant les phases au *chrome*, seuls quelques composés riches en manganèse ont pu être synthétisés. Pour des compositions plus riches, les échantillons obtenus sont multiphasés et leur analyse (complexe) n'a pu aboutir à ce jour.

La pureté des échantillons et les paramètres de maille ont été déterminés en utilisant la technique de diffraction de rayon X sur poudre (Montage Debye Scherer, CuK α , silicium en tant qu'étalon interne). Les expériences de diffraction des neutrons de tous les composés CaMn_{2-X}T_XGe₂ avec T = Cr, Co, Ni ont été effectuées à l'aide du multi-détecteur D1B (ILL, Grenoble) avec une longueur d'onde $\lambda = 2,523$ Å.



Figure 4 : Evolution thermique de la susceptibilité magnétique pour quelques composés $CaMn_{2-x}T_xGe_2$ (Happl.=500 Oe). En incrusté, les courbes d'aimantation mesurées pour les composés $CaMnCoGe_2$ et $CaMn_{1,2}Co_{0,8}Ge_2$ à 295 et 4 K.

Composés	a (Å)	c (Å)	V (Å) ³	c/a	Réf
CaMn ₂ Ge ₂	4,153(2)	10,857 (2)	187,25	2,614	[11]
CaMn _{1.8} Cr _{0.2} Ge ₂	4,125(1)	10,841(2)	184,46	2,628	Ce travail
CaMn _{1.67} Cr _{0.33} Ge ₂	4,120(1)	10,853(2)	184,22	2,634	Ce travail
CaMn _{1.65} Cr _{0.35} Ge ₂	4,118(1)	10,858(2)	184,12	2,636	Ce travail

<u>*Tableau 2*</u>: Paramètres cristallographiques des composés $CaMn_{2-x}Cr_xGe_2$ de type $ThCr_2Si_2$



<u>Figure 5</u>: Evolution des paramètres de maille en fonction de la teneur en chrome dans les solutions solides $CaMn_{2-x}Cr_xGe_2$

Nous rappelons que dans la structure de type $\text{Th}\text{Cr}_2\text{Si}_2$ (groupe spatial I4/mmm), les éléments R et X occupent respectivement les sites 2(a) [0, 0, 0] et 4(e) [0, 0, $Z_X \sim 0,38$] tandis que le métal de transition occupe la position spéciale 4(d) [0, 1/2, 1/4] avec un mode de réseau C additionnel.

Il est important de noter que les contributions magnétiques aux intensités observées ont un effet seulement sur les raies nucléaires obéissant aux conditions de présence :

- (hkl) avec h+k = 2n pour une mise en ordre ferromagnétique du sous-réseau du Mn.
- (hkl) avec h+k = 2n+1 pour un arrangement antiferromagnétique du moment de manganèse dans le plan (001).

6.3 Résultats

Compte tenu des impuretés présentent dans nos échantillons, nous avons décidé de nous concentrer davantage sur l'étude neutronique, qui n'a pu être réalisée à ce stade qu'entre 2 et 300 K. Des mesures de susceptibilité magnétique et d'aimantation ont cependant été effectuées sur les composés CaMnCoGe₂, CaMn_{1.2}Co_{0.8}Ge₂, CaMn_{1.6}Co_{0.4}Ge₂, CaMn_{1.6}Cr_{0.33}Ge₂ et CaMnNiGe₂ (Fig.4). Seuls les composés CaMnCoGe₂ et CaMn_{1.2}Co_{0.8}Ge₂ montrent un comportement ferromagnétique (Tc = 320 (5) et 300 (5)). Les autres composés sont probablement antiferromagnétiques sur une grande partie de la plage de température explorée. La diffraction des neutrons se présente dans ce cas comme un complément de mesures physique indispensable pour déterminer le comportement magnétiques non détectées par les mesures de susceptibilité magnétique dans ces composés quaternaires.

6.4 Composés CaMn_{2-x}Cr_xGe₂ avec x = 0.2 ; 0.33 ; 0.35.

6.4.1 Résultats cristallochimiques

Le tableau 2 regroupe les paramètres de maille des différents composés préparés pour cette étude. Leurs variations en fonction de la teneur en chrome sont représentées sur la figure 5a et 5b. Le paramètre *a* diminue avec la teneur en chrome. Par contre, le paramètre c ne varie presque pas avec la teneur en chrome (voir tableau 2).

6.4.2 Diffraction des neutrons

a) Le composé CaMn_{1.8}Cr_{0.2}Ge₂



<u>*Figure 6*</u> : Diffractogrammes neutroniques du composé $CaMn_{1,8}Cr_{0,2}Ge_2$ à 2 et 300 K



Figure 8 : Diffractogrammes neutroniques du composé $CaMn_{1,67}Cr_{0,33}Ge_2$ à 2 et 300 K

Les diffractogrammes neutroniques des composés $CaMn_{1.8}Cr_{0.2}Ge_2$ (figure 6), enregistrés à 2 K et 300 K, sont similaires, ils sont caractérisés par l'augmentation des intensités des seules réflexions qui vérifient la condition de présence : (hkl) avec h+k = 2n+1. C'est particulièrement visible pour la réflexion (101) et (103) dont l'intensité observée est supérieure à l'intensité calculée pour une raie purement nucléaire.

Ce résultat indique un mode de réseau anti-C et implique un arrangement antiferromagnétique des moments du manganèse dans les plans (001). Les meilleurs affinements conduisent à situer les moments du manganèse le long de l'axe c. Les valeurs des moments magnétiques de manganèse du composé CaMn_{1.8}Cr_{0.2}Ge₂ valent 3,14 (6) μ_B et 3,01(5) μ_B à 2 et 300 K respectivement. La structure magnétique de type **AF***l* est présentée sur la figure 7.

