



Contribution à l'étude des propriétés structurales et magnétiques de composés intermétalliques isotypes de CeScSi et Th₆Mn₂₃

Pierric Lemoine

► To cite this version:

Pierric Lemoine. Contribution à l'étude des propriétés structurales et magnétiques de composés intermétalliques isotypes de CeScSi et Th₆Mn₂₃. Autre. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 2011. Français. NNT : 2011NAN10077 . tel-01746209

HAL Id: tel-01746209

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01746209>

Submitted on 29 Mar 2018

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

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



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Thèse

Présentée par

Pierric Lemoine

En vue de l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Henri Poincaré

Spécialité : **Chimie du Solide**

**Contribution à l'étude des propriétés structurales
et magnétiques de composés intermétalliques
isotypes de CeScSi et $\text{Th}_6\text{Mn}_{23}$**

Soutenue publiquement le
29 septembre 2011

Membres du jury

Président

M. G. Le Caër

Directeur de Recherches au C.N.R.S., Université de Rennes I

Rapporteurs

M. O. Isnard

Professeur, Université Joseph Fourier - Grenoble

M. O. Tougait

Maître de Conférences H.D.R., Université de Rennes I

Examineurs

Mme. V. Paul-Boncour

Directeur de Recherches au C.N.R.S., Université de Paris-Est Créteil

Mme. A. Vernière

Maître de Conférences, Université Henri Poincaré – Nancy I

M. T. Mazet

Maître de Conférences H.D.R., Université Henri Poincaré -Nancy I

M. B. Malaman

Professeur, Université Henri Poincaré - Nancy I

Institut Jean Lamour- UMR 7198 - Nancy Université
P2M - 103 - Composés Intermétalliques et Matériaux Hybrides
Faculté des Sciences - BP 70239
54506 - Vandœuvre-lès-Nancy



Direction de thèse : Bernard Malaman

Co-direction : Anne Vernière

A mon épouse

A mon grand-père

Je tiens tout d'abord à remercier M. Bernard Malaman, Professeur à l'Université Henri Poincaré de Nancy, pour m'avoir permis de réaliser ma thèse au sein de son équipe de recherche, pour m'avoir apporté son aide, son soutien et sa rigueur scientifique lors de ces trois années, pour m'avoir transmis sa passion de la recherche mais également pour tous les bons moments partagés au laboratoire et à l'extérieur.

Je suis particulièrement reconnaissant à M. Gérard Le Caër, Directeur de recherche au CNRS à l'Université de Rennes I, qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse et qui m'a apporté une aide précieuse lors de l'interprétation des résultats Mössbauer.

J'adresse mes sincères remerciements à M. Olivier Isnard, Professeur à l'Université Joseph Fourier de Grenoble, et M. Olivier Tougait, Maître de Conférences à l'Université de Rennes I, pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail de thèse ainsi que pour leurs remarques pertinentes.

Je remercie chaleureusement Mme Valérie Paul-Boncour, Directeur de recherche au CNRS à l'Université de Paris-Est Créteil, pour avoir accepté d'être dans mon jury de thèse et d'avoir élaboré les composés hydrurés.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à M. Thomas Mazet, Maître de Conférences à l'Université Henri Poincaré de Nancy, pour m'avoir permis de participer à ses travaux de recherche sur les matériaux magnétocaloriques, pour son aide lors des synthèses et des mesures magnétiques et pour ses nombreuses réponses à mes nombreuses questions.

Je remercie et suis particulièrement reconnaissant à l'égard de Mme Anne Vernière, Maître de Conférences à l'Université Henri Poincaré de Nancy, pour m'avoir toujours encadré dans la joie et la bonne humeur, pour m'avoir transmis ses connaissances théoriques et techniques, pour m'avoir soutenu, guidé et encouragé dans mes idées et également pour ses qualités humaines qui m'ont permis de réaliser cette thèse dans les meilleures conditions.

Beaucoup de gens m'ont également apporté une aide inestimable au cours de ces trois ans. J'aimerais, en particulier, exprimer mes sincères remerciements à M. Gérard Venturini pour le partage de ses innombrables connaissances, son aide lors des affinements neutroniques et pour m'avoir associé à ses travaux de recherche, M. Janusz Tobola pour les nombreux calculs de structures électroniques réalisés, M. Pascal Villèger pour tous les clichés de diffraction enregistrés, M. Jean-François Marêché pour la fabrication des creusets en molybdènes, Mme Silvia Capelli, Mme Vivian Nassif, Mlle Inés Puente Orench et M. Bachir Ouladdiaf pour leur aide précieuse lors des mesures par diffraction des neutrons, Mlle Suzy

Surble et M. Pascal Berger pour les expériences de microsonde nucléaire, M. Stéphane Suire et M. Luc Moreau pour la fourniture des nombreux litres d'hélium nécessaires aux caractérisations, M. Emmanuel Wenger pour les mesures de diffraction des rayons X sur monocristal et M. Eric Ressouche pour ses conseils, sa bonne humeur et ses invitations.

Je tiens également à remercier M. Patrice Berthod pour m'avoir initié à la recherche et m'avoir associé à de nombreuses publications, Romain, Essia, Voraksmay, Quentin, Stéphane et Adel pour toutes les discussions scientifiques, leur amitié et toutes les activités extra-labo pratiquées ensemble, Lionel, Thierry, Johann et Guillaume pour leur aide technique et leur soutien de tous les jours. Je remercie et souhaite une brillante réussite aux stagiaires que j'ai eu la chance d'encadrer, à savoir Mélissa, Jean-Baptiste, Mathilde et Pauline.

Je terminerais en remerciant de tout mon cœur ma Betty, mes parents, ma sœur, mon frère, ma famille et ma belle-famille, pour leur soutien inestimable tout au long de mes études universitaires, mes nièces et neveux pour le bonheur qu'ils m'ont déjà tant apporté. Je salue également mes amis les plus chers, Aline, Aurélie, Clément, Clotilde, Etienne, Hélène, Jean-François, Jean-Marc, Laura, Ludmilla, Marie, Nicolas, Poussin, Poussine, Thomas et Uriel, mes conjoints, Cédric, Guillaume, Grégory, Joffrey, Julie, Léo, Matthias, Nabil, Nathalie, Pauline, Pierre, Rafael, Stéphanie et Xavier, et les fabricants de dinosaures.

Introduction générale.....	1
Chapitre 1.....	5
Méthodes expérimentales.....	5
1.1. Synthèse des échantillons	5
1.1.1. Synthèse au four à induction haute fréquence	5
1.1.2. Synthèse en creuset scellé de Mo.....	6
1.1.3. Synthèse au four à arc	7
1.2. Méthodes de caractérisation	8
1.2.1. Diffraction des rayons X par une poudre	8
1.2.2. Diffraction des rayons X par un monocristal	9
1.2.3. Analyse à la microsonde électronique de Castaing.....	10
1.2.4. Mesures magnétiques macroscopiques	10
1.2.4.1. Les appareils de mesure magnétique.....	11
1.2.4.2. Les mesures magnétiques.....	12
1.2.5. Mesures de l'effet magnétocalorique	15
1.2.5.1. Principe de l'effet magnétocalorique	16
1.2.5.2. Mesure de l'effet magnétocalorique.....	17
1.2.6. Diffraction des neutrons par une poudre	20
1.2.6.1. Principe	20
1.2.6.2. Diffractomètre D1B	21
1.2.7. Spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn	22
1.2.7.1. Généralité sur la spectrométrie Mössbauer	22
1.2.7.2. Principe de la spectrométrie Mössbauer	22
1.2.7.3. Méthodes expérimentales.....	26
1.3. Références bibliographiques.....	27
Chapitre 2.....	31

Cristallographie et stabilité des composés intermétalliques ternaires équiatomiques RTX.....	31
2.1. Cristallographie des composés intermétalliques ternaires équiatomiques RTX.....	31
2.1.1. La structure-type TiNiSi	31
2.1.2. La structure-type ZrNiAl	32
2.1.3. La structure-type CeFeSi	33
2.1.4. La structure-type CeScSi	35
2.2. Stabilité relative des différents types structuraux	38
2.3. Les composés isotypes de CeScSi	40
2.4. Bilan.....	42
2.5. Références bibliographiques.....	43
Chapitre 3.....	47
Etude structurale et magnétique des composés ternaires équiatomiques RMgSn (R = Ce-Nd, Sm, Gd-Yb) et RMgPb (R = Ce-Nd, Sm, Gd-Tm).....	47
3.1. Introduction.....	47
3.2. Synthèse des échantillons	47
3.3. Caractérisation structurale	48
3.3.1. Etude par diffraction sur poudre	48
3.3.2. Calculs de structures électroniques	51
3.3.2.1. Structures TiNiSi et CeScSi	52
3.3.2.2. Structures CeScSi et CeFeSi	55
3.4. Propriétés magnétiques macroscopiques	55
3.4.1. Aimantation en fonction de la température.....	56
3.4.1.1. Les composés de structure-type TiNiSi et ZrNiAl.....	56
3.4.1.2. Les composés de structure-type CeScSi	57
3.4.2. Aimantation en fonction du champ magnétique appliqué	60
3.4.2.1. Les composés de structure-type TiNiSi et ZrNiAl.....	60
3.4.2.2. Les composés de structure-type CeScSi	61

3.5. Etude par diffraction des neutrons sur poudre	62
3.5.1. Les composés de structure-type TiNiSi et ZrNiAl.....	63
3.5.1.1. Le composé CeMgSn	63
3.5.1.2. Le composé PrMgSn (H.T.)	65
3.5.1.3. Le composé YbMgSn.....	68
3.5.2. Les composés de structure-type CeScSi	68
3.5.2.1. Le composé CeMgPb	69
3.5.2.2. Les composés PrMgSn, NdMgSn, PrMgPb et NdMgPb	71
3.5.2.3. Les composés TbMgSn, HoMgSn, TbMgPb et HoMgPb	74
3.5.2.4. Les composés DyMgSn et DyMgPb	82
3.5.2.5. Les composés ErMgSn, TmMgSn et ErMgPb	85
3.5.2.6. Le composé TmMgPb	91
3.6. Etude par spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn	95
3.6.1. Les composés RMgSn isotypes de CeScSi	95
3.6.1.1. Domaine paramagnétique ($T > T_N$).....	95
3.6.1.2. Domaine ordonné ($T > T_N$)	95
3.6.1.3. Calcul des distributions de champ magnétique hyperfin	96
3.6.1.4. Bilan	101
3.6.1.5. Analyse des valeurs des champs hyperfins	101
3.6.2. Les composés CeMgSn et PrMgSn isotypes de TiNiSi.....	102
3.6.2.1. Le composé CeMgSn	102
3.6.2.2. Le composé PrMgSn (H.T.)	103
3.7. Discussion.....	105
3.7.1. Stabilité et cristallographie.....	105
3.7.2. Propriétés magnétiques	105
3.8. Conclusions et perspectives	110
3.9. Références bibliographiques.....	113

Chapitre 4.....	117
Etude des composés RTiGeB_x (R = Y, Gd-Tm, Lu)	117
4.1. Introduction.....	117
4.2. Synthèse et résultats cristallographiques	117
4.2.1. Synthèse des échantillons	117
4.2.2. Résultats cristallographiques	118
4.3. Propriétés magnétiques macroscopiques	121
4.3.1. Mesures d'aimantation en champ continu	121
4.3.2. Mesures d'aimantation en champ alternatif.....	125
4.3.3. Effet magnétocalorique.....	127
4.4. Etude par diffraction des neutrons sur poudre	128
4.4.1. Le composé TbTiGeB _x	129
4.4.2. Les composés DyTiGeB _x , HoTiGeB _x et ErTiGeB _x	131
4.5. Discussion.....	132
4.5.1. Stabilité et cristallographie.....	132
4.5.2. Propriétés magnétiques	133
4.6. Conclusions et perspectives	135
4.7. Références bibliographiques.....	136
Chapitre 5.....	139
Etude des composés ternaires ThCr₂Si₂ et UCr₂Si₂ et quaternaires UCr₂Si₂C et RCr₃Si₂C (R = Y, Gd-Tm, Lu, U)	139
5.1. Introduction.....	139
5.2. Synthèse et pureté des échantillons	141
5.2.1. Synthèse	141
5.2.2. Pureté des échantillons.....	141
5.3. Etude du composé ThCr ₂ Si ₂	142
5.3.1. Caractérisation structurale.....	142

5.3.2. Propriétés magnétiques	143
5.3.2.1. Etude par mesures magnétiques macroscopiques	143
5.3.2.2. Etude par diffraction des neutrons	143
5.4. Etude des composés UCr_2Si_2 et $\text{UCr}_2\text{Si}_2\text{C}$	145
5.4.1. Caractérisation structurale.....	145
5.4.1.1. Etude par diffraction sur monocristal.....	145
5.4.1.2. Etude par diffraction sur poudre du composé UCr_2Si_2	148
5.4.2. Propriétés magnétiques	151
5.4.2.1. Etude par mesures magnétiques macroscopiques	151
5.4.2.2. Etude par diffraction des neutrons	152
5.5. Bilan et discussion	157
5.6. Etude des nouveaux composés quaternaires $\text{RCr}_3\text{Si}_2\text{C}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Gd-Tm}, \text{Lu}, \text{U}$).....	160
5.6.1. Caractérisation structurale.....	160
5.6.2. Cristallochimie	167
5.6.3. Etude par diffraction sur poudre	171
5.7. Conclusions et perspectives	173
5.7.1. Les composés ThCr_2Si_2 , UCr_2Si_2 et $\text{UCr}_2\text{Si}_2\text{C}$	173
5.5.2. Les composés $\text{RCr}_3\text{Si}_2\text{C}$	174
5.7. Références bibliographiques.....	175
Chapitre 6.....	179
Etude des propriétés magnétiques et magnétocaloriques de composés dérivant de $\text{Gd}_6\text{Mn}_{23}$.....	179
6.1. Introduction.....	179
6.1.1. Données cristallographiques	180
6.1.2. Données magnétiques	183
6.2. Synthèse des échantillons	183
6.3. Etude des composés R_6Mn_{23} ($\text{R} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd-Tm}, \text{Lu}$).....	184

6.3.1. Caractérisation structurale.....	184
6.3.2. Propriétés magnétiques macroscopiques	185
6.3.3. Effet magnétocalorique	189
6.4. Etude des composés $Gd_{6-x}R_xMn_{23}$ ($R = Y, Sm, Tb, Dy, Ho, Er$)	193
6.4.1. Caractérisation structurale.....	194
6.4.2. Propriétés magnétiques et magnétocaloriques des composés $Gd_3R_3Mn_{23}$ ($R = Y, Sm, Tb-Er$)	195
6.4.2.1. Propriétés magnétiques macroscopiques.....	195
6.4.2.2. Effet magnétocalorique	197
6.4.3. Propriétés magnétiques et magnétocaloriques des composés $Gd_{6-x}Y_xMn_{23}$ et $Gd_{6-x}Er_xMn_{23}$	198
6.4.3.1. Propriétés magnétiques macroscopiques.....	199
6.4.3.2. Effet magnétocalorique	200
6.4.4. Bilan	202
6.5. Etude des composés $Gd_6(Mn_{1-x}T_x)_{23}$ ($T = Ti, Cr, Fe, Co, Ni$)	202
6.5.1. Propriétés structurales	203
6.5.1.1. Les composés $Gd_6(Mn_{1-x}Ti_x)_{23}$ et $Gd_6(Mn_{1-x}Cr_x)_{23}$	203
6.5.1.2. Les composés $Gd_6(Mn_{1-x}Fe_x)_{23}$	203
6.5.1.3. Les composés $Gd_6(Mn_{1-x}Co_x)_{23}$ et $Gd_6(Mn_{1-x}Ni_x)_{23}$	205
6.5.2. Propriétés magnétiques et magnétocaloriques des composés $Gd_6(Mn_{1-x}Fe_x)_{23}$	207
6.5.2.1. Propriétés magnétiques	207
6.5.2.2. Propriétés magnétocaloriques	211
6.5.3. Propriétés magnétiques et magnétocaloriques des composés $Gd_6(Mn_{1-x}Co_x)_{23}$	213
6.5.3.1. Propriétés magnétiques	213
6.5.3.2. Propriétés magnétocaloriques	216
6.5.4. Bilan	217
6.6. Etude des composés $Gd_3Ho_3(Mn_{1-x}Fe_x)_{23}$ ($0,1 \leq x \leq 0,15$)	218
6.6.1. Propriétés structurales	218

