

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
Examineur	M. B. OULADDIAF	Physicien et responsable D1B, ILL, Grenoble

Remerciements

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 Synchrotron 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

Remerciements

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

Introduction	1
Présentation du mémoire	5
Références bibliographiques	6
<u>Chapitre 1</u>	
Méthodes expérimentales et traitement des données	7
1.1 Synthèse	7
1.2 Méthodes d'études	8
1.2.1 Analyse à la microsonde électronique	8
1.2.2 Diffraction des rayons X par une poudre	8
1.2.3 Diffraction des rayons X par un monocristal	12
1.2.4 Diffraction des neutrons par une poudre	13
a) Diffraction nucléaire	14
b) Diffraction magnétique	15
1.2.5 Mesures magnétiques macroscopiques	16
a) SQUID (Superconducting Q uantum I nterference D evice)	16
b) Magnéto-susceptomètres (MANICS)	17
1.2.6 Mesures de chaleur spécifique	18
1.3 Références bibliographiques	20
<u>Chapitre 2</u>	
Cristallochimie des composés équiatomiques RTX, isotypes de CeFeSi et CeScSi (R = La et lanthanides ; T= Mn, Fe, Co, Ru, Zr ; X = Si, Ge, Sb)	21
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 ₂ X ₂	27

2.4	Bilan	28
2.5	Références bibliographiques	29

Chapitre 3

Études magnétiques de la solution : $RRu_{1-x}Fe_xSi$ (R = Pr, Nd) 31

isotype de CeFeSi

	Introduction	31
3.1	Comportement magnétique des composés RFeSi (R = Nd, Pr)	32
3.2	Études 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	Étude 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

Chapitre 4

Synthèse et caractérisation magnétique des nouveaux composés : 44

RZrSb (R = Gd-Tm) isotype de CeScSi

	Introduction	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

Chapitre 5

Synthèse et comportement magnétique des composés $R\text{Ir}_2\text{Si}_2$	57
et RPd_2Ge_2 ($R = \text{Pr}, \text{Nd}$) isotype de ThCr_2Si_2	
Structure magnétique de NdIr_2Si_2 et PrPd_2Ge_2	
Introduction	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

Chapitre 6

Études magnétiques des solutions solides $\text{CaMn}_{2-x}\text{T}_x\text{Ge}_2$	70
(T= Cr, Co, Ni) de type ThCr_2Si_2 pour $T < 300 \text{ K}$	
6.1 Introduction	70
6.2 Synthèse	73
6.3 Résultats	74
6.4 Composés $\text{CaMn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Ge}_2$ avec $x = 0,2 ; 0,33 ; 0,35$	74
6.4.1 Résultats cristallographiques	74
6.4.2 Diffraction des neutrons	74
a) Le composé $\text{CaMn}_{1,8}\text{Cr}_{0,2}\text{Ge}_2$	74
b) Le composé $\text{CaMn}_{1,67}\text{Cr}_{0,33}\text{Ge}_2$	75
c) Le composé $\text{CaMn}_{1,65}\text{Cr}_{0,35}\text{Ge}_2$	76
d) Bilan	76
6.5 Composés $\text{CaMn}_{2-x}\text{Co}_x\text{Ge}_2$ avec $x = 0,4 ; 0,8 ; 1$	76
6.5.1 Résultats cristallographiques	76
6.5.2 Diffraction des neutrons	76
a) Le composé $\text{CaMn}_{1,6}\text{Co}_{0,4}\text{Ge}_2$	76
b) Le composé $\text{CaMn}_{1,2}\text{Co}_{0,8}\text{Ge}_2$	77
c) Le composé CaMnCoGe_2	78
d) Bilan	78
6.6 Composés $\text{CaMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Ge}_2$ avec $x = 0,4 ; 0,6 ; 1$	79
6.7 Discussion	79
6.7.1 Cas des composés $\text{CaMn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Ge}_2$ avec $x = 0,2 ; 0,33 ; 0,35$	79
6.7.2 Cas des composés $\text{CaMn}_{2-x}\text{Co}_x\text{Ge}_2$	80
6.7.3 Cas des composés $\text{CaMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Ge}_2$ avec $x = 0,4 ; 0,6 ; 1$	81
6.7.4 Diagramme de phase magnétique partielle du système $\text{CaMn}_{2-x}\text{Co}_x\text{Ge}_2$ et conclusions	82
6.8 Références bibliographiques	82
Conclusion générale	84
Références bibliographiques	87