Elle correspond à un empilement le long de l'axe c de plans antiferromagnétiques de Mn, les moments étant couplés antiferromagnétiquement avec leurs premiers voisins des plans adjacents, en accord avec le maintien du mode de réseau I. On a observé des ordres magnétiques identiques dans les composés CaMn₂Ge₂ et BaMn₂Ge₂[11].

b) <u>Le composé CaMn_{1.67}Cr_{0.33}Ge</u>₂

Les diffractogrammes neutroniques du composé $CaMn_{1.67}Cr_{0.33}Ge_2$ enregistrés à 2 et 300 K présentés sur la figure 8 sont caractérisés par une forte contribution magnétiques à l'intensité de la réflexion (101). Ce résultat indique un mode de réseau anti-c et implique l'existence d'une composante antiferromagnétique dans les plans de manganèse (001). Les valeurs affinées des moments magnétiques de Mn sont 3,05 (7) μ_B et 2,91(7) μ_B à 2 et 300 K respectivement.

Figure 7 : Structure magnétique AFl



	CaMn1.8Cr0.2Ge2		CaMn1.67Cr0	.33Ge2	CaMn1.65Cr0.3	5Ge2
	300K	2K	300K	2k	300K	2k
a(Å)	4.136(8)	4.125(1)	4.124(1)	4.120(1)	4.126(1)	4.118(1)
c(Å)	10.877(2)	10.841(2)	10.863(3)	10.853(2)	10.887(2)	10.858(2)
Z(Ge)	0.3820(7)	0.3819(8)	0.3816(9)	0.3821(9)	0.3844(8)	0.3841(9)
fcor	1.10(2)	1.10(1)	1.11(1)	1.09(1)	1.17(1)	1.18(1)
μ_{Mn} //c (μ_B)	3.01(5)	3.14(6)	2.91(7)	3.05(7)	2.57(6)	2.61(6)
μ_{Mn} //a (μ_B)			_	_		
μ total(μ_B)	3.01(5) AF	3.14(6) AF	2.91(7) AF	3.05(7) AF	2.57(6)	2.61(6) AF
RBragg	5.44	4.66	9.28	9.18	4.10	8.18
RMagn	1.56	3.05	2.80	1.70	0.443	8.16
Rwp	11.0	12.9	15.5	15.7	10.9	13.6
χ^2	124.0	124.3	112.9	73.99	32.81	22.64

<u>**Tableau 3**</u> : Paramètres cristallographiques et magnétiques affinés des composés $CaMn_{2-x}Cr_xGe_2$ à 2 et 300 K

Composés	a (Å)	c (Å)	V (Å) ³	c/a	Réf
CaMn ₂ Ge ₂	4,153(2)	10,857 (2)	187,25	2,614	[11]
CaMn _{1.6} Co _{0.4} Ge ₂	4,093(1)	10,782(3)	180,62	2,634	Ce travail
CaMn _{1.2} Co _{0.8} Ge ₂	4,042(1)	10,655(3)	174,07	2,636	Ce travail
CaMnCoGe ₂	4,022(1)	10,582(4)	171,17	2,631	Ce travail

 $\underline{\textit{Tableau 4}}: Paramètres cristallographiques des composés CaMn_{2-x}Co_xGe_2 de type ThCr_2Si_2$



<u>Figure 9</u>: Evolution des paramètres de maille en fonction de la teneur en cobalt dans les solutions solides $CaMn_{2-x}Co_xGe_2$.

c) <u>Le composé CaMn_{1.65}Cr_{0.35}Ge</u>₂

Les diffractogrammes neutroniques du composé $CaMn_{1.65}Cr_{0.35}Ge_2$ enregistrés à 2 et 300 K sont similaires à ceux observés pour les composés $CaMn_{2-X}Cr_xGe_2$ avec X = 0.2 ; 0.33 et conduit à la même structure magnétique (AF*l*) (figure 7). Les moments magnétiques du manganèse sont le long de l'axe c et valent 3,05(7) μ_B et 2,91(7) μ_B à 2 et 300 K respectivement.

d) <u>Bilan</u>.

Les résultats des affinements pour les composés $CaMn_{2-x}Cr_xGe_2$ avec x = 0,2, 0,33 et 0,35 sont regroupés dans le tableau 3. Quelques soient la teneur en chrome, la structure magnétique reste la même (AFl), pour T < 300 K. Ce résultat est en accord avec l'évolution thermique de la susceptibilité mesurée sur le composé le plus riche en chrome (Fig.4). Aucun comportement métamagnétique n'a été observé pour des champs allant jusqu'à 2 Tesla, quelque soit T.

6.5 Composés $CaMn_{2-x}Co_xGe_2$ avec X = 0.4 ; 0.8 ; 1.

6.5.1 Résultats cristallochimiques

Le tableau 4 regroupe les paramètres de maille des différents composés préparés pour cette étude. Leurs variations en fonction de la teneur en cobalt sont représentées sur la figure 9a et 9b. Dans ce cas, on observe que le paramètre *a* et le paramètre c diminuent avec la teneur en cobalt.

6.5.2 Diffraction des neutrons

a) <u>Le composé CaMn_{1.6}Co_{0.4}Ge₂.</u>

Les diffractogrammes neutroniques enregistrés à 2 et 295 K (Figure 10), sont similaires. Ils sont caractérisés par l'augmentation des intensités des seules réflexions de Bragg qui vérifient la condition de présence : (hkl) avec h+k = 2n+1.

Ce résultat implique, pour l'ordre magnétique, un mode de réseau anti-C et correspondant donc à un arrangement antiferromagnétique des moments du manganèse dans les plans (001). Les meilleurs affinements conduisent à situer les moments du manganèse le long de l'axe c. Les moments magnétiques valent 2,57 (7) μ_B et 2,22 (7) μ_B pour le composé CaMn_{1.6}Co_{0.4}Ge₂ à 2 et 295K, respectivement.