6.6.2. Propriétés magnétiques	218
6.6.3. Propriétés magnétocaloriques	220
6.7. Conclusions et perspectives	221
6.8. Références.....	223
Conclusion générale.....	227
Annexe A :	233
Approche thermodynamique de l'effet magnétocalorique	233
Annexe B.....	237
Calculs de structures électroniques.....	237
Annexe C	239
Ajustement des spectres Mössbauer des composés RMgSn (R = Ce-Nd, Sm, Gd-Tm) par une méthode classique de calcul des distributions de champ magnétique hyperfin $P(H)$	239
Annexe D	253
La microsonde nucléaire	253
1. Intérêt de la microsonde nucléaire	253
2. Les techniques d'analyses	253
2.1. PIXE : Particle Induced X-ray Emission	254
2.2. RBS : Rutherford Backscattering.....	254
2.3. NRA : Nuclear Reaction Analysis	255
3. Analyses des échantillons $R_3Ti_4Ge_3B_x$	256
3.1. Montage expérimental de la microsonde nucléaire de Saclay	257
3.2. Détails expérimentaux.....	257
3.3. Résultats expérimentaux obtenus pour le composé $DyTiGeB_x$	258

Introduction générale

Les composés intermétalliques $R_xT_yX_z$ associant un élément semi-métallique X (= élément p) à deux métaux R et T de tailles et d'électronégativités nettement différentes (R = Sc, Y, lanthanide, U ; T = métal de transition ou alcalino-terreux) sont pour la plupart des composés atypiques dont le comportement à peu près métallique cache des interactions localisées, de type covalent, entre métaux et élément X semi-métallique. L'étude de leurs propriétés structurales et magnétiques présente un intérêt fondamental pour la compréhension de nombreux phénomènes physiques (magnétisme, supraconductivité, fermions lourds, valences intermédiaires, ...) mais également appliqué (aimants permanents, matériaux magnétofrigorifères, ...). L'étude des structures cristallines et électroniques, responsables des propriétés physiques et chimiques, permet de mieux comprendre la cristallographie de ces matériaux comme les liaisons responsables de leur stabilité, d'analyser les différents couplages responsables des propriétés magnétiques et d'établir un lien entre les propriétés structurales et magnétiques de ces composés.

Dans ce domaine, la thématique de recherche de l'équipe 103 "Composés intermétalliques et matériaux hybrides" de l'Institut Jean Lamour est principalement axée sur la caractérisation structurale et magnétique de composés intermétalliques $R_xT_yX_z$ dans lesquels l'élément X correspond au silicium, au germanium, à l'étain ou au plomb. Dans le prolongement des études sur les composés RT_2X_2 , RTX_2 et RTX , respectivement de structure-type $ThCr_2Si_2$, $LaMnSi_2$ et $CeFeSi$ (Thèse de R. Welter, Nancy, 1994 ; Thèse de M.N. Norlidah, Nancy, 1998 ; Thèse de I. Ijjaali, Nancy, 1999 ; Thèse de V. Klosek, Nancy, 2002), je me suis principalement intéressé : (i) aux composés ternaires équiatomiques RTX isotypes de $CeScSi$ dans lesquels R est une terre rare, T un métal de transition ou un alcalino terreux et X un élément du bloc p, (ii) aux composés RCr_2Si_2 de structure $ThCr_2Si_2$ et RCr_2Si_2C de structure $CeCr_2Si_2C$, dans lesquels l'élément R est le thorium ou l'uranium. La découverte durant cette thèse de nouveaux composés quaternaires de formule RCr_3Si_2C m'a conduit (iii) à résoudre la structure cristallographique de ces composés. Enfin, dans le cadre d'un projet CNRS sur la recherche de nouveaux matériaux pour la réfrigération magnétique, je me suis intéressé (iv) aux composés R_6Mn_{23} isotypes de Th_6Mn_{23} et à de nombreux composés dérivant de Gd_6Mn_{23} .

La détermination des propriétés structurales et magnétiques de ces composés a été réalisée par l'utilisation de nombreuses techniques expérimentales : diffraction des rayons X sur poudre et monocristal, mesures magnétiques macroscopiques, diffraction des neutrons, spectrométrie Mössbauer. Afin de compléter cette approche expérimentale, des calculs de structure électronique par la méthode KKR ont été réalisés en collaboration avec J. Tobola de l'Université de Cracovie en Pologne.

Ce mémoire est structuré de la façon suivante :

Dans le premier chapitre sont présentées les méthodes expérimentales d'élaboration et de caractérisations structurale et magnétique utilisées lors de ce travail de thèse.

Le second chapitre est consacré à la cristallographie des composés ternaires équiatomiques RTX de structure TiNiSi, ZrNiAl, CeFeSi et CeScSi. Ces quatre types structuraux sont caractérisés par un arrangement différent des polyèdres de coordination communs RX_5 et TX_4 . La structure-type CeScSi dérive de la structure CeFeSi par une simple translation $[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0]$ d'une tranche de pyramide à base carré RX_5 sur deux, induisant un doublement du paramètre c , un mode de réseau I et une modification des tétraèdres TX_4 en plans rectangulaires.

Les chapitres 3 et 4 sont consacrés à l'étude structurale et magnétique de trois séries de composés isotypes de CeScSi. Les séries RMgSn et RMgPb découvertes récemment, pour lesquelles la structure CeScSi est stable pour quasiment toutes les terres rares trivalentes, nous ont semblé particulièrement adaptées à l'étude et à la compréhension des propriétés structurales et magnétiques liées à cette structure-type. L'étude de ces composés fait l'objet du chapitre 3. Dans la continuité des travaux de thèse de V. Klosek (Thèse de V. Klosek, Nancy, 2002), nous avons également élaboré et caractérisé les propriétés des nouveaux composés pseudo-ternaires RTiGeB_x de structure YTiGeC_x (variante de la structure CeScSi par l'occupation partielle du site $2b$ par les atomes de carbone). L'étude de ces nouveaux composés fait l'objet du chapitre 4.

La première partie du chapitre 5 rassemble les résultats cristallographiques et magnétiques des composés ThCr₂Si₂, UCr₂Si₂ de structure-type ThCr₂Si₂ et du nouveau composé UCr₂Si₂C isotype de CeCr₂Si₂C. Les structures CeCr₂Si₂C et ThCr₂Si₂ sont reliées entre elles par une simple translation $[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0]$ d'une couche X-R-X sur deux, transformant les tétraèdres TX_4 de la structure ThCr₂Si₂ en plans rectangulaires. La seconde partie de ce chapitre concerne la détermination par diffraction des rayons X sur monocristal et sur poudre de la structure de la nouvelle série de composés quaternaires RCr₃Si₂C.

L'étude des propriétés magnétiques et magnétocaloriques des composés $R_6\text{Mn}_{23}$ de structure $\text{Th}_6\text{Mn}_{23}$ et de composés dérivant de $\text{Gd}_6\text{Mn}_{23}$ fait l'objet du chapitre 6. Cette étude a été réalisée dans le cadre d'un projet CNRS sur l'étude de matériaux pour la réfrigération magnétique (en collaboration avec V. Paul Boncour de l'Université de Paris-Est Créteil et O. Isnard de l'Institut Néel à Grenoble).

Les résultats sont discutés tout au long de ce mémoire et une conclusion générale est présentée dans la dernière partie.

Quatre annexes complètent ce mémoire. Les annexes A et B décrivent respectivement l'approche thermodynamique de l'effet magnétocalorique et la méthode KKR utilisée dans les calculs de structure électronique. L'annexe C rassemble les affinements des spectres Mössbauer des composés RMgSn et l'annexe D concerne les principes et résultats des expériences de microsonde nucléaire sur les composés RTiGeB_x , réalisées en collaboration avec S. Surblé et P. Berger du Laboratoire d'Étude des Éléments Légers du CEA de Saclay.

Chapitre 1

Méthodes expérimentales

1.1. Synthèse des échantillons

Tous les composés étudiés durant ce travail ont été élaborés à partir du mélange de leurs constituants à l'état massif (pièces, lingots, éclats) : yttrium, lanthanides et uranium (pureté > 99,9%) ; métaux de transition (pureté > 99,95%) et magnésium (pureté > 99,9%) ; silicium (pureté > 99,9999%), germanium (pureté > 99,999%), étain (pureté > 99,99%) et plomb (pureté > 99,9%) ; carbone et bore (pureté > 99,5%).

Différentes techniques de synthèse ont été utilisées pour l'élaboration des échantillons polycristallins : four à induction haute fréquence, synthèse en creuset scellé de molybdène, four à arc. Le choix de la technique de synthèse dépend principalement de la nature des éléments chimiques contenu dans l'échantillon (magnésium, bore). Ces trois techniques sont présentées dans cette première partie.

1.1.1. Synthèse au four à induction haute fréquence

Le four à induction haute fréquence (four HF) est basé sur le principe de l'induction électromagnétique : chauffage de pièces métalliques (conducteur électrique) par l'application d'un champ magnétique [1]. Une pièce conductrice de l'électricité soumise à l'application d'un champ magnétique variable est le siège de courants électriques induits (courants de Foucault). Ces courants se dissipent par effet joule à l'intérieur de la pièce où ils ont été créés provoquant alors un échauffement de celle-ci.

Expérimentalement, les différents éléments chimiques sont placés dans un creuset en cuivre de semi-lévitation refroidi par un circuit d'eau (évitant une fusion du creuset et une pollution des échantillons par celui-ci) et séparé du milieu extérieur par un tube de silice. La fusion est réalisée soit sous vide dynamique, soit avec une contre pression d'argon d'environ 700 mbar pour limiter la volatilisation des éléments. Une photographie du four HF en cours de fonctionnement est présentée sur la figure 1.1.



Figure 1.1 : Four à induction haute fréquence.

Cette technique de synthèse présente l'avantage d'être particulièrement adaptée à l'élaboration d'échantillons métalliques et permet d'atteindre rapidement des températures élevées (de l'ordre de 1500°C) et localisées.

1.1.2. Synthèse en creuset scellé de Mo

La synthèse en creuset scellé de molybdène permet d'élaborer des échantillons impliquant des métaux à pression de vapeur importante tels que le magnésium ou l'ytterbium, grâce au faible volume des creusets en molybdène ($\sim 4,25 \text{ cm}^3$) qui permet d'atteindre rapidement la pression de vapeur saturante du métal et ainsi de limiter le décalage en composition de l'échantillon. Un schéma descriptif de ces creusets est présenté sur la figure 1.2.

Expérimentalement, la préparation des échantillons s'effectue à l'intérieur d'une boîte à gants de haute pureté (atmosphère contrôlée d'Ar). Les éléments sont pesés en quantité stœchiométrique puis introduits dans un creuset de molybdène. Ce creuset est ensuite fermé par un couvercle en molybdène qui est soudé à l'arc. Le contenu du creuset est ainsi isolé de l'atmosphère extérieure et peut être fondu au four à induction haute fréquence sans risque d'oxydation ni de volatilisation de l'échantillon. La fusion est réalisée sous vide secondaire dynamique afin d'éviter la formation d'oxyde de molybdène volatil qui pourrait entraîner une perforation du creuset. Il est important de noter que la haute réfractarité du molybdène et le contact entre le fond du creuset et la sole en cuivre du four HF (refroidie par une circulation d'eau) permet de maintenir le creuset à l'état solide lors de la fusion de l'échantillon.

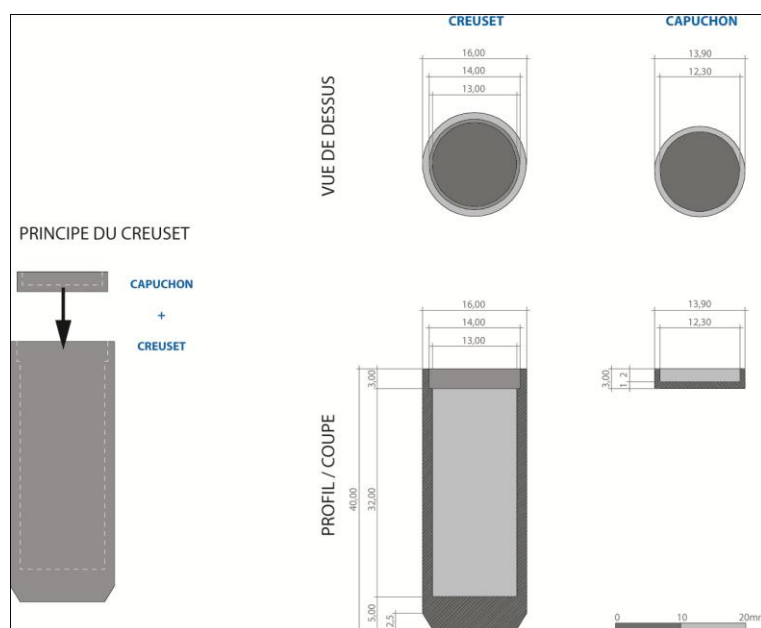


Figure 1.2 : Schéma descriptif des creusets en molybdène (dimensions en mm) [2].

1.1.3. Synthèse au four à arc

Le four à arc utilise l'énergie thermique créée par un arc électrique (ionisation d'un gaz) entre une électrode de tungstène et un métal.

Expérimentalement, les différents éléments chimiques sont placés dans une sole en cuivre horizontale refroidie par un circuit d'eau et séparée du milieu extérieur par un tube en verre (figure 1.3). La fusion de l'échantillon est réalisée avec une contre pression d'argon d'environ 800 mbar pour permettre la formation de l'arc électrique tout en limitant la volatilisation des éléments. Afin d'amorcer l'arc électrique, la pointe de tungstène est mise en contact avec une bille de titane, qui est ensuite chauffée et maintenue à l'état fondu durant quelques secondes afin de consommer l'oxygène restant à l'intérieur du four. L'échantillon est fondu et retourné plusieurs fois afin d'homogénéiser sa composition.

Cette technique de synthèse permet d'atteindre rapidement des températures localement plus élevées qu'au four HF (supérieures à 1800°C) permettant l'élaboration d'échantillons contenant des éléments réfractaires. Elle présente cependant des désavantages tels que la limitation en masse et parfois un risque d'inhomogénéité de l'échantillon.



Figure 1.3 : Four à arc.

1.2. Méthodes de caractérisation

Les échantillons élaborés lors de ce travail ont été caractérisés d'un point de vue structural, chimique et magnétique par les techniques expérimentales présentées ci-dessous. Ces techniques permettent de déterminer la pureté des échantillons, leurs compositions chimiques, leurs structures cristallographiques et magnétiques, ainsi que leurs propriétés magnétiques macroscopiques et magnétocaloriques.

1.2.1. Diffraction des rayons X par une poudre

Les échantillons synthétisés lors de ce travail sont pour la plupart sous forme polycristalline et de ce fait la diffraction des rayons X sur poudre a été une technique de caractérisation essentielle.

Le diffractomètre utilisé est un Philips X'Pert Pro de chez Panalytical [3] de géométrie Bragg-Brentano présentant une configuration dite θ - θ , où l'échantillon est fixe alors que la source et le détecteur sont en mouvement (figure 1.4). Ce diffractomètre est équipé d'une anticathode au cuivre ($\lambda_{K\alpha_1} = 1,54056 \text{ \AA}$, $\lambda_{K\alpha_2} = 1,54439 \text{ \AA}$) et d'un détecteur X'celerator utilisant la technologie RTMS (Real Time Multiple Strip) permettant de réduire considérablement le temps d'acquisition tout en évitant une saturation du détecteur. Le diffractomètre est piloté par le logiciel "X'Pert Data Collector".

Ce montage permet de réaliser des diffractogrammes de bonne qualité sur un large intervalle angulaire ($2^\circ < 2\theta < 161,5^\circ$) et pour des températures comprises entre 140 K et 723 K.