La structure magnétique correspond à un empilement le long de l'axe c de plans antiferromagnétiques de Mn, les moments étant couplés antiferromagnétiquement avec leurs



Figure 10 : Diffractogrammes neutroniques du composé $CaMn_{1,6}Co_{0,4}Ge_2$ à 2 et 300 K

	CaMn1.6Co0.4Ge2			
	300K	2K		
a(Å)	4.093(1)	4.081(1)		
c(Å)	10.782(3)	10.735(3)		
Z(Ge)	0.379(1)	0.381(1)		
fcor	1.08(1)	1.07(1)		
μ_{Mn} //c (μ_{B})	2.22(7)	2.57(7)		
$\mu_{\text{Mn}} /\!/ a \; (\mu_{\text{B}})$		_		
$\mu \text{ total}(\mu_B)$	2.22(7) AF	2.57(7) AF		
RBragg	7.30	5.96		
RMagn	1.32	1.27		
Rwp	16.5	15.1		
χ^2	18.88	66.91		

Tableau 5: Paramètres cristallographiques et magnétiques affinés à 2 et 300 K

premiers voisins des plans adjacents, en accord avec le maintien du mode de réseau I (voir la structure de la figure 7).

Les résultats des affinements du composé $CaMn_{1.6}Co_{0.4}Ge_2$ déduits de l'étude neutronique sont regroupés dans le tableau 5.

b) <u>Le composés CaMn_{1.2}Co_{0.8}Ge₂</u>

Les diffractogrammes neutroniques enregistrés à 2 et 300 K du composé $CaMn_{1,2}Co_{0,8}Ge_2$ (figure 11) sont caractérisés par l'augmentation des intensités des raies (101) et l'apparition de nouvelles contributions magnétiques aux intensités des raies nucléaires vérifiant la condition de présence (hkl) avec h+k = 2n, est particulièrement visible pour la réflexion (112). Ce résultat met en évidence une contribution magnétique caractéristique d'un couplage interplanaire ferromagnétique des composantes ferromagnétiques intraplanaires. Dans tous les cas, aucune contribution magnétique aux intensités des réflexions (00*l*) n'est observée.

En outre, l'intensité des raies calculées (101) suggère qu'une contribution magnétique est présence dans cette réflexion, impliquant un arrangement antiferromagnétique des plans (001) de manganèse.

Mais dans ce cas, les moments magnétiques de manganèse sont perpendiculaires à l'axe c de la structure. Les affinements ont été conduits selon le modèle suivant :

Structure caractérisée par coexistence de composantes ferro- et antiferromagnétiques dans les plans de manganèse, la composante ferromagnétique se couplant ferromagnétiquement avec celles des atomes de manganèse des plans adjacents (Figure 12). Cette structure magnétique est appelée (**Fmc**) comme le cas du composé La Mn_2Si_2 [12].

Figure 12 : Structure magnétique Fmc





<u>*Figure 11*</u> : Diffractogrammes neutroniques du composé $CaMn_{1,2}Co_{0,8}Ge_2$ à 2 et 300 K



Figure 13 : Diffractogrammes neutroniques du composé CaMnCoGe₂ à 2 et 300 K

À 2K, les meilleurs résultats des affinements mènent à 2,1 (1) μ_B et 0,3 (7) μ_B pour les composantes antiferromagnétiques et ferromagnétiques de moment de manganèse respectivement, avec un moment total $\mu_{MnT} = 2,2$ (1) μ_B pour le composé CaMn_{1.2}Co_{0.8}Ge₂.

À 300 K, les moments magnétiques valent 1,6 (1) μ_B et 0,2 (2) μ_B pour les composantes antiferromagnétiques et ferromagnétiques respectivement avec un moment magnétique total $\mu_{MnT} = 1,6$ (1) μ_B . Les valeurs affinées des composantes ferromagnétiques sont en bon accord avec les mesures d'aimantation effectuées sur ce composé. L'apparition de cette composante ferro a lieu, d'après les mesures magnétiques, à 300 (5) K (voir Fig.4).

c) Le composés CaMnCoGe₂

Les modèles de neutron obtenus pour le composé $CaMnCoGe_2$ sont très semblables à ceux qui sont obtenus dans le composé $CaMn_{1,2}Co_{0,8}Ge_2$, rapportant les mêmes conclusions au sujet de la structure magnétique. Les diffractogrammes neutroniques enregistrés à 300K et à 2K du composé $CaMnCoGe_2$ sont présentés sur la figure 13.

À 2K, la valeur affinée du moment magnétique de Mn est 1,6 (1) μ_B et 0,4 (7) μ_B pour les composantes antiferromagnétiques et ferromagnétiques respectivement, avec un moment total $\mu_{MnT} = 1,6$ (2) μ_B pour le composé CaMnCoGe₂.

À 300 K, la valeur du moment magnétique déduite de l'étude neutronique est 0,2 (2) μ_B et 0,6 (4) μ_B pour les composantes antiferromagnétiques et ferromagnétiques respectivement, avec un moment magnétique total $\mu_{MnT} = 0,6$ (4) μ_B .

La variation thermique du moment magnétique du manganèse dans le composé $CaMnCoGe_2$ (voir la figure 14), conduit une température de transition magnétique vers ~ 330 K, en très bon accord avec la transition détectée par mesure de susceptibilité (Fig.4).

Le tableau 6 résume l'ensemble des paramètres cristallographiques et magnétiques affinés à 300 et à 2 K des composés $CaMn_{1.2}Co_{0.8}Ge_2$ et $CaMnCoGe_2$.

d) <u>Bilan</u>.

La substitution du manganèse par le cobalt dans $CaMn_2Ge_2$ entraîne une contraction du réseau cristallin telle que la distance d_{Mn-Mn} intraplanaire 'traverse' la distance critique identifiée dans les études précédentes [8], à savoir 2,85 Å. Cette distance est atteinte dans le cas des composés les plus riches en cobalt CaMn_{1.2}Co _{0.8}Ge₂ et CaMnCoGe₂, permettant la stabilisation de la structure Fmc, en bon accord avec les mesures de susceptibilité magnétique (Fig.4).