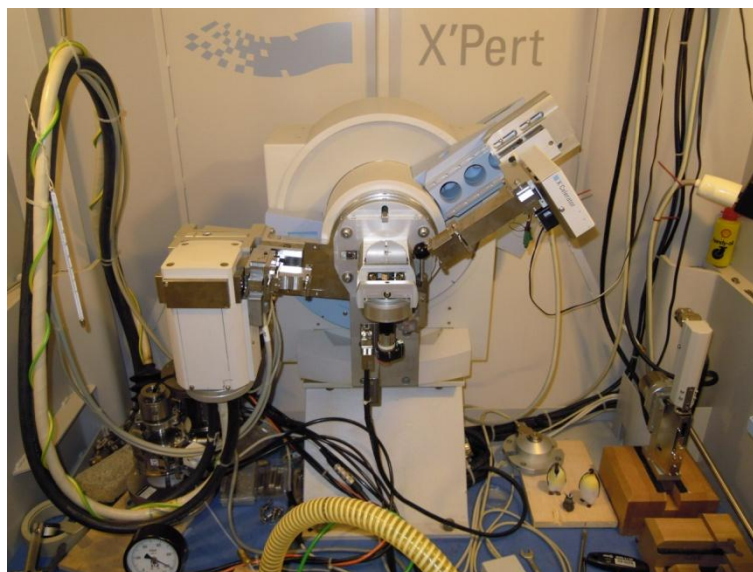


Figure 1.4 : Diffractomètre Philips X'Pert Pro.

Les diffractogrammes sur poudre ont été traités à l'aide du logiciel FULLPROF [4,5] basé sur la méthode Rietveld [6,7]. Cette méthode consiste à minimiser la différence entre les intensités observées et les intensités calculées, par la méthode des moindres carrés.

Les paramètres à affiner peuvent être répartis en deux catégories :

- les paramètres de profil (position des pics, paramètres de maille, largeur à mi-hauteur, asymétrie, orientation préférentielle),
- les paramètres atomiques (facteur d'échelle, coordonnées atomiques, taux d'occupations des sites, agitation thermique).

La validité de l'affinement peut être estimée à partir des facteurs de confiance exprimés dans le guide d'utilisation du logiciel FULLPROF. Il est important de noter que ces facteurs de confiance ne sont que des estimations mathématiques de la validité de l'affinement et qu'un regard critique de l'utilisateur reste nécessaire pour éviter des résultats aberrants.

1.2.2. Diffraction des rayons X par un monocristal

La perte d'informations structurales générées par l'orientation aléatoire des cristaux dans une poudre ne permet pas une résolution structurale complète. La diffraction des rayons X sur monocristal permet d'obtenir plus d'informations telles que : les paramètres de maille, les coordonnées atomiques, les taux d'occupation et les facteurs d'agitation thermique.

Les mesures de diffraction sur monocristal ont été réalisées au Service Commun de Diffractométrie de l'Université Henri Poincaré (Nancy I) sur un diffractomètre automatique quatre cercles Nonius Kappa CCD (anticathode au molybdène, $\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$) avec un monochromateur en graphite et un détecteur bidimensionnel de type CCD.

1.2.3. Analyse à la microsonde électronique de Castaing

La microsonde électronique de Castaing est une méthode d'analyse basée sur l'excitation d'un échantillon par un faisceau d'électrons et l'analyse du spectre de photons X émis lors de la désexcitation des atomes [8,9]. Cette technique de caractérisation non destructrice permet une analyse chimique qualitative et quantitative des éléments chimiques compris entre le bore et l'uranium par comparaison à des étalons de référence (standards). La détection des éléments légers reste cependant difficile car les photons X émis sont de faible énergie et peuvent être facilement absorbés par les autres atomes. De plus, ces éléments ont tendance à se désexciter en émettant des électrons Auger plutôt qu'un photon X.

Les standards utilisés sont des composés binaires ou ternaires de composition connue, et choisie de manière à ce que les effets de matrice et les déplacements chimiques des éléments soient les plus proches possibles de ceux des échantillons.

Les compositions chimiques des échantillons polycristallins élaborés lors de ce travail ont été vérifiées au Service Commun de Microscopies et de Microanalyses (SCMEM) de l'Université Henri Poincaré (Nancy I) sur une microsonde électronique de Castaing (Cameca SX100) munie de spectromètres à dispersion de longueur d'onde (WDS : *Wavelength Dispersive Spectrometers*). Ce type de spectromètre permet la dispersion, par diffraction sur un cristal analyseur, des photons X émis qui sont ensuite détectés par un compteur à gaz en régime proportionnel. Les mesures sont corrigées de l'absorption des autres éléments à l'aide d'un programme de correction ZAF (mode de calcul PAP [10]). Afin d'obtenir une valeur moyenne de la composition chimique et un écart type pour chaque phase présente dans les échantillons, plusieurs points de mesures ont été réalisés.

1.2.4. Mesures magnétiques macroscopiques

Les appareils et les méthodes de caractérisation des propriétés magnétiques utilisés lors de ce travail sont présentés dans les paragraphes suivants.

1.2.4.1. Les appareils de mesure magnétique

Les propriétés magnétiques macroscopiques ont été déterminées à l'aide de deux appareils : une balance magnétique MANICS DSM8 et un PPMS-9T modèle 6000 de chez Quantum Design (figure 1.5).

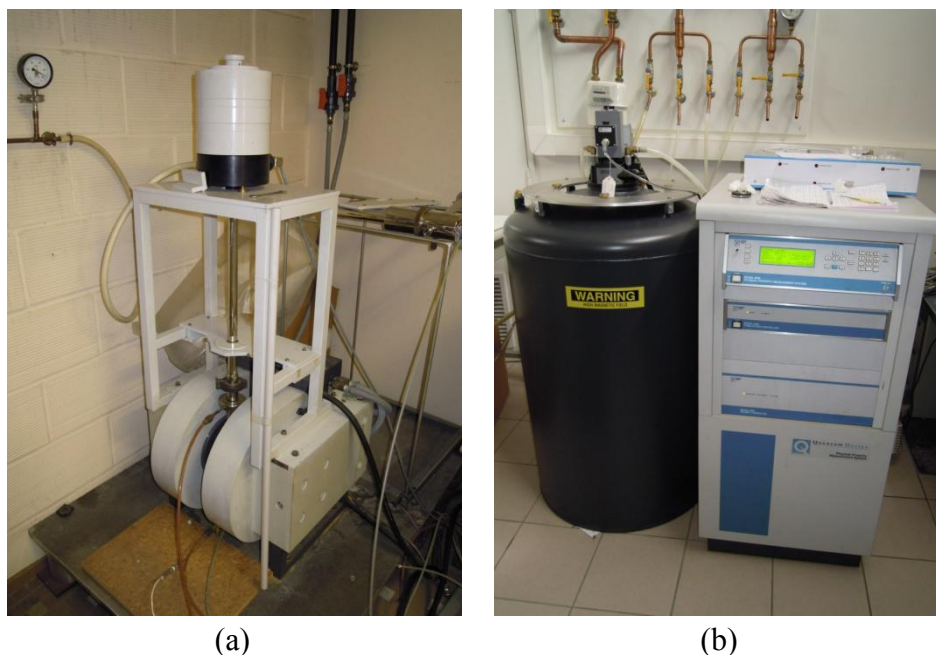


Figure 1.5 : Appareils de mesure magnétique : (a) DSM8 ; (b) PPMS-9T.

- *Magnéto-susceptomètre DSM8 (Manics)*

Cet appareil permet de réaliser des mesures magnétiques entre 5 K et 800 K sous des champs magnétiques appliqués compris entre 0 et 16 kOe (0 - 1,6 T). L'échantillon est placé, sous forme de poudre à l'extrémité d'une canne rigide. Il est soumis à un gradient de champ magnétique produit par un électroaimant DRUSCH à champ variable, qui génère une force horizontale déplaçant la tige en dehors de sa position d'équilibre. L'ensemble est ramené à sa position initiale par un couple de rappel, dont l'intensité du courant nécessaire est une mesure directe de l'aimantation M ou de la susceptibilité magnétique χ de l'échantillon. Un cryostat à circulation d'hélium permet d'effectuer les mesures de 5 K à 300 K et un four (GR1) permet les mesures de 300 K à 800 K.

Cet appareil présente l'avantage de couvrir une large gamme de température de mesure tout en ayant une bonne sensibilité aux variations magnétiques. Par contre l'utilisation d'un électroaimant limite la valeur maximale de champ magnétique appliqué à 1,6 T.

- *PPMS-9T (Quantum Design)*

L'appareil PPMS-9T (*Physical Property Measurements System*, Quantum Design), permet de réaliser des mesures magnétiques entre 1,8 K et 350 K grâce à un cryostat à bain d'hélium, sous des champs magnétiques appliqués compris entre 0 et 90 kOe (0 - 9 T). L'échantillon est introduit soit sous forme de poudre dans un porte échantillon diamagnétique rigide, soit sous forme de pastille dans une gélule diamagnétique positionnée à l'extrémité d'une paille également diamagnétique. La mesure se fait par extraction axiale de l'échantillon. Celui-ci est déplacé selon l'axe de la bobine supraconductrice, générant une variation de flux magnétique (dans les bobines de mesure) proportionnelle à l'aimantation de l'échantillon.

Cet appareil présente les avantages de pouvoir créer des champs magnétiques allant jusqu'à 9 Teslas et de réaliser des mesures en courant continu (χ_{DC}) ou alternatif (χ_{AC}). Par contre l'utilisation d'une bobine supraconductrice nécessite l'utilisation d'hélium liquide, ne permettant pas de réaliser des mesures à haute température (> 350 K).

1.2.4.2. Les mesures magnétiques

Les trois types de mesures magnétiques utilisées durant ce travail sont la mesure de l'aimantation en fonction de la température (à champ magnétique appliqué constant), la mesure de la susceptibilité en champ alternatif et la mesure isotherme de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué.

- *Mesure de l'aimantation en fonction de la température*

Les courbes de variation thermique de l'aimantation permettent de mettre en évidence les comportements magnétiques macroscopiques (ferromagnétique, antiferromagnétique, ...), les températures de mise en ordre magnétique et de calculer les moments magnétiques effectifs.

Il existe plusieurs méthodes de mesure de l'aimantation en fonction de la température, dont les plus courantes sont :

- les mesures en *Zero Field Cooled* (ZFC),
- les mesures en *Field Cooled* (FC).

Dans la méthode *Zero Field Cooled* (ZFC), l'échantillon est refroidi sous champ magnétique nul jusqu'à la température de mesure la plus basse. La mesure d'aimantation en

fonction de la température est ensuite effectuée sous un champ magnétique appliqué constant (quelques Oersted) lors de la montée en température.

Dans la méthode *Field Cooled* (FC), l'échantillon est amené à la température souhaitée sous champ magnétique (quelques Oersted). La mesure d'aimantation est ensuite réalisée suivant la température initiale soit en descente en température *Field Cooled Cooling* (FCC) soit en montée en température *Field Cooled Warming* (FCW).

Ces deux méthodes de caractérisation sont souvent couplées lors de l'analyse magnétique d'un échantillon. En effet, les aimantations réalisées en ZFC et FC permettent de mettre en évidence certains phénomènes magnétiques irréversibles :

- comportement de type verre de spin,
- ferromagnétisme canté,
- superparamagnétisme,
- blocage des parois de domaine.

Enfin, la mesure de l'aimantation en FCC et FCW permet de révéler la présence ou non d'hystérèse thermique de l'échantillon.

La susceptibilité dans le domaine paramagnétique peut être analysée en utilisant la relation de Curie-Weiss :

$$\chi(T) = \frac{C}{(T - \theta_p)}$$

où χ est la susceptibilité molaire (en uem.mol⁻¹.Oe⁻¹), C la constante de Curie, T la température et θ_p la température de Curie paramagnétique. Il est parfois nécessaire de considérer un terme supplémentaire χ_0 indépendant de la température. On parle alors de loi de Curie-Weiss modifiée :

$$\chi(T) = \chi_0 + \frac{C}{(T - \theta_p)}$$

Les principales contributions au terme χ_0 sont la susceptibilité diamagnétique (< 0) qui provient des électrons de cœur, et la susceptibilité paramagnétique de Pauli des électrons de conduction.

Les moments effectifs des atomes magnétiques sont déduits de la constante de Curie à partir de la relation :

$$\mu_{eff} = \sqrt{\frac{3k_B C}{N\mu_0\mu_B^2}}$$

où k_B est la constante de Boltzman, μ_0 la perméabilité du vide, μ_B le magnéton de Bohr et N le nombre d'Avogadro. Soit :

$$\mu_{eff} \approx \sqrt{8C}$$

Les moments effectifs ainsi obtenus sont ensuite comparés aux moments théoriques μ_R des ions trivalents des lanthanides dans l'état paramagnétique. Dans le cas des composés associant en plus un métal de transition magnétique, le moment effectif de ce métal μ_T est calculé à partir de la formule :

$$\mu_T = \sqrt{\mu_{eff}^2 - \mu_R^2}$$

La détermination des températures de Curie paramagnétiques et le calcul exact des moments effectifs nécessitent des échantillons de haute pureté.

- *Mesure de susceptibilité en champ alternatif (χ_{AC})*

L'appareil PPMS permet également d'effectuer des mesures de susceptibilité en champ alternatif (χ_{AC}) ou susceptibilité dynamique. Un champ magnétique alternatif H_{AC} ($10 \text{ Hz} \leq \nu \leq 10 \text{ kHz}$) de faible amplitude ($2 \text{ mOe} \leq H_{AC} \leq 15 \text{ Oe}$), superposé ou non à un champ continu H_{DC} , est appliqué à l'échantillon. L'aimantation est alors dépendante du temps.

Dans la limite des très basses fréquences, on se rapproche des mesures en champ statique et l'aimantation de l'échantillon suit alors la courbe $M(H)$ qui serait mesurée au cours d'une expérience en champ continu. Tant que le champ alternatif est petit, l'aimantation induite peut s'écrire : $M_{AC} = (dM/dH) \cdot H_{AC} \cdot \sin(\omega t)$ où H_{AC} est l'amplitude du champ alternatif, ω sa fréquence ($\omega = 2\pi\nu$) et $dM/dH = \chi$ représente la susceptibilité magnétique. Si aucun champ continu n'est appliqué, cela correspond à la susceptibilité initiale. Les mesures en champ alternatif permettent de détecter de faibles variations de la pente de la courbe $M(H)$.

Aux plus hautes fréquences, des phénomènes dynamiques interviennent et l'aimantation s'écarte de la courbe $M(H)$. L'aimantation en courant alternatif peut être "en retard" par rapport au champ. Une telle mesure fournit donc deux quantités importantes, que sont l'amplitude de la susceptibilité (χ) et le déphasage de l'aimantation par rapport au champ appliqué (φ).

On peut séparer la susceptibilité magnétique en une composante réelle χ' et une composante imaginaire χ'' tel que $\chi_{AC} = \chi' + i\chi''$ avec $\chi' = \chi_{AC} \cdot \cos \varphi$ et $\chi'' = \chi_{AC} \cdot \sin \varphi$. On peut alors déterminer la susceptibilité $\chi_{AC} = (\chi'^2 + \chi''^2)^{1/2}$ et le déphasage $\varphi = \arctan(\chi''/\chi')$.

Dans la limite des basses fréquences, lorsque les mesures AC se rapprochent des mesures DC, la partie réelle χ' correspond à la pente de la courbe $M(H)$ alors que la partie imaginaire χ'' reflète les phénomènes dissipatifs au sein de l'échantillon. Par exemple, dans un composé ferromagnétique, une susceptibilité imaginaire χ'' non nulle peut indiquer des mouvements irréversibles des parois de domaine. Des phénomènes de relaxation et d'irréversibilité présents dans les verres de spin peuvent également donner lieu à des χ'' non nul [11].

Ainsi, les mesures en champ alternatif sont très sensibles aux changements de phase, et sont donc souvent utilisées pour la mesure des températures de transition, parfois non détectées lors des mesures classiques en champ continu. La susceptibilité en champ alternatif représente donc un outil de caractérisation puissant pour déterminer la nature de nombreux types de transitions magnétiques [12].