Figure 14 : Evolution thermique du moment magnétique dans le composé CaMnCoGe₂

	CaMn1.2Co0.8Ge2		CaMnCoGe2	
	300K	2k	300K	2k
a(Å)	4.042(1)	4.033(1)	4.022(1)	4.015(2)
c(Å)	10.655(3)	10.613(3)	10.582(4)	10.546(5)
Z(Ge)	0.380(1)	0.382(1)	0.377(1)	0.377(1)
fcor	1.08(1)	1.08(1)	1.06(1)	1.03(3)
$\mu_{\text{Mn}} /\! / c ~(\mu_{\text{B}})$	0.2(2)	0.3(7)	0.4(4)	0.6(7)
$\mu_{\text{Mn}} /\!/ a \; (\mu_{\text{B}})$	1.6(1)	2.1(1)	0.2(2)	1.6(1)
$\mu \text{ total}(\mu_B)$	1.6(1) Fmc	2.2(1) Fmc	0.6(4) Fmc	1.6(2) Fmc
RBragg	5.95	8.22	4.79	6.70
RMagn	1.79	2.51	10.4	2.99
Rwp	13.8	14.3	16.7	22.4
χ^2	58.12	45.41	44.74	17.84

 $\underline{\textit{Tableau 6}}$: Paramètres cristallographiques et magnétiques affinés à 2 et 300 K



<u>*Figure 15*</u> : Diffractogrammes neutroniques du composé $CaMn_{1,6}Ni_{0,4}Ge_2$ à 2 et 280 K

6.6 Composés $CaMn_{2-x}Ni_xGe_2$ avec x = 0.4 ; 0.6 ; 1.

Les mesures magnétiques effectuées sur les composés $CaMn_{2-x}Ni_xGe_2$ ne mettent pas en évidence de transition ferromagnétiques. Les anomalies détectées sur les courbes de susceptibilité sont difficilement interprétables, compte tenu de la présence d'impureté dans nos échantillons.

Les résultats obtenus à l'aide de diffraction des neutrons pour le composé $CaMn_{2-x}Ni_xGe_2$ (voir figure 15) sont très semblables à ceux qui sont obtenus dans les composés $CaMn_{2-x}Cr_xGe_2$ conservant la même structure magnétique type AF*l* qui correspond à un empilement le long de l'axe c de plans antiferromagnétiques de Mn, les moments étant couplés antiferromagnétiquement avec leurs premiers voisins des plans adjacents, en accord avec le maintien du mode de réseau I.

Le tableau 7 présente l'ensemble des paramètres cristallographiques et magnétiques affinés à 300 et à 2 K des composés $CaMn_{2-x}Ni_xGe_2$ avec (x = 0,4 ; 0,6 ; 1).

6.7 Discussion.

6.7.1 Cas des composés $CaMn_{2-x}Cr_xGe_2$ avec x = 0,2 ; 0,33 ;0,35.

Quelque soit x et/ou la température, les composés étudiés base Cr présentent dans leur domaine ordonné la même structure magnétique c'est-à-dire un empilement le long de l'axe c de plans antiferromagnétiques de manganèse, les moments étant couplés antiferromagnétiquement avec leurs premiers voisins adjacents (types **AF***I*).

Ce comportement est différent de celui observé dans divers ternaires RMn_2X_2 et leurs solutions solides $RMn_{2-x}T_xGe_2$ [13-14] et (R,R') Mn_2X_2 [15-16] où des composantes ferromagnétiques apparaissent dans les plans (001), en fonction de x et/ou de T.

D'après les résultats présentés sur la figure 16, il est important de remarquer que dans les composés $CaMn_{2-x}Cr_xGe_2$ avec x = 0,2; 0,33;0,35 le paramètre *a* ne varie quasiment pas avec x et par conséquent la distance intraplanaire d_{Mn-Mn} est quasiment constante.

Ainsi, parmi les ternaires RT_2X_2 à plans (001) antiferromagnétiques, seules les composées $CaMn_2Ge_2$, $BaMn_2Ge_2$ [11] et maintenant $CaMn_{2-x}Cr_xGe_2$, présentent un arrangement en plans purement antiferromagnétiques, quelque soit la température.

Ce phénomène peut être corrélé à un effet électronique due à la réduction de la concentration en électrons de valence dans les composés base « alcalino-terreux » ou base « chrome » par rapport aux composés RMn_2X_2 base « lanthanide ».

	CaMn1.6Ni0.4	4Ge2	CaMn1.4Ni0.6	6Ge2	CaMnNiGe2	
	280K	12K	238K	24k	254K	2k
a(Å)	4.099(2)	4.089(3)	4.098(4)	4.087(1)	4.083(2)	4.075(2)
c(Å)	10.716(6)	10.685(4)	10.712(7)	10.679(4)	10.667(7)	10.637(7)
Z(Ge)	0.380(1)	0.382(1)	0.382(3)	0.381(4)	0.383(2)	0.381(2)
fcor	1.14(1)	1.15(2)	1.10(3)	1.10(1)	1.15(2)	1.16(2)
μ_{Mn} //c (μ_B)	2.02(1)	2.6(1)	1.89(1)	2.15(2)	1.64(1)	1.92(1)
μ_{Mn} //a (μ_B)						
$\mu \text{ total}(\mu_B)$	2.02(1) AF	2.6(1) AF	1.89(1) AF	2.15(2) AF	1.64(1)	1.92(1) AF
RBragg	8.42	14.5	9.12	11.1	8.49	9.66
RMagn	5.09	1.92	1.32	1.98	2.50	2.87
Rwp	23.5	32.9	34.7	46.0	24.4	24.7
χ^2	110.3	144.5	163.2	199.8	172.0	487.4

<u>**Tableau**</u> 7 : Paramètres cristallographiques et magnétiques affinés des composés $CaMn_{2-x}Ni_xGe_2$ avec x = 0,4; 0,6; 1



<u>Figure 16</u>: Distance interatomique d_{Mn-Mn} en fonction de x



<u>Figure 17</u>: Variation du moment magnétique en fonction de la distance intraplanaire d_{Mn-Mn}

Il est bien évidemment tentant de tester sur les composés $CaMn_{2-x}Cr_xGe_2$ les conclusions déduites des nombreuses études magnétiques menées sur les composés $(R,R')(Mn,T)_2X_2$, à savoir :

Influence de la distance intraplanaire d_{T-T} sur le signe du couplage dans les plans (001) c'est-à-dire : $d_{T-T} > 2,85$ Å implique des plans (001) antiferromagnétiques et $d_{T-T} < 2,85$ Å implique des plans (001) ferromagnétiques.

Dans la série $CaMn_{2-x}Cr_xGe_2$, quelque soit x, le paramètre a est sensiblement constant et les distances d_{T-T} varient donc peu (de 2,94 Å (CaMn_2Ge_2) à 2.912 Å). Le critère métrique défini précédemment pour les composés au manganèse ne s'applique donc pas à ces composés.

Influence des distances intraplanaires d_{T-T} sur l'amplitude du moment magnétique dans ces plans

Comme le montre la figure 17, on voit clairement la décroissance du moment magnétique avec la distance intraplaniare d_{Mn-Mn} . Ce comportement est similaire à celui observé dans les composés RMn_2X_2 et $RMn_{2-x}Fe_xGe_2$ [8]. Ainsi, on peut en conclure que la substitution du manganèse par les métaux de la 1^{er} serie transition entraîne toujours le même effet, effet basé sur un critère cristallochimique, la contraction des distances dans les plans (001).

6.7.2 Cas des composés CaMn_{2-x}Co_xGe₂.

L'analyse des propriétés magnétiques du sous réseau de manganèse sur la base des résultats acquis au cours de ce travail nous permet de tirer quelques remarques importantes pour ce système :

La contraction du paramètre a est très rapide dans ce système, lorsqu'on remplace le manganèse par le cobalt. Le tableau 8 résume les diminutions de la distance intraplanaire d_{Mn-Mn} pour les solutions solides CaMn_{2-x}Fe_xGe₂, CaMn_{2-x}Co_xGe₂ et CaMn_{2-x}Ni_xGe₂. On remarque que c'est pour le système base cobalt qu'on a la plus forte décroissance et c'est donc dans ce cas qu'on atteind le plus rapidement le critère métrique autorisant l'apparition d'un couplage ferro dans les plans. Comme le critère interplanaire autorisant le couplage ferro entre plans est également respecté , on observe une transition ferro au-dessus de la

température ambiante pour le composé CaMnCoGe2, ce qui est tout à fait remarquable pour ce type de système. Avec ce composé, nous avons mis en évidence un comportement ferromagnétique similaire à $LaMn_2Ge_2$ (Tc = 325 K) ou $La_{0.2}Y_{0.8}MnSi$ [17] (Tc=300 K) mais dans un système sans lanthanoïde. Cette comparaison devrait intéressée les physiciens, du point de vue du calcul de structure de bandes en particulier.

<u>*Tableau* 8</u>: évolution des distances intraplanaires dans les solutions solides $CaMn_{2-x}Fe_xGe_2$, $CaMn_{2-x}Co_xGe_2$ et $CaMn_{2-x}Ni_xGe_2$.

	x=0	x=1 (Tc)
$CaMn_{2-x}Fe_xGe_2 \rightarrow$	2,94 Å	2,87 Å (180 K)
$CaMn_{2-x}Co_xGe_2 \rightarrow$	2,94 Å	2,844 Å (325 K)
$CaMn_{2-x}Ni_xGe_2 \rightarrow$	2,94 Å	2,887 Å (<10 K)

D'après ces observations, on peut conclure que la corrélation entre le couplage magnétique entre atomes de manganèse proches voisins, le moment magnétique et la distance intraplanaire d_{Mn-Mn} semble être le facteur déterminant qui gère le magnétisme du manganèse dans les phases isotypes de ThCr₂Si₂.

6.7.3 Cas des composés CaMn_{2-x}Ni_xGe₂ avec x = 0,4 ; 0,6 ; 1

Les composés $CaMn_{2-X}Ni_xGe_2$ avec (x = 0,4 ; 0,6 ; 1) présentent un couplage Mn –Mn intraplanaire antiferromagnétique et des valeurs de moments magnétiques d'environ 2,6 μ_B .

L'apparition de l'antiferromagnétisme dans les plans de manganèse confirme l'influence de la distance intraplanaire sur l'ordre magnétique de ces plans ($d_{Mn-Mn} = 2,898$ Å pour le composé CaMn_{1.6}Ni_{0.4}Ge₂, $d_{Mn-Mn} = 2,897$ Å pour le composé CaMn_{1.4}Ni_{0.6}Ge₂ et $d_{Mn-Mn} = 2,887$ Å pour le composé CaMnNiGe₂.

Le critère métrique est donc aussi respecter pour ces composés $CaMn_{2-x}Ni_xGe_2$ avec x = 0,4; 0,6; 1.



Figure 18 : Diagramme de phase magnétique partiel du système $CaMn_{2-x}Co_xGe_2$.

6.7.4 Diagramme de phase magnétique partielle du système CaMn_{2-x}Co_xGe₂ et conclusions.

Les premiers résultats obtenus par mesures magnétiques macroscopiques et la diffraction des neutrons permettent de construire le diagramme de phases magnétiques partiel présenté sur la figure 18. A ce stade de l'étude, deux gammes de composition doivent être considérées :

- x<0,4 : Cette zone est caractérisée par la présence de la structure magnétique AFl.
- x> 0,4 : La présence d'un arrangement ferromagnétique de type Fmc. Le couplage magnétique du sous-réseau de Mn change en fonction de la distance intraplanaire Mn-Mn.