- *Mesure de l'aimantation en fonction du champ*

Ce type de mesure permet d'étudier, pour une température donnée, la réponse magnétique d'un composé en fonction du champ magnétique appliqué.

Ces mesures permettent de mettre en évidence des comportements magnétiques non observés par mesures isochamps (métamagnétisme, hystérèses magnétiques, ...) et de déterminer la valeur de l'aimantation à saturation (M_{sat}), de l'aimantation rémanente (M_r) et du champ coercitif (H_c).

1.2.5. Mesures de l'effet magnétocalorique

L'effet magnétocalorique fut découvert en 1881 par Warburg [13]. En plaçant du fer dans un champ magnétique, il observa une élévation de la température et une chute de la température en le retirant. Ce n'est qu'en 1926 que Debye puis Giauque [14-16] purent expliquer thermodynamiquement ce phénomène et suggérèrent son utilisation dans des procédés permettant d'atteindre de très basses températures par un processus appelé la désaimantation adiabatique. Peu après cette découverte, un premier prototype réalisé par Giauque et MacDougall vérifia expérimentalement ce mécanisme. En utilisant le sel

paramagnétique de gadolinium $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ sous un champ de 0,8 Tesla, cet appareil permet d'atteindre une température de 0,25 K en partant d'une température initiale de 1,5 K [17]. Depuis, l'application de la réfrigération magnétique s'est fortement répandue dans le domaine des très basses températures.

Il faut attendre les années soixante-dix pour voir cette technique fonctionner aux alentours de la température ambiante. Ainsi en 1976, Brown a pu obtenir une différence de température de 47 K entre l'échangeur chaud (à 319 K) et l'échangeur froid (à 272 K) avec l'utilisation de gadolinium et d'un champ magnétique de 7 Teslas [18].

Ce n'est que récemment, grâce aux avancées en sciences des matériaux [19] et dans la conception des systèmes [20], que l'effet magnétocalorique est envisagé pour des applications domestiques à température ambiante. Les prototypes utilisent le gadolinium car il est le seul élément à posséder un fort effet magnétocalorique au voisinage de la température ambiante. Toutefois, son prix élevé et sa mauvaise résistance à la corrosion aqueuse ne permettent pas de concurrencer les systèmes de réfrigération classique [21]. C'est pourquoi la recherche et la caractérisation de nouveaux matériaux magnétocaloriques performants sont essentielles.

1.2.5.1. Principe de l'effet magnétocalorique

La réfrigération magnétique est fondée sur l'effet magnétocalorique (EMC) de matériaux magnétiques. Cet effet correspond à un changement de température ou d'entropie d'un matériau sous l'action d'un champ magnétique variable. Il résulte du couplage magnétothermique entre le système de spins, le système de vibrations du réseau et les électrons. En effet, en négligeant l'entropie d'origine nucléaire, l'entropie d'un système peut être considérée comme la somme de deux contributions : l'entropie relative à l'ordre magnétique du système (entropie magnétique) et celle apparentée à la température du système (entropie de réseau, entropie électronique).

Le cycle de réfrigération magnétique est basé sur l'aimantation et la désaimantation successive d'un matériau magnétocalorique (figure 1.6). Dans des conditions adiabatiques, c'est-à-dire sans échange de chaleur avec l'extérieur (l'entropie totale du système reste constante), l'application d'un champ magnétique permet une mise en ordre des moments magnétiques entraînant une diminution de la valeur de l'entropie magnétique et une augmentation de l'entropie de réseau et de l'entropie électronique. Cette augmentation d'entropie de réseau et des électrons provoque un échauffement du matériau. Cet excès de chaleur peut être extrait du matériau par transfert thermique avec un fluide caloporteur. Si le

processus est réversible, une désaimantation adiabatique aura pour conséquence de désordonner les moments magnétiques et entraînera une diminution de la température du matériau. Ce dernier pourra revenir à sa température initiale par échanges thermiques avec un fluide caloporteur.

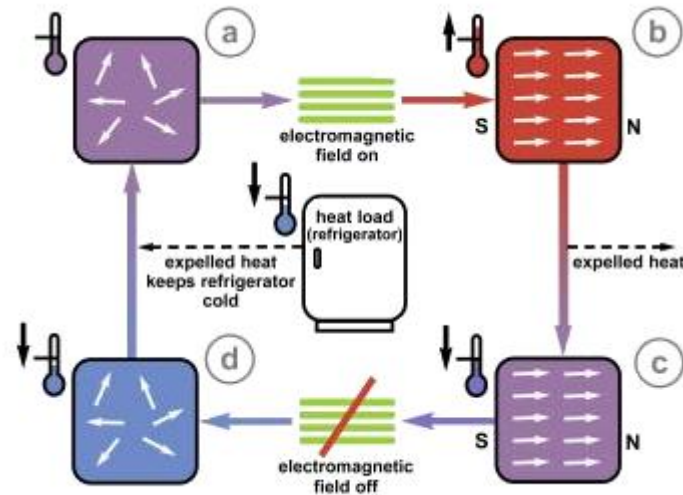


Figure 1.6 : Principe de la réfrigération magnétique [22].

Ce cycle thermique est analogue à celui d'un appareil frigorifique classique dont les étapes de compression et de détente d'un gaz sont équivalentes respectivement à l'aimantation et à la désaimantation adiabatiques. La réfrigération magnétique permet un meilleur rendement théorique que les systèmes thermodynamiques classiques du fait des pertes énergétiques importantes lors des phases de compression et de détente du gaz, comme cela a été démontré en particulier pour des réfrigérateurs fonctionnant avec du gadolinium [20,21,23,24]. De plus cette technique de réfrigération ne nécessite pas l'utilisation de gaz comme les CFC (ChloroFluoroCarbure) contribuant à la destruction de la couche d'ozone, ou les HCFC (HydroChloroFluoroCarbure) et HFC (HydroFluoroCarbure) contribuant à l'effet de serre. Enfin, l'utilisation de matériaux réfrigérants solides impliquent un faible encombrement, une fiabilité supérieure et ne nécessite pas de compresseur, qui sont responsables de vibrations et de nuisances sonores. Ces avantages permettent de rendre concurrentielle l'utilisation de la réfrigération magnétique dans divers domaines.

1.2.5.2. Mesure de l'effet magnétocalorique

L'effet magnétocalorique est, au sens large, défini comme la variation adiabatique de température (ΔT_{ad}) ou la variation isotherme d'entropie magnétique (ΔS_M) d'un solide placé

dans un champ magnétique variable [23]. Il passe en général, par des extrema (minima ou maxima) aux températures de transitions magnétiques. Il requiert des moments magnétiques importants pour avoir une ampleur significative. En effet l'entropie magnétique molaire théorique maximale vaut : $S_M = R \ln(2J + 1)$ où J est le moment cinétique total de l'atome et R la constante des gaz parfaits [23]. Une approche thermodynamique détaillée de l'effet magnétocalorique est présentée en annexe A.

La variation de la température adiabatique ΔT_{ad} et la variation de l'entropie magnétique ΔS_M sont déterminées à partir de mesures physiques : mesures d'aimantation et/ou mesures de chaleur spécifique.

Les mesures de chaleur spécifique sont plus longues et plus difficiles à mettre en œuvre que les mesures d'aimantation en fonction du champ. Pour ces raisons les mesures de ΔT_{ad} sont moins fréquentes dans la littérature et sont en général effectuées après que la détermination de ΔS_M par mesures magnétiques ait révélé des propriétés magnétocaloriques intéressantes.

Les valeurs de ΔT_{ad} sont généralement comprises entre quelques Kelvin et quelques dizaines de Kelvin et celles de ΔS_M entre quelques $J.kg^{-1}.K^{-1}$ et quelques dizaines de $J.kg^{-1}.K^{-1}$ (ou entre quelques dizaines de $mJ.cm^{-3}.K^{-1}$ et quelques centaines de $mJ.cm^{-3}.K^{-1}$). Selon Gschneidner Jr. *et al.* [21], l'unité la mieux appropriée pour comparer la variation d'entropie magnétique est l'entropie volumétrique ($mJ.cm^{-3}.K^{-1}$). Les résultats obtenus lors de cette thèse seront donc donnés dans cette unité.

Pour des applications autour de la température ambiante, le matériau recherché doit répondre à deux critères :

- une variation d'entropie magnétique $\Delta S_M(T)$ élevée, liée au moment magnétique du matériau,
- une variation de température ΔT_{ad} élevée correspondant à une faible capacité calorifique.

Ces deux paramètres sont étroitement liés à la nature de la transition magnétique selon qu'elle est du premier ordre ou du second ordre.

Les matériaux possédant une transition de phase du premier ordre présentent de fortes variations de l'entropie magnétique $\Delta S_M(T)$ et de la température ΔT_{ad} mais sur un faible domaine de température δT_{FWHM} . C'est dans cette famille que l'on retrouve les matériaux à

effet magnétocalorique géant. Toutefois, l'irréversibilité de ces systèmes et leur cinétique lente peuvent entraîner des artefacts de mesures. En effet la relation de Maxwell $\left(\frac{\partial S(T,H)}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial M(T,H)}{\partial T}\right)_H$ [23] ne peut être utilisée que dans le cas d'un système à l'équilibre, son application hors équilibre peut conduire à des surestimations de ΔS_M [25,26]. Ces matériaux peuvent également présenter des inconvénients comme un vieillissement précoce dû aux modifications structurales accompagnant généralement ces transitions. Enfin, les pertes par hystérèse (thermique ou magnétique) ainsi que les cinétiques assez lentes de ces transitions pourraient réduire l'efficacité des matériaux à effet magnétocalorique géant dans les systèmes de réfrigération à cycle rapide [21].

Les matériaux du second ordre possèdent de plus faibles amplitudes de $\Delta S_M(T)$ et ΔT_{ad} mais leurs effets s'étendent sur une plus large plage de température δT_{FWHM} et sont exempts de phénomènes pénalisants tels que l'hystérèse, la cinétique lente et les modifications structurales.

La variation maximale d'entropie magnétique ΔS_M et la variation de température adiabatique ΔT_{ad} sont deux critères importants pour juger des propriétés magnétocaloriques d'un matériau. Cependant, la comparaison indépendante de ΔS_M et ΔT_{ad} ne permet pas d'obtenir une estimation complète de ces performances magnétocaloriques. Deux autres valeurs caractéristiques, prenant en compte à la fois ΔS_M et ΔT , permettent d'évaluer plus précisément et de comparer les matériaux magnétoréfrigérants : la capacité de réfrigération et le pouvoir de refroidissement relatif [21,23].

La capacité de réfrigération q est la quantité de chaleur qui peut être transmise pendant un cycle thermodynamique, prenant en compte la forme et la largeur du pic de $\Delta S_M(T)$. C'est un meilleur critère pour l'évaluation de l'intérêt technologique d'un matériau. En intégrant la courbe de variation d'entropie entre deux températures encadrant le maximum de la variation d'entropie magnétique $\Delta S_M(T)$ (généralement à des températures à ± 30 K de la température de transition), on obtient la capacité de réfrigération q :

$$q = - \int_{T_1}^{T_2} \Delta S_M(T) dT$$

Lorsque l'on considère ce critère, la différence de performance entre les matériaux à transition du premier ordre et du second ordre est nettement réduite.

La deuxième valeur pertinente est le pouvoir de refroidissement relatif ou RCP (*Relative Cooling Power*) qui peut être calculé soit à partir de ΔS_M , on a alors RCP(S) ; soit à partir de ΔT_{ad} , avec RCP(T).

RCP(S) correspond au produit de la variation d'entropie maximale de $\Delta S_M(T)$ par sa largeur à mi hauteur δT_{FWHM} :

$$RCP(S) = -\Delta S_M^{max} \times \delta T_{FWHM}$$

De la même façon, RCP(T) correspond au produit de la variation d'entropie maximale de $\Delta T_{ad}(T)$ par sa largeur à mi hauteur δT_{FWHM} :

$$RCP(T) = \Delta T_{ad}^{max} \times \delta T_{FWHM}$$

Pour des réponses magnétocaloriques dites normales, les valeurs de RCP valent environ 4/3 des valeurs de q.

1.2.6. Diffraction des neutrons par une poudre

1.2.6.1. Principe

Le neutron est une particule électriquement neutre de spin $\frac{1}{2}$ et porteuse d'un moment magnétique de $1,913 \mu_N$. Sa neutralité électrique lui confère un fort pouvoir pénétrant et la longueur d'onde pour les neutrons thermiques ($\lambda \sim 2 \text{ \AA}$) est de l'ordre de grandeur des distances interatomiques dans un cristal. Les neutrons ont la particularité de présenter à la fois une interaction avec la matière similaire à celle des rayons X (appelée diffraction nucléaire dans le cas des neutrons) mais également une interaction qui lui est propre entre le spin du neutron et le champ magnétique dipolaire créé par les électrons non appariés, appelée diffraction magnétique. Ces deux contributions, caractérisées par des amplitudes de diffusion du même ordre de grandeur, s'ajoutent simplement en intensité lorsque les neutrons incidents sont non polarisés. La diffraction des neutrons est donc un outil adapté à la détermination des structures nucléaires et magnétiques.

La diffusion nucléaire est isotrope et correspond à la diffusion élastique du neutron par le noyau de l'atome. Cette interaction est caractérisée par un paramètre b , appelé longueur de Fermi (ou longueur de diffusion cohérente), équivalent au facteur de diffusion atomique des rayons X. Cependant, contrairement aux rayons X, cette longueur de diffusion b est indépendante de l'angle de diffusion (le noyau pouvant être considéré comme ponctuel pour l'onde associée au neutron). Le facteur de structure nucléaire s'écrit :

$$F_N(\vec{q}) = \sum_i b_i \exp(\vec{q} \cdot \vec{r}_i) \exp(-W_i(\vec{q}))$$

La diffusion magnétique est caractérisée par le paramètre $f_j(\vec{q})$, appelé facteur de forme magnétique de l'ion j . Sa dépendance angulaire est semblable à celle du facteur de diffusion atomique des rayons X. Le facteur de structure magnétique, qui est un vecteur, s'écrit :

$$\vec{F}_M(\vec{q}) = \frac{r_0\gamma}{2} \sum_j f_j(\vec{q}) \vec{m}_{j\perp}(\vec{q}) \exp(\vec{q} \cdot \vec{r}_j) \exp(-W_j(\vec{q}))$$

$r_0 = \frac{e^2}{mc^2}$ est le rayon classique de l'électron, $\gamma \sim 1,913$ est le rapport gyromagnétique du neutron et $\vec{m}_{j\perp}(\vec{q})$ correspond à la projection du moment magnétique $\vec{m}_j$ sur le plan perpendiculaire au vecteur de diffusion $\vec{q}$. On remarque que le facteur de structure magnétique contient deux types d'information : l'amplitude et la direction des moments magnétiques sur chaque site et le facteur de forme magnétique qui reflète la distribution de la densité de spin.

1.2.6.2. Diffractomètre D1B

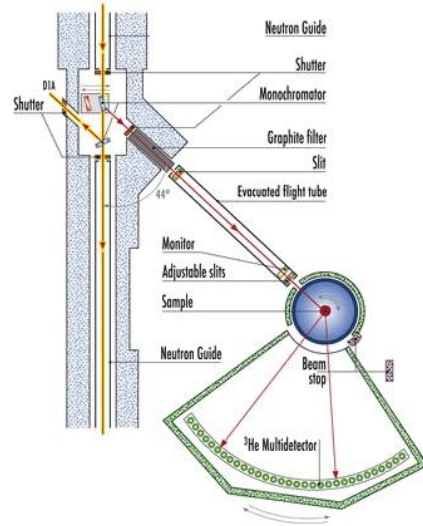
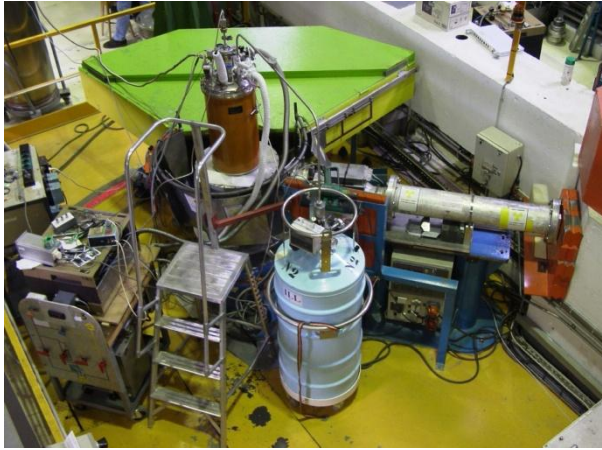


Figure 1.7 : Photographie et schéma descriptif du diffractomètre D1B [27].

L'enregistrement des diffractogrammes de poudre a été effectué, en collaboration avec S. Capelli et B. Ouladdiaf, sur le diffractomètre deux axes D1B situé à l'ILL (Institut Laue Langevin) à Grenoble. Ce diffractomètre est dédié aux expériences nécessitant un flux important de neutrons, principalement pour la détermination des structures magnétiques [27]. Il est équipé d'un monochromateur en germanium (311) avec $\lambda = 1,28 \text{ \AA}$ ou en graphite (002) avec $\lambda = 2,52 \text{ \AA}$, d'un détecteur à ^3He contenant 400 cellules réparties sur un domaine angulaire de 80° en 2θ . L'utilisation d'un cryostat à bain d'hélium (cryostat orange) permet de réaliser des expériences entre 1,4 K et 300 K. Ce spectromètre peut également permettre de

faire des expériences à hautes températures (utilisation d'un four) et/ou sous faible champ magnétique (électroaimant, $\mu_0 H < 1$ T). Une photographie et un schéma du diffractomètre sont présentés sur la figure 1.7.

1.2.7. Spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn

1.2.7.1. Généralité sur la spectrométrie Mössbauer

La spectrométrie Mössbauer est une technique de caractérisation qui repose sur l'effet Mössbauer. Cet effet correspond à l'émission d'un rayon γ par le noyau d'un élément source et à l'absorption de ce rayon γ par le noyau d'un élément sonde, sans recul des noyaux (processus à 0 phonon). Cette spectroscopie permet de caractériser le degré d'oxydation de l'atome sonde, la distribution de charge autour de cet atome (forme du noyau) et l'existence ou non d'un ordre magnétique.

C'est une technique de caractérisation locale et non destructive, qui permet l'observation de phénomènes très fins grâce à un grand pouvoir de séparation énergétique et qui présente une sélectivité chimique totale. Elle nécessite cependant l'utilisation des rayons γ , ne fonctionne que pour les solides et certains isotopes de certains éléments. De plus, elle nécessite des temps d'acquisition relativement longs (plusieurs heures) et l'analyse des spectres est parfois ambiguë.

1.2.7.2. Principe de la spectrométrie Mössbauer

Dans un matériau, les champs électrique et magnétique créés par les électrons situés au voisinage du noyau vont interagir avec les niveaux nucléaires : ce sont les interactions hyperfines. Ces interactions vont engendrer des déplacements énergétiques et des levées de dégénérescence des niveaux nucléaires, qui seront mesurables par spectrométrie Mössbauer.

L'Hamiltonien hyperfin comporte trois termes, qui sont l'interaction monopolaire électrique (e_0), l'interaction dipolaire magnétique (m_1) et l'interaction électronique quadripolaire (e_2).

- *L'interaction monopolaire électrique (e_0)*

C'est une interaction coulombienne entre la charge nucléaire et les électrons présents au noyau. En spectrométrie Mössbauer, cette interaction donne naissance au déplacement isomérique (IS : *Isomer Shift*) ou effet de taille, qui engendre un décalage des niveaux

nucléaires (différemment pour le niveau fondamental et le niveau excité) sans en lever la dégénérescence (figure 1.8). La différence de densité de charge électronique au noyau entre la source et l'absorbeur implique que l'énergie de la transition nucléaire de l'émission diffère légèrement de celle de l'absorption, d'une quantité δ (positive ou négative). La différence d'énergie du photon émis est compensée par effet Doppler en déplaçant la source à une vitesse v (quelques mm.s^{-1}).

$$E_\gamma = E_0^{source} \pm \frac{E_0^{source} |v|}{c}$$

La détermination de δ constitue, entre autre, une mesure indirecte du degré d'oxydation de l'atome sonde.

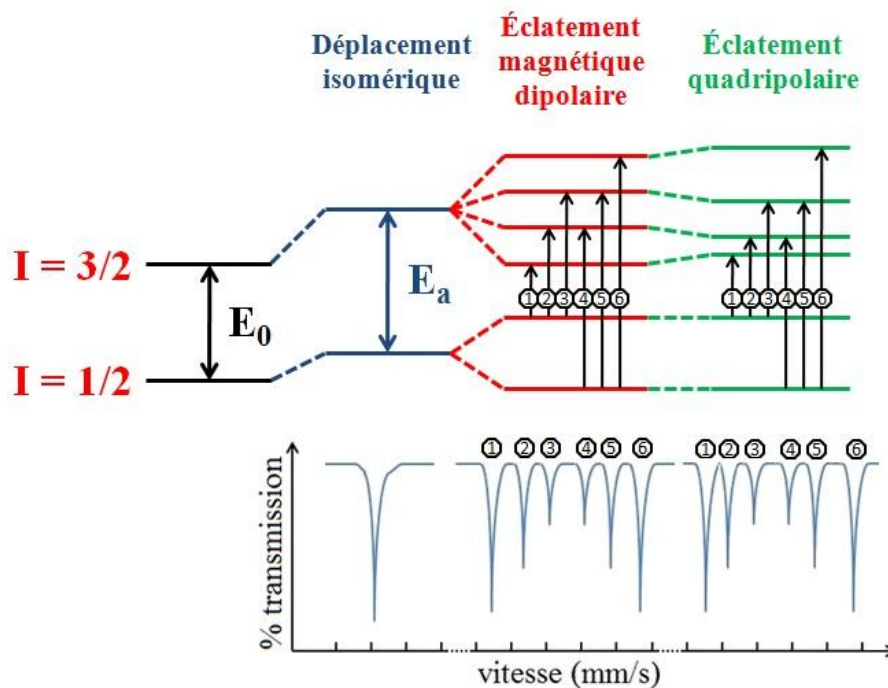


Figure 1.8 : Eclatement dipolaire magnétique sans (rouge) ou avec (vert) perturbation électrique quadripolaire et spectres Mössbauer associés.

- *L'interaction dipolaire magnétique (m_I)*

Cette interaction exprime le couplage entre le moment magnétique nucléaire et le champ magnétique présent au noyau (champ magnétique hyperfin). Cette interaction engendre une levée de dégénérescence des niveaux nucléaires pour lesquels $I \neq 0$ (effet Zeeman nucléaire).

Dans un matériau magnétiquement ordonné et en l'absence de champ magnétique extérieur, un champ magnétique non nul, dû aux électrons des atomes magnétiques environnants, est perçu par le noyau Mössbauer. Ce champ magnétique, appelé champ hyperfin, conduit à un spectre à six raies (figure 1.8). En présence d'un gradient de champ électrique, les niveaux d'énergie nucléaire (pour $I = 3/2$) sont décalés d'une quantité d'énergie ε par rapport à ceux de la seule interaction magnétique. Ainsi on a la relation suivante, valide en général au premier ordre en perturbation (interaction quadripolaire faible devant l'interaction magnétique) :

$$\varepsilon = \frac{EQV_{zz}}{4} \left(\frac{3 \cos^2 \theta - 1 + \eta \sin^2 \theta \cos 2\Phi}{2} \right)$$

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$$

où η est le paramètre d'asymétrie, θ et Φ sont, respectivement les angles polaire et azimutal qui définissent la direction du champ magnétique hyperfin dans le système d'axes principaux du tenseur Gradient de Champ Electrique (GCE).

Le spectre n'est plus symétrique par rapport à son barycentre. On peut déterminer les valeurs du champ magnétique hyperfin H , du déplacement isomérique IS , et du décalage en énergie ε à partir des équations :

$$H = \alpha(v_6 - v_1) \text{ avec } \alpha = 7,308 \text{ pour } ^{119}\text{Sn}.$$

$$IS = \frac{v_1 + v_2 + v_5 + v_6}{4}$$

$$\varepsilon = \frac{(v_6 - v_5) - (v_2 - v_1)}{4}$$

Dans le cas où V_{zz} est suivant un axe de symétrie, $\eta = 0$ car $V_{xx} = V_{yy}$, ainsi on a :

$$\varepsilon = \frac{EQV_{zz}}{4} \left(\frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right)$$

Si on connaît l'orientation des moments magnétiques (par diffraction des neutrons) donc du champ hyperfin, on peut écrire : lorsque les moments magnétiques sont perpendiculaires à l'axe de symétrie ($\theta = 90^\circ$ et donc $\cos(\theta) = 0$),

$$\varepsilon = \frac{EQV_{zz}}{8}$$

et lorsque les moments magnétiques sont parallèles à l'axe de symétrie ($\theta = 0^\circ$ et donc $\cos(\theta) = 1$),

$$\varepsilon = \frac{EQV_{zz}}{4}$$

- *L'interaction électronique quadripolaire (e_2)*

Cette interaction exprime le couplage entre le moment électronique quadripolaire nucléaire, qui mesure l'écart à la sphéricité du noyau, et le gradient du champ électrique produit par les charges extérieures au noyau. En spectrométrie Mössbauer, cette interaction se mesure par l'intermédiaire de l'éclatement quadripolaire (EQ) ou effet de forme. Elle engendre une levée de dégénérescence partielle des niveaux nucléaires pour lesquels $I > \frac{1}{2}$.

Pour un matériau non magnétique ou non ordonné magnétiquement (domaine paramagnétique), cette interaction conduit à un spectre à deux raies (figure 1.9). Si un champ magnétique extérieur est appliqué à un échantillon non magnétique, l'une des deux raies du spectre va s'élargir plus que l'autre, ce qui peut permettre de déterminer le signe de EQV_{zz} .

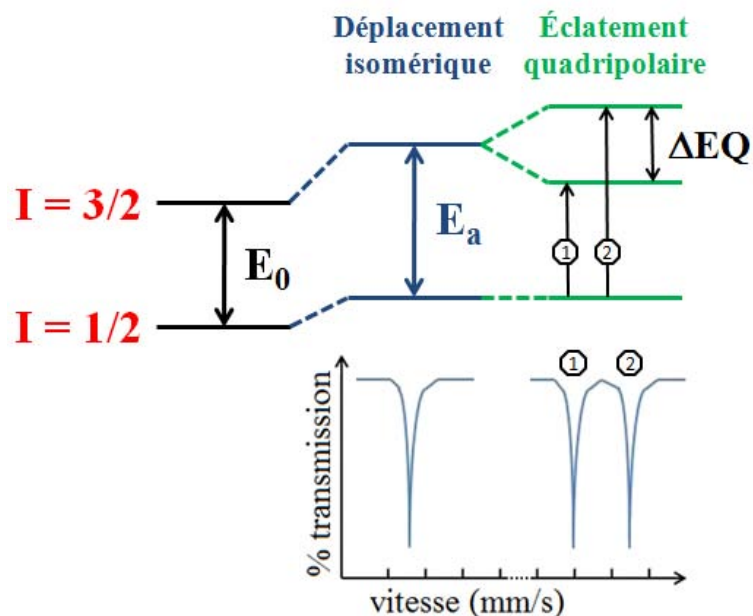


Figure 1.9 : Eclatement quadripolaire électrique et spectres Mössbauer associés.

Dans le cas d'un matériau ordonné magnétiquement, cette interaction s'additionne à l'interaction magnétique dipolaire et engendre un décalage en énergie des niveaux nucléaires (figure 1.8).

Enfin, un autre cas de figure peut être observé lorsque l'interaction électronique quadripolaire et l'interaction dipolaire magnétique sont du même ordre de grandeur. Ce cas de figure est le plus complexe et conduit à un spectre à 8 raies. Cependant, si le dépouillement du spectre est possible, c'est le cas de figure qui peut fournir le plus de renseignements (H , EQV_{zz} , δ , θ , Φ et η).



Figure 1.10 : Cryostat Mössbauer.

1.2.7.3. Méthodes expérimentales

Expérimentalement, les spectres Mössbauer (^{119}Sn) ont été réalisés au laboratoire en utilisant un spectromètre à accélération constante dans une géométrie en transmission standard. Les spectres ont été mesurés entre 300 K et 4,2 K grâce à un cryostat à bain d'hélium (figure 1.10). La source utilisée est $\text{Ba}^{119}\text{SnO}_3$ (10 mCi).

Les spectres Mössbauer ont été interprétés à l'aide d'un programme informatique réalisé par G. Le Caër, utilisant la méthode des moindres carrés [28]. La méthode d'affinement est détaillée dans la partie 3.6.1.3.

1.3. Références bibliographiques

- [1] <http://www.fivesgroup.com/fivesceles/fr>
- [2] C. Roger, communication privée.
- [3] <http://www.panalytical.com>
- [4] J. Rodriguez-Carvajal, *Physica B* 192 (1993) 55.
- [5] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, *Materials Science Forum* 378-381 (2001) 118.
- [6] H.M. Rietveld, *J. Appl. Crist.* 2 (1969) 65.
- [7] R.A. Young, *The Rietveld Method*, International Union of Crystallography: Oxford University Press, 1993.
- [8] R. Castaing, A. Guinier, *Analytical Chemistry* 25 (1953) 724.
- [9] R. Castaing, *Advances in Electronics and Electron Physics* 13 (1960) 317.
- [10] J.L. Pouchou, F. Pichoir, *Recherche Aerospatiale* (English version), (1984) 13.
- [11] J.A. Mydosh, *Spin Glasses : An experimental Introduction*, Taylor & Francis : London, 1993.
- [12] E.M. Levin, V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner Jr., *J. Appl. Phys.* 90 (2001) 6255.
- [13] E. Warburg, *Ann. Phys. Chem.* 13 (1881) 141.
- [14] P. Debye, *Ann. Phys.* 81 (1926) 1154.
- [15] W.F. Giaque, *J. Am. Chem. Soc.* 49 (1927) 1864.
- [16] W.F. Giaque, *J. Am. Chem. Soc.* 49 (1927) 1870.
- [17] W.F. Giaque, D.P. MacDougall, *Phys. Rev.* 44 (1933) 235.
- [18] G.V. Brown, *J. Appl. Phys.* 47 (1976) 3673.
- [19] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner Jr., *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997) 4494.
- [20] C. Zimm, A. Jastrab, A. Sternberg, V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner Jr., M. Osborne, I. Anderson, *Adv. Cryog. Eng.* 43 (1998) 1759.
- [21] K.A. Gschneidner Jr., V.K. Pecharsky, A.O. Tsokol, *Reports on Progress in Physics* 68 (2005) 1479.
- [22] Talbot, *For Refrigeration Problems, a Magnetically Attractive Solution*, National Institute of Standards and Technology (NIST), 2009.

- [23] A.M. Tishin, Y.I. Spichkin, *The Magnetocaloric Effect and its Applications*, Institute of Physics Publishing, 2003.
- [24] E. Brück, *Handbook of Magnetic Materials*, edited by K.H.J. Buschow, 17 (2008) 235.
- [25] G.J. Liu, J.R. Sun, J. Shen, B. Gao, H.W. Zhang, F.X. Hu, B.G. Shen, Appl. Phys. Lett. 90 (2007) 032507.
- [26] J.S. Amaral, V.S. Amaral, Appl. Phys. Lett. 94 (2009) 042506.
- [27] <http://www.ill.eu>
- [28] G. Le Caër, communication privée.

Tableau 2.1 : Principaux paramètres cristallographiques des structures-types
TiNiSi, ZrNiAl, CeFeSi et CeScSi.