A l'évidence, l'allure général du diagramme de phase est très similaire à celui construit pour le système base fer (voir Fig1).

On retiendra surtout que la substitution du manganèse par le cobalt dans le composé $CaMn_2Ge_2$ montre la stabilisation du couplage ferromagnétique dès 325 K pour le composé $CaMnCoGe_2$. Ainsi, grâce à une diminution rapide de d_{Mn-Mn} intraplanaire pour le système base cobalt, ce système nous paraît le plus intéressant pour exploiter le comportement magnétique haute température de $CaMn_2Ge_2$ ($T_N = 650$ K).

6.8 Références bibliographiques relatives au chapitre VI

[1]	R. Welter, G. Venturini, D. Fruchart and B. Malaman. Journal of Alloys and Compounds, 191, (1993) P 263 –270.
[2]	R. Welter, G. Venturini, E. Ressouche and B. Malaman. Journal of Alloys and Compounds, 218, (1995) P 204 –215.
[3]	A.Szytula and J. Leciejewicz « Magnetic properties of ternary intermétallic compounds of the ThCr ₂ Si ₂ type » Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol 12, Chapter 83 (1989)
[4]	I.Nowick, Y. Levi, I. Felner, E. R. Bauminger, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 913 (1995), P140 – 144.
[5]	M. laski and A. Szytua, Specific heat of $SmMn_2Ge_2$: evidence of a magnetic phase transition at T_N , Journal of Alloys and Compounds, 363, 1-2, 28 (2004), L13-L14
[6]	R. Welter, I. Ijjaali, G. Venturini, E. Ressouche and B. Malaman Journal of Magnetism and Magnetic Materials 187 (1998), p 278 –292

[7]	S. Kervan, Y. Elerman, A. Elmali, R. Theissmann Journal of alloys and Compounds 327 (2001),p 27 –30
[8]	R. Welter and B. Malaman. Journal of Alloys and Compounds, 354, (2003) P 35 –46.
[9]	G. Venturini, R. Welter, E. Ressouche and B. Malaman. Journal of Alloys and Compounds, 224, (1995) P 262.
[10]	M. N. Norlidah, G. Venturini, B. Malaman and E. Ressouche. Journal of Alloys and Compounds, 245, (1996) P 80 – 88.
[11]	B. Malaman, G. Venturini, R. Welter and E. Ressouche. Journal of Alloys and Compounds, 210, (1994) P 209 - 212.
[12]	G. Venturini, R. Welter, E. Ressouche and B. Malaman. Journal of Alloys and Compounds, 210, (1994) P 213 - 220.
[13]	G. Venturini, E. Ressouche and B. Malaman. Journal of Alloys and Compounds, 237, (1996) P 61.
[14]	M. N. Norlidah, G. Venturini, B. Malaman and E. Ressouche. Journal of Alloys and Compounds, 248, (1997) P 112.
[15]	G. Venturini Journal of Alloys and Compounds, 232, (1996) P 133.
[16]	G. Venturini, E. Ressouche and B. Malaman. Journal of Alloys and Compounds, 241, (1996) P 135.
[17]	I.Ijjaali, R.Welter, G.Venturini, E.Ressouche and B.Malaman Journal of Alloys and Compounds 270 (1998) 63

Conclusion générale

Ce travail de thèse regroupe des données structurales et magnétiques relatives à trois familles structurales (CeFeSi, CeScSi et Th Cr_2Si_2) caractérisées par quelques points communs :

- Des symétries quadratiques.
- Des arrangements en plans carrés perpendiculaires à l'axe c.
- Des structures en couches successives avec aucun plan mixte.
- Une série de couches en commun : RXT_2XR dans les trois cas.

Nous avons donc pu obtenir des résultats originaux pour chacune de ces familles. C'est ce que nous avons présenté dans les chapitres 3 à 6.

Nous résumons ci-après les aspects principaux de notre contribution à ce vaste sujet :

Nous avons mis en évidence la première structure ferromagnétique cantée dans les composés RTX isotypes CeFeSi, avec T non magnétique. Nous avons parallèlement montré, grâce aux investigations magnétiques sur les solutions solides Pr- et NdRu₁. _xFe_xSi, combien était importante l'influence de la composition chimique de la couche X-T₂-X sur l'intensité de l'interaction magnétique dans le sous-réseau R. En effet, et malgré le fait que le *fer* et le *ruthénium* soient dans la même colonne du tableau périodique, la substitution du *ruthénium* par le *fer* réduit à néant les interactions magnétiques à longue distance dans le matériaux à base de praséodyme. Ce point remarquable devrait intéresser quelques physiciens théoriciens pour y tester leurs modèles de calculs de structure électronique.