Type TiNiSi (groupe d'espace $Pnma$, $a \sim 7 \text{ \AA}$, $b \sim 4 \text{ \AA}$, $c \sim 8 \text{ \AA}$)					
Atome	Position	Symétrie ponctuelle	x	y	z
Ti	4c	m	$\sim 0,02$	$1/4$	$\sim 0,67$
Ni	4c	m	$\sim 0,12$	$1/4$	$\sim 0,06$
Si	4c	m	$\sim 0,28$	$1/4$	$\sim 0,38$

Type ZrNiAl (groupe d'espace $P-62m$, $a \sim 7 \text{ \AA}$, $c \sim 3,5 \text{ \AA}$)					
Atome	Position	Symétrie ponctuelle	x	y	z
Zr	3f	m2m	$\sim 0,60$	0	0
Ni	3g	m2m	$\sim 0,26$	0	$1/2$
Al(1)	2d	-6	$1/3$	$2/3$	$1/2$
Al(2)	1a	-62m	0	0	0

Type CeFeSi (groupe d'espace $P4/nmm$, $a \sim 4 \text{ \AA}$, $c \sim 7 \text{ \AA}$)					
Atome	Position	Symétrie ponctuelle	x	y	z
Ce	2c	4mm	$1/4$	$1/4$	$\sim 0,66$
Fe	2a	42m	$3/4$	$1/4$	0
Si	2c	4mm	$1/4$	$1/4$	$\sim 0,18$

Type CeScSi (groupe d'espace $I4/mmm$, $a \sim 4 \text{ \AA}$, $c \sim 15 \text{ \AA}$)					
Atome	Position	Symétrie ponctuelle	x	y	z
Ce	4e	4mm	0	0	$\sim 0,32$
Sc	4c	mmm	0	$1/2$	0
Si	4e	4mm	0	0	$\sim 0,12$

Chapitre 2

Cristallochimie et stabilité des composés intermétalliques ternaires équiatomiques RTX

2.1. Cristallochimie des composés intermétalliques ternaires équiatomiques RTX

Les composés intermétalliques ternaires équiatomiques RTX où R correspond à l'yttrium, le lanthane ou un lanthanide, T à un métal de transition et X à un élément du bloc p cristallisent dans des types structuraux variés [1-5]. Les structures-types les plus largement représentées parmi ces composés sont la structure TiNiSi (*Pnma*), ZrNiAl (*P-62m*) et CeFeSi (*P4/nmm*). Il en existe une quatrième, la structure CeScSi (*I4/mmm*), moins souvent rencontrée mais dont le nombre de représentants a fortement augmenté ces dernières années. Les principaux paramètres cristallographiques de ces quatre types structuraux sont regroupés dans le tableau 2.1.

2.1.1. La structure-type TiNiSi

Le type structural TiNiSi a été caractérisé pour la première fois par C.B. Shoemaker *et al.* [6]. Il est très largement représenté parmi les composés intermétalliques RTX puisqu'environ un tiers d'entre eux adoptent cette structure [1,2]. Le composé TiNiSi cristallise dans le système orthorhombique avec le groupe d'espace *Pnma*. Chacun des atomes Ti, Ni et Si occupe une position $4c$ ($x_i, \frac{1}{4}, z_i$). Les atomes R sont au centre de pyramides tétraogonales déformées d'atomes X, et les atomes T dans des tétraèdres irréguliers d'éléments X. Chaque type de polyèdres s'enchaîne deux à deux par les arêtes suivant l'axe b , et par les sommets selon les autres directions (figure 2.1). Dans cette structure, le sous-réseau d'atomes T est caractérisé par des chaînes en zigzag alignées le long de la direction $[010]$. Chaque atome T n'a donc que deux atomes T premiers voisins. Les atomes R forment, quant à eux, des chaînes le long de l'axe a .

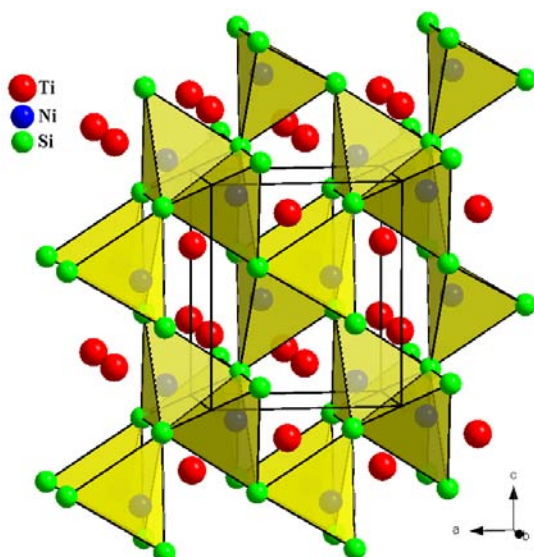


Figure 2.1 : Vue tridimensionnelle du type structural TiNiSi.

Ce type structural a la particularité de posséder un grand nombre de coordonnées ajustables. I. Ijjaali [7] a pu montrer que l'évolution des coordonnées atomiques avec la taille de l'élément R pouvait être considérée comme une adaptation de la structure à la variation des distances R-X, et que la modification de ces mêmes coordonnées en fonction du numéro du groupe du métal de transition était directement reliée à la force des interactions R-T.

2.1.2. La structure-type ZrNiAl

La structure ZrNiAl a été citée pour la première fois par P.I. Kropyakevich *et al.* [8]. De nombreux composés ternaires RTX ont depuis été identifiés dans ce type structural ($P-62m$), qui est une variante ordonnée du type Fe_2P . Les atomes R occupent les sites pyramidaux $3f(x_R, 0, 0)$, les atomes de métal de transition occupent les sites tétraédriques $3g(x_T, 0, \frac{1}{2})$ et les atomes X se répartissent sur les sites $2d(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2})$ et $1a(0, 0, 0)$.

Remarque : suivant le rapport de leurs rayons atomiques, les éléments T et X peuvent échanger leur site cristallographique, comme c'est le cas pour le composé ZrNiAl dans lequel les atomes de nickel occupent les sites 2d et 1a et les atomes d'aluminium le site 3g.

Dans cette structure, les atomes T forment des triangles équilatéraux qui sont isolés les uns des autres. Les tétraèdres TX_4 centrés sur les sommets de ces triangles partagent des arêtes et échangent des sommets avec les autres tétraèdres TX_4 pour former des chaînes infinies parallèles à la direction $[001]$ (figure 2.2). De la même façon, les pyramides RX_5 partagent soit des sommets, soit des arêtes, et forment des chaînes infinies parallèles à l'axe sénaire. L'arrangement de ces tétraèdres et de ces pyramides dans ce type structural, fait que la dimension d'un polyèdre conditionne la dimension de l'autre.

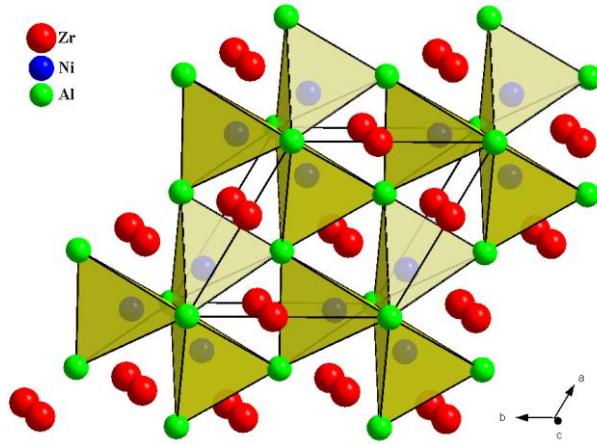


Figure 2.2 : Vue tridimensionnelle du type structural ZrNiAl.

Les sites de R et de T sont caractérisés par des distances interatomiques et des coordinations en atomes X voisins [9]. De ce fait, le type ZrNiAl est particulièrement adapté à des composés ternaires dans lesquels la taille des atomes métalliques est peu différente.

2.1.3. La structure-type CeFeSi

La structure CeFeSi a été caractérisée pour la première fois par O.I. Bodak *et al.* [10]. Le composé CeFeSi cristallise dans le système quadratique avec le groupe d'espace $P4/nmm$. Les atomes de cérium et de silicium occupent des positions $2c$ ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, z_i$) tandis que les atomes de fer occupent une position $2a$ ($\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, 0$).

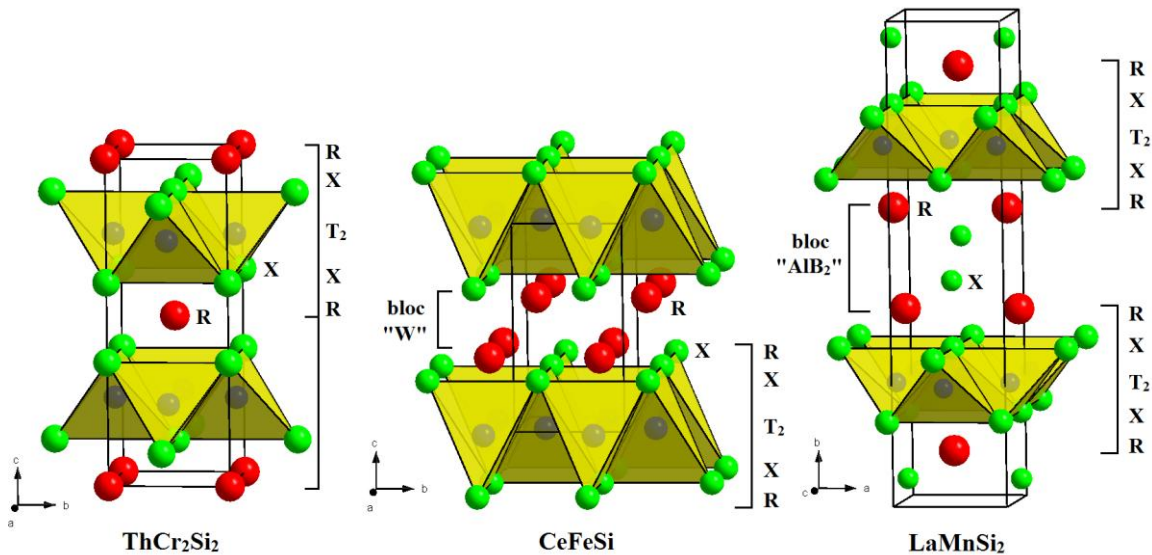


Figure 2.3 : Comparaison des structures ThCr_2Si_2 , CeFeSi et LaMnSi_2 mettant en évidence une entité structurale commune : R-X-T₂-X-R (= bloc "BaAl₄").

Ce type structural est constitué de plans carrés (001) de R, X et T₂ empilés le long de l'axe c suivant la séquence R-R-X-T₂-X-R-R. Il est important de souligner l'étroite parenté

qui existe entre le type structural CeFeSi, le type ThCr₂Si₂ (*I4/mmm*) très largement représenté parmi les composés intermétalliques ternaires de stœchiométrie RT₂X₂ [1], et le type LaMnSi₂ (*Cmcm*). Ces trois structures peuvent en effet se décrire comme des variantes d'intercroissance de blocs "BaAl₄", définis par la séquence d'empilement R-X-T-X-R (figure 2.3). Ces blocs sont connectés par une bicouche d'atome X dans le type LaMnSi₂ (bloc "AlB₂" défini par l'empilement R-X-X-R), et par des contacts R-R dans le type CeFeSi (bloc "W", en référence à la structure cristalline du tungstène).

Les polyèdres de coordination respectifs des atomes R, T et X ainsi que les principaux contacts interatomiques (d_i) sont représentés sur la figure 2.4. Les expressions analytiques des principales distances interatomiques correspondantes sont données dans le tableau 2.1.

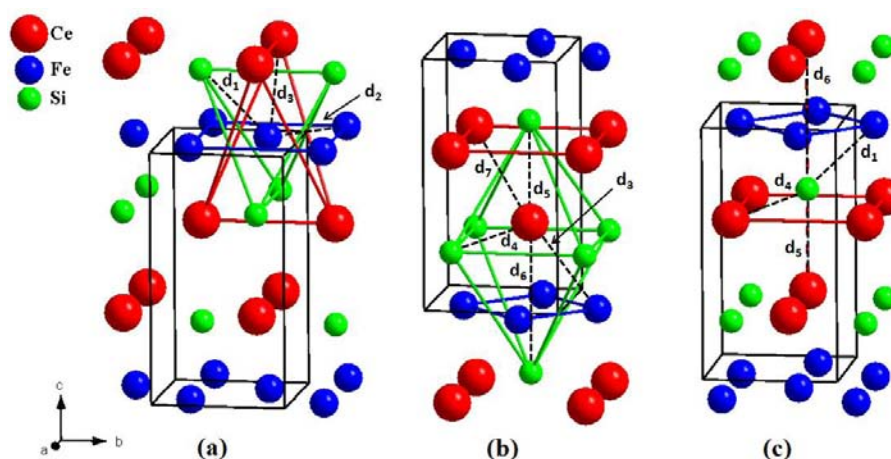


Figure 2.4 : Polyèdres de coordination dans les composés RTX isotypes de CeFeSi :
(a) du métal de transition ; (b) du métal R ; (c) de l'élément p.

Le métal de transition T est en coordination "double tétraèdre" avec quatre atomes X premiers voisins à une distance d_1 (tétraèdre TX₄) et quatre atomes R seconds voisins à une distance d_3 (tétraèdre TR₄). Quatre atomes T à une distance d_2 , formant un plan carré, complètent l'environnement à douze voisins (NC = 12) du métal T.

La sphère de coordination de R (NC = 14) est constituée de quatre atomes X, quatre atomes T et de quatre atomes R à des distances relativement courtes (respectivement d_4 , d_3 et d_7) et de deux atomes X supplémentaires situés à de plus grandes distances (d_5 et d_6).

Les atomes X (NC = 10) occupent le centre d'antiprismes à base carrée R₄T₄. L'environnement chimique de ces atomes est complété par deux atomes R à des distances d_5 et d_6 . Les atomes X forment un réseau bidimensionnel de tétraèdres TX₄ centrés par un atome de métal de transition, sans contact direct X-X ($d_{X-X} = a \gg 2r_X$).

La structure CeFeSi se caractérise par deux paramètres affinales (z_R et z_X) qui permettent d'ajuster les principaux contacts interatomiques présentant des taux de contraction négatifs ou proches de zéro.

Tableau 2.1 : Expressions analytiques des principales distances interatomiques dans la structure-type CeFeSi (*cf.* figure 2.4).

Distance	Expression analytique
$d_{T-X} (d_1)$	$(a^2/4 + z_X^2 c^2)^{1/2}$
$d_{T-T} (d_2)$	$(a^2/2)^{1/2}$
$d_{T-R} (d_3)$	$(a^2/4 + (1 - z_R)^2 c^2)^{1/2}$
$d_{R-X} (d_4)$	$(a^2/2 + (1 - z_R - z_X)^2 c^2)^{1/2}$
$d_{R-X} (d_5)$	$(z_R - z_X)c$
$d_{R-X} (d_6)$	$(1 + z_X - z_R)c$
$d_{R-R} (d_7)$	$(a^2/2 + (2z_R - 1)^2 c^2)^{1/2}$

Les contacts T-X et R-X dépendent directement de la valeur de la coordonnée z_X , tandis que la coordonnée z_R gère les contacts R-T R-X et R-R. De nombreux affinements structuraux de composés RTX (T = Mn, Fe, Co, Ru ; X = Si, Ge) ont permis de montrer que la structure-type CeFeSi utilise 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 des atomes R [11].

2.1.4. La structure-type CeScSi

La structure CeScSi a été caractérisée pour la première fois par I.R. Mokra *et al.* [12]. Ce type structural cristallise dans le système quadratique ($I4/mmm$). C'est une variante ordonnée de la structure-type La_2Sb [13] dans laquelle les atomes de cérium et de silicium occupent des sites $4e$ (0, 0, z_i) tandis que les atomes de scandium occupent une position $4c$ (0, $\frac{1}{2}$, 0).

Tout comme la structure-type CeFeSi, la structure du composé CeScSi peut se décrire par un empilement le long de la direction c de plans carrés (001) d'atomes métalliques et d'atomes X suivant la même séquence : R-R-X-T₂-X-R-R. Cependant, alors que la structure CeFeSi consiste en une intercroissance de blocs "BaAl₄" et "W", la structure CeScSi correspond à une intercroissance de blocs "CeMg₂Si₂" et "W" (figure 2.5).