- 2) Nous avons eu la possibilité, en collaboration avec Alex Morozkin de l'Université de Moscou, de caractériser structuralement et magnétiquement l'ensemble d'une série de composés isotypes de CeScSi. C'est la première fois qu'un tel travail a pu être réalisé. Une structure magnétique tout à fait originale a été mis en évidence dans ce travail, et à notre connaissance, c'est le premier exemple d'une famille de composé dans laquelle on observe une telle évolution du couplage dans le bloc BaAl₄ (CeMg₂Si₂ ici) entre le composé du terbium (strictement ferromagnétique) et le composé de l'erbium (strictement antiferromagnétique). Quelques points restent cependant à éclaircir, concernant en particulier les divergences entre certaines mesures magnétiques et les structures magnétiques proposées à partir de l'exploitation des données de diffraction des neutrons sur poudre.
- 3) Concernant les composés (Pr,Nd)T₂X₂ (T=Ir, Pd ; X=Si, Ge), le travail effectué s'inscrit dans le cadre de la caractérisation systématique des composés à base de métal de transition non magnétique. Nous avons synthétisé deux nouveaux composés PrIr₂Si₂ et PrPd₂Ge₂, isotypes de ThCr₂Si₂. La caractérisation magnétique complète des de ces phases à été réalisée, avec deux points forts que nous retiendrons :
 - a. Deux nouvelles structures magnétiques déterminées pour les composés NdIr₂Si₂ et PrPd₂Ge₂.
 - b. Les températures d'ordre magnétique dans ces composés base iridium sont très élevées et, avec une température de Néel de 47 K, le composé $PrIr_2Si_2$ est classé deuxième juste derrière NdRh₂Si₂ avec une T_N de 50 K [1].
- 4) Enfin dans le chapitre 6, nous avons apporté une petite contribution à l'analyse du comportement 'exotique' du sous réseau de manganèse dans les composé 122, après le gros travail fait par l'équipe du professeur Malaman à Nancy. Dans cette famille, les propriétés magnétiques ont été précisée grâce à l'emploi conjugué des mesures magnétiques macroscopiques et de la diffraction des neutrons, cette dernière technique s'étant avérée un outil indispensable à l'étude des propriétés magnétiques de ces phases en mettant en évidence des comportements magnétiques non détectés par les mesures magnétiques macroscopiques (domaines antiferromagnétiques). L'étude du magnétisme de ces nouveaux composés nous a conduits d'une part à la détermination du diagramme de phases magnétiques partiel du système CaMn_{2-x}Co_xGe₂ et d'autre



Figure1 : Carte de densité électronique obtenue à partir d'une étude de diffraction haute résolution sur un petit monocristal de CaNi₂Si₂. Coupe (100).



Figure 2 : Représentation en couche chimique de la structure quadratique ThCr₂Si₂.



Figure 3 : Structure hypothétique d'un alliage hybrique et d'un cluster moléculaire de palladium.

part de confirmer l'influence des contacts Mn-Mn sur les valeurs des moments magnétiques et la mise en ordre magnétique du sous-réseau de manganèse dans cette classe de matériaux. La substitution de Cr dans les composés CaMn₂Ge₂ a montré la stabilisation du couplage antiferromagnétique quelque soit la valeur de x tandis qu'une composante ferromagnétique apparaît dans la série de CaMn_{2-x}Co_xGe₂ avec l'augmentation de x, comme dans le cas du système CaMn_{2-x}Fe_xGe₂ [2]. Le composé CaMnCoGe2 nous paraît tout à fait intéressant pour des investigations futures, puisque ce composé présente une transition ferrimagnétique dès 325 K.

L'ensemble de ces résultats, qui abouti à 4 publications scientifiques (plus deux à venir), nous questionne sur la nature chimique des ces composés intermétalliques quadratiques.

L'ensemble du travail de caractérisation structurale et magnétique effectué sur ces familles de composés est, à nos yeux, formidablement éclairé par le travail d'établissement de cartes de densité électronique obtenu par Gavoille et al, en 2000. [3], voir figure 1.

En effet, la description en couches et tranches, soutenue par les cristallochimistes trouve tout son sens dans cette étude de Gavoille et al..

Ces composés (voir figure 2) peuvent probablement être décrit comme des systèmes multicouches, mais avec des natures de liaison chimique (et aussi de force de l'interaction chimique) totalement différentes. Des couches métallo-covalentes X-T₂-X entre lesquelles viennent se construire des liaisons ioniques, probablement plus faible car l'anion' que représente la couche $[X-T_2-X]^{x-}$ n'est pas à la même échelle de celle d'une particule (atome et/ou ion). (Voir figure 2)

Ce regard sur ces matériaux explique par ailleurs la grande difficulté que nous avons à obtenir des monocristaux réellement non maclés.

Le caractère bidimentionnel est donc indéniable, et les travaux que représente cette thèse, avec les phénomènes mis en évidence, en sont une illustration.

Nous pensons qu'il serait à présent très important, pour confirmer cette vision de ces composés quadratiques en couche, de tenter d'insérer entre les couches métallo-covalentes des entités ioniques ou covalentes plus importantes, non seulement mononucléaires mais aussi polynucléaires, et d'étudier ces systèmes hybrides du point de vue de leurs propriétés électroniques et magnétiques. Nous avons illustré cet espoir par une structure hypothétique représentée sur la figure 3.

Référence bibliographique :

- [1] A. Szytula, M. Slaski, H. Ptasiewicz-Bak, J. Leciejewicz and A. Zygmunt Solid State Communication, 52 (1984), P. 395-398.
- [2] R. Welter and B. Malaman. Journal of Alloys and Compounds, 354, (2003) P 35 –46.
- [3] G. Gavoille, N. Hansen, R.Welter, B.Malaman, P.Herzig and H-G Krane. Journal of Physic, condensed Matter, vol.12 (2000) 2667-2679

Annexe 1

Liste des publications

La liste des publications

1) A magnetic study of the CeScSi-type RZrSb compounds (R=Gd–Tm). Large coercive field at low temperature in TbZrSb and DyZrSb •

Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Volume 257, Issue 1, February 2003, Pages 44-50

R. Welter, A. V. Morozkin and K. Halich

2) Magnetic study of the ThCr₂Si₂-type RIr₂Si₂ (R=Pr,Nd) compounds: Magnetic structure of NdIr₂Si₂ from powder neutron diffraction • Journal of Alloys and Compounds, Volume 353, Issues 1-2, 7 April 2003, Pages 48-52 R. Welter, K. Halich and B. Malaman

3) Neutron diffraction study of the PrRu₁ _xFe_xSi and NdRu₁ _xFe_xSi solid solutions.: First example of canted ferromagnetic structure in the CeFeSi-type compounds • *Inorganica Chimica Acta, Volume 350, 4 July 2003, Pages 428-434* R. Welter, K. Halich and B. Malaman

4) Magnetic Structure of CeScSi-type RZrSb compounds (R=Tb-Er).(Article in Press, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*)
A. V. Morozkin, R. Welter, K. Halich, B. Malaman and B. Ouladdiaf

5) Magnetic behaviour of the Mn sublattice in ThCr₂Si₂-type CaMn₂ $_x$ T_xGe₂ solid solution investigated by neutron diffraction

K. Halich, R. Welter and B. Malaman. Article en préparation.

Annexe 2

Publications originales Relatives aux chapitres 3, 4, 5



[Signalement bibliographique ajouté par : ULP-SCD – Service des thèses électroniques]

Neutron diffraction study of the PrRu_{1-x}Fe_xSi and NdRu_{1-x}Fe_xSi solid solutions.