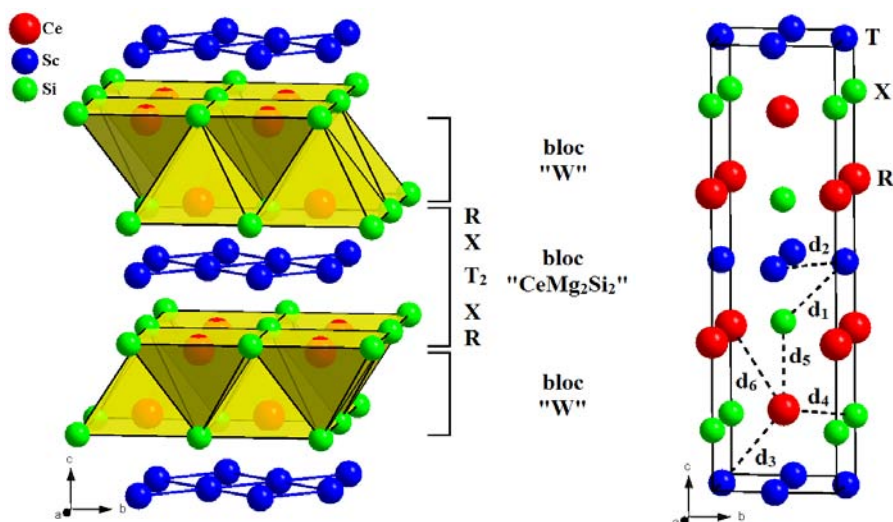


Figure 2.5 : Vue tridimensionnelle du type structural CeScSi et principales distances interatomiques.

La structure CeMg₂Si₂ dérive de la structure ThCr₂Si₂ par une simple translation $[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0]$ d'une tranche X-R-X sur deux [14]. Si l'on applique la même translation à une tranche X-R-R-X sur deux, on transforme les blocs "ThCr₂Si₂" de la structure CeFeSi (c'est-à-dire les blocs "BaAl₄") en blocs "CeMg₂Si₂" de la structure-type CeScSi (figure 2.6). Cette translation induit un doublement du paramètre de maille c , un mode de réseau I et une modification des polyèdres de coordination.

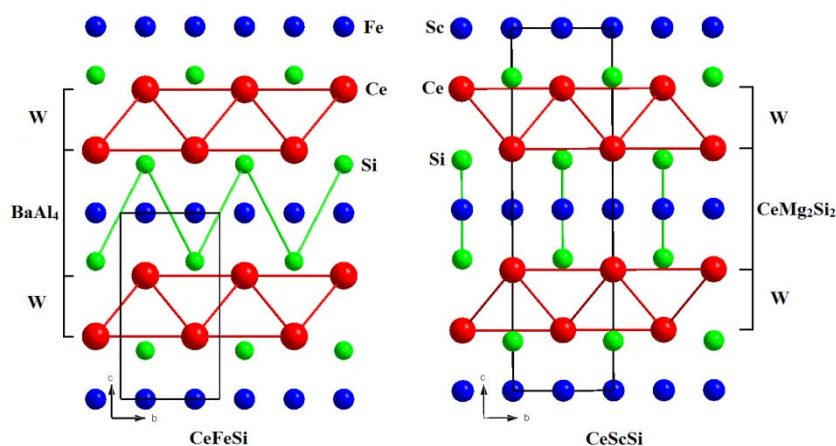


Figure 2.6 : Mise en évidence de la transition structurale du type CeFeSi vers le type CeScSi.

Les polyèdres de coordination respectifs des atomes R, T et X sont présentés sur la figure 2.7, et les principaux contacts interatomiques (d_i) sur la figure 2.5. Les expressions analytiques des principales distances interatomiques correspondantes sont données dans le tableau 2.2. La différence essentielle entre les types structuraux CeFeSi et CeScSi se situe au niveau du polyèdre de coordination du métal de transition T (NC = 12). Dans la structure

CeScSi, les atomes R et X forment des plans rectangulaires autour de l'élément T, et non plus des tétraèdres (figure 2.7(b)). Dans les deux cas, quatre atomes T formant un plan carré complètent cet environnement. Cette modification de la forme du polyèdre de coordination de T entraîne un rapprochement des atomes X et R situés de part et d'autre des plans carrés T_2 , les distances T-X (d_1) et T-R (d_3) restant par ailleurs inchangées.

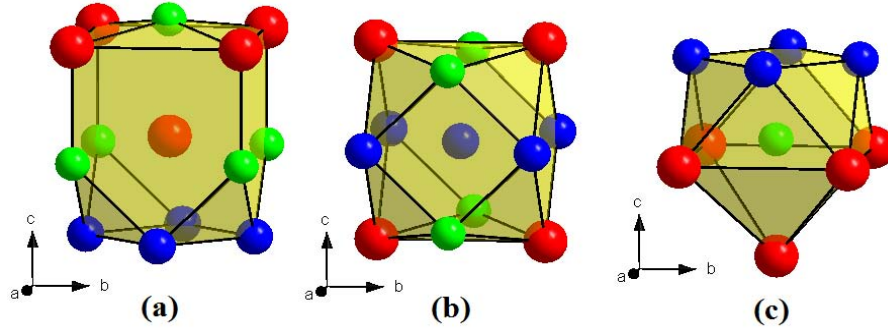


Figure 2.7 : Polyèdres de coordination dans les composés RTX isotypes de CeScSi :
(a) du métal R ; (b) du métal de transition ; (c) de l'élément p.

Tableau 2.2 : Expressions analytiques des principales distances interatomiques dans la structure-type CeScSi (*cf.* figure 2.5).

Distance	Expression analytique
$d_{T-X} (d_1)$	$(a^2/4 + z_X^2 c^2)^{1/2}$
$d_{T-T} (d_2)$	$(a^2/2)^{1/2}$
$d_{T-R} (d_3)$	$(a^2/4 + (1/2 - z_R)^2 c^2)^{1/2}$
$d_{R-X} (d_4)$	$(a^2/2 + (1/2 - z_R - z_X)^2 c^2)^{1/2}$
$d_{R-X} (d_5)$	$(z_R - z_X)c$
$d_{R-R} (d_6)$	$(a^2/2 + (2z_R - 1/2)^2 c^2)^{1/2}$

La sphère de coordination de R (NC = 13) est quasiment identique à celle décrite dans la structure CeFeSi, avec quatre atomes X, quatre atomes T et quatre atomes R à des distances relativement courtes (respectivement d_4 , d_3 et d_6). Cependant, le métal R ne voit désormais plus qu'un seul atome X selon la direction $[001]$ à la distance d_5 (figure 2.7(a)).

Les atomes X (NC = 9) occupent, comme dans la structure CeFeSi, le centre d'antiprisme à base carrée R_4T_4 . Cependant seul un atome R à une distance d_5 complète cet environnement (figure 2.7(c)).

La structure CeScSi se caractérise également par deux paramètres affinaibles (z_R et z_X) qui permettent d'ajuster les principaux contacts interatomiques.

2.2. Stabilité relative des différents types structuraux

De nombreuses séries de composés RTX (avec T et X donnés) présentent une ou plusieurs transitions structurales [1] qui sont reliées à la taille de l'élément R. Par exemple dans la série RMnGe, les trois types structuraux rencontrés successivement lorsque la taille de l'élément R diminue sont le type CeFeSi (du lanthane au samarium) [15], puis le type TiNiSi (du néodyme à l'ytterbium) [16-18] et enfin le type ZrNiAl (du thulium au lutétium et le scandium) [18,19]. La stabilité des composés NdMnGe, SmMnGe et TmMnGe dans deux types structuraux (la transition structurale du composé YbMnGe provenant d'un changement de valence) permet de définir des tailles critiques pour l'élément R (r_c) qui gèrent la stabilité relative des trois structures [20].

La série RMnSi présente une évolution structurale similaire. Le type CeFeSi est rencontré pour les composés avec R = La-Nd, Sm, Gd, Tb [9], le type TiNiSi avec R = Tb-Er, Yb, Lu [17,18] et le type ZrNiAl pour le composé ScMnSi [19]. Ainsi, dans les composés ternaires RTX impliquant des éléments R de différentes tailles, les contacts R-X, R-T et R-R sont variables, tandis que les distances T-X, T-T et X-X restent constantes autant que possible. Dans la plupart des cas, de telles conditions ne peuvent pas être remplies. Deux possibilités d'ajustement des contacts interatomiques peuvent alors intervenir.

La première possibilité correspond à une faible variation des coordonnées atomiques et des paramètres de maille qui permet de préserver les principaux contacts interatomiques. Ces ajustements ne sont généralement possibles que pour de petites modifications de la taille de l'élément R.

La seconde possibilité correspond à une transformation structurale qui conduit généralement à des changements significatifs des polyèdres de coordination des atomes R et T. Les types structuraux CeFeSi, TiNiSi et ZrNiAl sont, de ce point de vue, particulièrement intéressants puisqu'ils ne diffèrent principalement que par l'arrangement tridimensionnel des polyèdres de coordination RX_5 et TX_4 (figure 2.8). En effet, dans le type CeFeSi, des tranches infinies de polyèdres RX_5 sont séparées par des tranches infinies de tétraèdres TX_4 . Le type TiNiSi est, quant à lui, constitué de colonnes infinies résultant de l'association de deux polyèdres RX_5 et de deux tétraèdres TX_4 . Enfin, le type ZrNiAl est formé de colonnes infinies de polyèdres RX_5 et TX_4 .

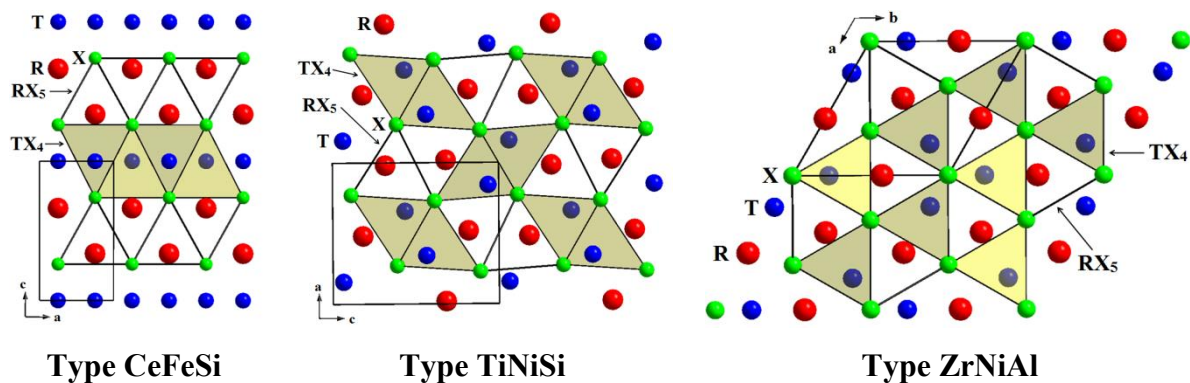


Figure 2.8 : Arrangement des tétraèdres TX_4 et des pyramides RX_5 dans les types structuraux CeFeSi, TiNiSi et ZrNiAl.

Ainsi, le type CeFeSi est capable de s'adapter à des éléments R de différentes tailles en modifiant l'épaisseur des "tranches" RX_5 . De même, le type TiNiSi peut généralement bien s'adapter en déformant les sections des canaux (R) et (T). Par contre, dans le type ZrNiAl, les volumes des colonnes RX_5 et TX_4 sont fortement corrélés, et limitent beaucoup plus l'adaptation de ce type structural à des éléments R de tailles variées. La structure ZrNiAl reste donc réservée à des systèmes RTX présentant de faibles différences de tailles entre les constituants R et T [20].

En ce qui concerne les polyèdres de coordination des atomes R, ceux-ci ne varient pas beaucoup entre le type TiNiSi et le type ZrNiAl. Par contre, la coordination des atomes R est de $(6R + 6T)$ dans le type TiNiSi et de $(8R + 4T)$ dans le type CeFeSi. Ce dernier se caractérise donc par une plus grande ségrégation entre les espèces R et T. Le changement structural du type CeFeSi au type TiNiSi, observé dans les composés base manganèse et base cobalt, pourrait donc provenir de différences d'affinité entre les éléments R et T [7].

Tout comme la structure CeFeSi, la structure-type CeScSi implique une grande ségrégation entre les espèces R et T et peut parfaitement s'adapter à des éléments R de différentes tailles. La principale différence entre ces deux types structuraux repose sur la géométrie des coordinations en X et en R du métal T qui passe de tétraédrique (dans le type CeFeSi) à rectangulaire (dans le type CeScSi). On peut supposer que ce sont essentiellement les liaisons T-X, notamment par leur caractère directionnel, qui déterminent le choix de l'une ou l'autre structure. On peut également remarquer que la structure CeScSi autorise le rapprochement des atomes R et X situés de part et d'autre des plans carrés (001) de métal de transition. Ceci suggère la création de faibles liaisons R-R et X-X qui augmenteraient la stabilité de ce type structural.

La stabilité structurale d'un composé dépend de critères géométriques mais également de critères électroniques. En effet, la taille des éléments impose la taille des sites cristallographiques et privilégie donc certains arrangements structuraux, mais la stabilité d'une structure cristalline repose avant tout sur l'existence de liaisons chimiques entre les atomes. La nature et les forces relatives de ces liaisons doivent être considérées si l'on veut discuter, en toute rigueur, de la stabilité d'un type structural par rapport à un autre.

2.3. Les composés isotypes de CeScSi

La majorité des composés ternaires équiatomiques RTX étudiés durant cette thèse étant isotypes de CeScSi, les domaines d'existence et la répartition des composés cristallisant dans cette structure-type sont présentés dans cette partie.

Actuellement 53 composés intermétalliques ternaires équiatomiques RTX (avec R = Sc, Y, La-Tm ; T = alcalino-terreux ou métal de transition ; X = élément du bloc p) sont connus pour cristalliser dans la structure-type CeScSi. Ces composés se répartissent en six séries : RScSi, RScGe, RTiGe, RZrSb, RMgSn et RMgPb. L'existence et la distribution des structures adoptées par ces séries de composés intermétalliques sont présentées sur la figure 2.9. On peut également noter l'existence des composés ZrVGe et HfVGe publiés comme isotypes de CeScSi [21,22] et d'un grand nombre de composés pseudo-ternaires dont la plupart dérivent de la série RTiGe.

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Y	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Sc
RTiGe	✕	✕/●	✕	✕	✕/●		✕/●	✕/●	✕/●	✕	✕	✕	✕		✕	
RZrSb							●	●	●	●	●	●	●		●	
RScSi	●	●	●	●	●		●/★		★	★	★	★	★			
RScGe	●	●	●	●	●		●/★		●/★	★	★	★	★			
RMgSn	✕	✕	✕	●	●	✕	●	●	●	●	●	●	●	✕/□	●	
RMgPb	●	●	●	●	●	✕	●	●	●	●	●	●	●	✕/□	●	●

✕ CeFeSi ; ● CeScSi ; ★ Ti₅Ga₄ ; ✕ TiNiSi ; □ ZrNiAl

Figure 2.9 : Existence et distribution des différents types structuraux dans les séries RTX comprenant des composés isotypes de CeScSi.

La répartition des éléments chimiques rencontrés dans les composés isotypes de CeScSi est présentée sur la figure 2.10. On remarque tout d'abord que la structure CeScSi ne concerne que des métaux T pauvres en électrons de valence, tandis qu'elle peut être stable, aussi bien avec les terres rares les plus grosses (RZrSb), qu'avec les plus petites (RScSi et RScGe). Ce type structural se rencontre même sur quasiment toute la série des terres rares pour les composés RMgSn et RMgPb (figure 2.9).