First example of canted ferromagnetic structure in the CeFeSi-type compounds

R. WELTER, K. HALICH, B. MALAMAN

Inorganica Chimica Acta, 2003, vol. 350, pages 428-434

Pages 428-434 :

La publication présentée ici dans la thèse est soumise à des droits détenus par un éditeur commercial. Pour les utilisateurs ULP, il est possible de consulter cette publication sur le site de l'éditeur : <u>http://dx.doi.org/10.1016/S0020-1693(02)01555-4</u>

Il est également possible de consulter la thèse sous sa forme papier ou d'en faire une demande via le service de prêt entre bibliothèques (PEB), auprès du Service Commun de Documentation de l'ULP: peb.sciences@scd-ulp.u-strasbg.fr

A magnetic study of the CeScSi-type RZrSb compounds (R=Gd–Tm). Large coercive field at low temperature in TbZrSb and DyZrSb R. WELTER, A.V. MOROZKIN, K. HALICH

Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2003, vol. 257, pages 44-50

Pages 44-50 :

La publication présentée ici dans la thèse est soumise à des droits détenus par un éditeur commercial. Pour les utilisateurs ULP, il est possible de consulter cette publication sur le site de l'éditeur : <u>http://dx.doi.org/10.1016/S0304-8853(02)00984-8</u>

Il est également possible de consulter la thèse sous sa forme papier ou d'en faire une demande via le service de prêt entre bibliothèques (PEB), auprès du Service Commun de Documentation de l'ULP: peb.sciences@scd-ulp.u-strasbg.fr

Magnetic study of the Th Cr_2Si_2 -type RIr₂Si₂ (R=Pr,Nd) compounds: Magnetic structure of NdIr₂Si₂ from powder neutron diffraction

R. WELTER, K. HALICH, B. MALAMAN

Journal of Alloys and Compounds, 2003, vol. 353, pages 48-52

Pages 48-52 :

La publication présentée ici dans la thèse est soumise à des droits détenus par un éditeur commercial. Pour les utilisateurs ULP, il est possible de consulter cette publication sur le site de l'éditeur : http://dx.doi.org/10.1016/S0925-8388(02)01298-7

Il est également possible de consulter la thèse sous sa forme papier ou d'en faire une demande via le service de prêt entre bibliothèques (PEB), auprès du Service Commun de Documentation de l'ULP: peb.sciences@scd-ulp.u-strasbg.fr

Résumé

Ce mémoire rassemble des données relatives à l'analyse cristallochimique et magnétique de diverses phases nouvelles adoptant les structures quadratiques de type CeFeSi, CeScSi et ThCr₂Si₂.

Des mesures magnétiques et la diffraction neutronique ont permis de caractériser le comportement magnétique des systèmes $R(Ru_{1-x}Fe_x)Si$ avec R=Nd et Pr. Une transition antiferromagnétique-ferromagnétique est observée pour 0,6 < x < 0,7 dans le système $Nd(Ru_{1-x}Fe_x)Si$ et nous avons mis en évidence la première structure ferromagnétique cantée dans les composés isotypes de CeFeSi. L'autre solution solide $Pr(Ru_{1-x}Fe_x)Si$ est caractérisée par un ordre antiferromagnétique pour 0 < x < 0,8 avec une forte diminution du moment magnétique du praséodyme lorsque x augmente.

L'étude complète des propriétés magnétiques des phases RZrSb avec R = Gd-Tm nous a permis de déterminer leurs structures magnétiques qui est très influencées par la nature de l'élément lanthanoïdique. En effet, la structure est ferromagnétique pour TbZrSb et purement antiferromagnétique pour ErZrSb.

Nous avons réussi à caractériser structuralement et magnétiquement les siliciures RIr_2Si_2 et les germaniures RPd_2Ge_2 avec R = Nd et Pr, isotypes de Th Cr_2Si_2 . Cette étude magnétique nous a permis de déterminer deux nouvelles structures magnétiques pour les composés $NdIr_2Si_2$ et $PrPd_2Ge_2$ et de montrer que la température d'ordre magnétique est élevée dans le composé $PrIr_2Si_2$ ($T_N = 47$ K) en comparaison de celle observée dans le composé $PrPd_2Ge_2$ ($T_N = 5$ K).

Enfin, nous avons apporté une contribution à l'analyse magnétique du comportement 'exotique' du sous-réseau de manganèse dans les composés pseudoternaires $CaMn_{2-x}T_xGe_2$ (T = Cr, Co, Ni) isotypes de ThCr₂Si₂.

La substitution du manganèse par le chrome et le nickel dans les composés $CaMn_2Ge_2$ a montré la stabilisation du couplage antiferromagnétique quelle que soit la valeur de x tandis qu'une composante ferromagnétique apparaît dans la série de $CaMn_{2-x}Co_xGe_2$ avec l'augmentation de x. Le composé $CaMnCoGe_2$ nous paraît tout à fait intéressant pour des investigations futures, puisque ce composé présente une transition antiferro-ferromagnétique dès 325 K.

<u>Mots clés :</u>

Siliciures et germaniures ternaires et pseudoternaires ; lanthanoïdes et métaux de transition, Structures cristallines; mesures magnétiques, chaleur spécifique, diffraction des neutrons, structures magnétiques.