Les composés au titane cristallisent dans la structure-type CeFeSi et présentent, pour certains (R = Y, Sm, Gd, Tb), une autre forme structurale dite "haute température" de type CeScSi. Étonnamment, dans le composé CeTiGe, la structure CeScSi correspond à la forme "basse température" [23]. Cette anomalie peut être la conséquence d'une pollution de l'échantillon par du tantale lors de la synthèse. En effet, il a été montré que les composés RTiGe peuvent facilement être stabilisés dans la structure-type CeScSi par diverses substitutions chimiques [24-31] ou par l'insertion de carbone [20] ou d'hydrogène [24] conduisant à des composés pseudo-ternaires. Les composés RScSi et RScGe associant une terre rare de petite taille, cristallisent dans la structure Ti_5Ga_4 (figure 2.9), tandis que la structure TiNiSi est stable pour les composés RMgSn avec les terres rares les plus grosses (La-Pr, Eu(+II) et Yb(+II)). On peut également noter l'existence des composés CaMgX et SrMgX (avec X = Si, Ge, Sn, Pb) qui cristallisent dans la structure TiNiSi [1]. Enfin, la structure ZrNiAl n'est observée que pour les composés YbMgSn et YbMgPb.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

Figure 2.10 : Répartition des éléments chimiques R (en rouge), T (en bleu) et X (en vert) rencontrés dans les composés de structure-type CeScSi.

2.4. Bilan

La stabilité des types structuraux CeFeSi, TiNiSi et ZrNiAl semble dépendre principalement de critères géométriques. En effet, ces trois types structuraux présentent les mêmes polyèdres de coordinations RX_5 et TX_4 , mais avec un arrangement tridimensionnel différent. Ceci permet au type CeFeSi de s'adapter à des éléments R et T de tailles très différentes en modifiant l'épaisseur des "tranches" RX_5 et TX_4 . Le type TiNiSi est favorisé lorsque la différence de taille entre les métaux R et T diminue (déformation des sections des canaux (R) et (T)). Le type ZrNiAl reste, quant à lui, privilégié pour des systèmes RTX présentant de faibles différences de taille entre les constituants R et T (forte corrélation entre les colonnes RX_5 et TX_4). Cependant, il semble que ces critères géométriques seuls deviennent insuffisants pour expliquer la stabilité du type CeFeSi, sur toute la série des lanthanides, dans les composés RTiGe [20].

La stabilité de la structure CeScSi semble quant à elle dépendre principalement de la nature du métal T. En effet, il semblerait que la structure-type CeScSi soit d'autant plus stable que le métal de transition possède un rayon métallique important et surtout une valence faible (figure 2.10). Avec le vanadium ($4s^2 3d^3$) seulement deux composés ternaires (ZrVGe et HfVGe) ont été trouvés comme isotypes de CeScSi. De plus ces composés ne font pas intervenir d'élément du bloc *f*. Avec le titane ($4s^2 3d^2$) certains composés RTiGe cristallisent dans la structure CeScSi et présentent également une seconde forme isotype de CeFeSi, généralement plus stable (à l'exception du composé GdTiGe). Avec le zirconium ($5s^2 4d^2$) les composés RZrSb isotypes de CeScSi sont stables avec les terres rares les plus petites et ne présentent aucune transition structurale. Cette plus grande stabilité peut être due au rayon métallique du zirconium environ 10% plus important que celui du titane. Les composés avec le scandium ($4s^2 3d^1$), associé avec le silicium ou le germanium, sont quant à eux stables dans la structure CeScSi uniquement avec les terres rares les plus grosses. Enfin, les composés au magnésium ($3s^2$) RMgSn et RMgPb cristallisent dans la structure CeScSi avec toute la série des lanthanides trivalents à l'exception des composés RMgSn (R = La-Pr) isotypes de TiNiSi (figure 2.9).

2.5. Références bibliographiques

- [1] P. Villars, K. Cenzual, *Pearson's Crystal Data: Crystal Structure for Inorganic Compounds*, Release 2010/11.
- [2] E. Hovestreydt, N. Engel, K. Klepp, B. Chabot, E. Parthé, J. Less-Common Met. 85 (1982) 247.
- [3] M.L. Fornasini, F. Merlo, J. Alloys Compd. 219 (1995) 63.
- [4] M.D. Bojin, R. Hoffmann, Helv. Chim. Acta 86 (2003) 1653.
- [5] U.C. Rodewald, B. Chevalier, R. Pöttgen, J. Solid State Chem. 180 (2007) 1720.
- [6] C.B. Shoemaker, D.P. Shoemaker, Acta Cryst. 18 (1965) 900.
- [7] I. Ijjaali, Doctorat de l'Université Henri Poincaré - Nancy I (1999).
- [8] P.I. Kripyakevich, V.Ya. Markiv, Ya. Melnyk, Akademiinauk Ukrainskoi Rsr, seruya A 8 (1967) 750.
- [9] R. Welter, Doctorat de l'Université Henri Poincaré - Nancy I (1994).
- [10] O.I. Bodak, E.I. Gladishevskii, P.I. Kripyakevitch, J. Struct. Chem. 11 (1970) 283.
- [11] R. Welter, I. Ijjaali, G. Venturini, B. Malaman, J. Alloys Compd. 265 (1998) 196.
- [12] I.R. Mokra, O.I. Bodak, Dokl. Akad. Nauk Ukr. SSR. Ser. A 4 (1979) 312.
- [13] W.N. Stassen, M. Sato, L.D. Calvert, Acta Cryst. B 26 (1970) 1534.
- [14] E. Parthé, B. Chabot, dans *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths (vol.6)*, édité par K.A. Gschneidner Jr., L. Eyring (North-Holland, Amsterdam, 1984).
- [15] R. Welter, G. Venturini, E. Ressouche, B. Malaman, J. Alloys Compd. 228 (1995) 59.
- [16] G. Venturini, B. Malaman, E. Ressouche, J. Alloys Compd. 243 (1996) 98.
- [17] R. Welter, G. Venturini, I. Ijjaali, B. Malaman, J. Magn. Mater. 205 (1999) 221.
- [18] M.L. Fornasini, F. Merlo, A. Palenzona, M. Pani, J. Alloys Compd. 335 (2002) 120.
- [19] B.Ya. Kotur, O.I. Bodak, B. Ya. Kotur, Dopov. Akad. Nauk. Ukr. RSR. Ser. A 8 (1980) 80.
- [20] V. Klosek, Doctorat de l'Université Henri Poincaré - Nancy I (2002).
- [21] A.V. Morozkin, J. Alloys Compd. 289 (1999) L10.
- [22] M.C.J. Marker, H.S. Effenberger, K.W. Richter, Solid State Sci. 11 (2009) 1475.
- [23] B. Chevalier, W. Hermes, E. Gaudin, R. Pöttgen, J. Phys.: Condens. Matter 22 (2010) 146003.
- [24] I.A. Tskhadadze, V.V. Chernyshev, A.N. Streletskii, V.K. Portnoy, A.V. Leonov, I.A. Sviridov, I.V. Telegina, V.N. Verbetskii, Yu.D. Seropegin, A.V. Morozkin, Mater. Res. Bull. 34 (1999) 1773.

- [25] A.V. Morozkin, I.A. Sviridov, J. Alloys Compd. 296 (2000) L6.
- [26] A.V. Morozkin, L.M. Viting, I.A. Sviridov, I.A. Tskhadadze, J. Alloys Compd. 297 (2000) 168.
- [27] R. Welter, A.V. Morozkin, V. Klosek, A. Vernière, B. Malaman, J. Alloys Compd. 307 (2000) 207.
- [28] A.V. Morozkin, A.I. Kurbakov, V. Klosek, R. Welter, J. Alloys Compd. 315 (2001) 100.
- [29] B. Tyszka, J. Szade, J. Alloys Compd. 354 (2003) 64.
- [30] A.V. Morozkin, R. Nirmala, K. Halich, S.K. Malik, R. Welter, J. Alloys Compd. 392 (2005) 1.
- [31] T.I. Ivanova, M.V. Gavrilko, S.A. Nikitin, I.A. Ovchenkova, A.V. Morozkin, D. Badurski, K.P. Skokov, J. Magn. Magn. Mater. 300 (2006) 489.

Tableau 3.1 : Paramètres de maille des composés RMgSn et RMgPb.

Composé	Structure type	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	c/a
CeMgSn	TiNiSi	7,731(1)	4,649(1)	9,083(1)	326,4(1)	-
PrMgSn	TiNiSi	7,690(1)	4,617(1)	9,064(1)	321,3(1)	-
PrMgSn	CeScSi	4,492(1)	-	16,213(1)	327,2(1)	3,61
NdMgSn	CeScSi	4,472(1)	-	16,146(1)	322,9(1)	3,61
SmMgSn	CeScSi	4,434(1)	-	16,036(1)	315,2(1)	3,62
GdMgSn	CeScSi	4,406(1)	-	15,934(1)	309,3(1)	3,62
TbMgSn	CeScSi	4,385(1)	-	15,866(1)	305,1(1)	3,62
DyMgSn	CeScSi	4,370(1)	-	15,826(1)	302,2(1)	3,62
HoMgSn	CeScSi	4,358(1)	-	15,784(1)	299,8(1)	3,62
ErMgSn	CeScSi	4,344(1)	-	15,740(1)	296,9(1)	3,62
TmMgSn	CeScSi	4,332(1)	-	15,718(1)	294,9(1)	3,63
YbMgSn	ZrNiAl	7,645(1)	-	4,696(1)	237,7(1)	-
CeMgPb	CeScSi	4,557(1)	-	16,405(1)	340,6(1)	3,60
PrMgPb	CeScSi	4,532(1)	-	16,328(1)	335,3(1)	3,60
NdMgPb	CeScSi	4,510(1)	-	16,259(1)	330,8(1)	3,61
SmMgPb	CeScSi	4,471(1)	-	16,156(1)	322,9(1)	3,61
GdMgPb	CeScSi	4,444(1)	-	16,045(1)	316,9(1)	3,61
TbMgPb	CeScSi	4,423(1)	-	15,987(1)	312,8(1)	3,61
DyMgPb	CeScSi	4,407(1)	-	15,947(1)	309,7(1)	3,62
HoMgPb	CeScSi	4,395(1)	-	15,904(1)	307,2(1)	3,62
ErMgPb	CeScSi	4,382(1)	-	15,869(1)	304,7(1)	3,62
TmMgPb	CeScSi	4,369(1)	-	15,843(1)	302,4(1)	3,63

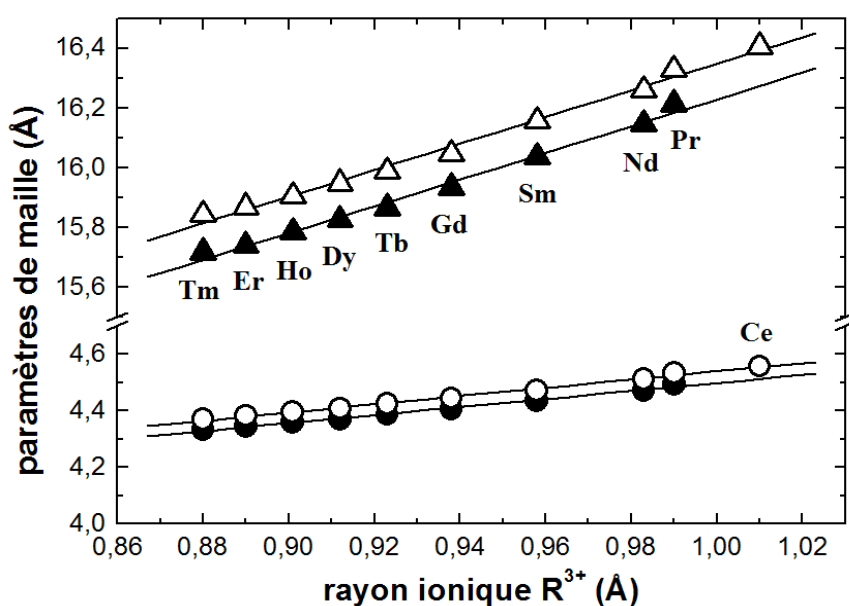


Figure 3.1 : Evolution des paramètres de maille des composés RMgSn (symboles pleins) et RMgPb (symboles ouverts) isotypes de CeScSi en fonction du rayon ionique de la terre rare.

Chapitre 3

Etude structurale et magnétique des composés ternaires équiatomiques RMgSn (R = Ce-Nd, Sm, Gd-Yb) et RMgPb (R = Ce-Nd, Sm, Gd-Tm)

3.1. Introduction

Tous les composés ternaires de structure CeScSi ont un comportement ferromagnétique, à l'exception des composés PrScSi, PrScGe et ErZrSb [1-3]. Le comportement magnétique des composés CeScSi et CeScGe reste ambigu et semble fortement dépendant des conditions de synthèse, tandis que celui du composé TmZrSb n'a pas été vérifié par diffraction des neutrons. L'existence du type structural CeScSi à la fois pour les terres rares légères et pour les terres rares lourdes au sein d'une même série de composés n'a été que très récemment mise en évidence avec la découverte des composés RMgSn [4] et RMgPb [5]. De ce fait, ces deux séries de composés semblent particulièrement intéressantes pour l'étude et la compréhension des interactions magnétiques mises en jeu dans cette structure-type. Etant donné que dans ces composés, seul le métal R peut s'ordonner magnétiquement, les propriétés magnétiques dépendent uniquement des couplages R-R dans les blocs "W" et "CeMg₂Si₂" (*cf.* chapitre 2).

3.2. Synthèse des échantillons

Tous les échantillons ont été élaborés en creuset scellé de molybdène pour pallier la volatilisation du magnésium. Les différents éléments ont été pesés en quantité stoechiométrique en boîte à gant avant d'être introduit dans les creusets en molybdène. Les échantillons ont été fondus au four à induction haute fréquence avant de subir un recuit d'homogénéisation d'une semaine à 800°C (700°C pour la forme basse température du composé PrMgSn) en four tubulaire. Aucune réaction des échantillons avec les creusets n'a

été observée. En revanche, ces composés ne présentent pas une grande stabilité chimique puisqu'il a été clairement observé une détérioration de ceux-ci lors d'un séjour de quelques jours à l'air. Ces échantillons ont donc été systématiquement stockés sous vide ou sous atmosphère inerte d'argon ou d'hélium.

3.3. Caractérisation structurale

3.3.1. Etude par diffraction sur poudre

Onze échantillons RMgSn (avec R = Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb) et dix échantillons RMgPb (avec R = Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm) ont été élaborés et caractérisés par diffraction des rayons X sur poudre. L'affinement des clichés de diffraction montrent que ces composés cristallisent dans la structure type CeScSi de groupe d'espace $I4/mmm$ à l'exception des composés CeMgSn, PrMgSn (forme *H.T.*) et YbMgSn. Les diffractogrammes des composés CeMgSn et PrMgSn (*H.T.*) s'indexent parfaitement avec le groupe d'espace $Pnma$ confirmant l'isotypie avec TiNiSi, tandis que celui du composé YbMgSn s'indexe avec le groupe d'espace $P-62m$ confirmant la structure type ZrNiAl. Un recuit à 700°C du composé PrMgSn a également permis de stabiliser une nouvelle forme (basse température) de structure-type CeScSi ($I4/mmm$) augmentant, dans cette série, le nombre de composés isotypes de CeScSi. Les différentes tentatives d'élaboration du composé PrMgSn dans la structure-type TiNiSi (forme haute température) ont systématiquement conduit à un mélange des deux types structuraux, quelles que soient la température de recuit et la vitesse de refroidissement appliquées. A l'exception de cet échantillon, les composés RMgSn et RMgPb ont été obtenus purs.

Les paramètres de maille des composés RMgSn et RMgPb sont rassemblés dans le tableau 3.1 et leur évolution par rapport au rayon ionique R^{3+} est présentée sur la figure 3.1. Ces résultats mettent en évidence une évolution régulière des paramètres de maille avec la taille du rayon ionique R^{3+} , en accord avec les données publiées par P. Manfrinetti *et al.* [4] et A. Provino *et al.* [5].

A partir de nos résultats cristallographiques et de ceux des références [4,5], on remarque que la structure CeScSi est stable pour la plupart des composés RMgSn et RMgPb associant un métal trivalent (figure 3.2). En effet, seuls les composés RMgSn avec les terres rares les plus grosses (La, Ce, Pr) cristallisent dans la structure type TiNiSi. De plus, les composés isotypes de CeScSi présentent un rapport c/a (tableau 3.1) quasiment constant

($\sim 3,61$), indiquant que cette structure-type s'adapte dans les trois directions de l'espace, à l'évolution du rayon métallique de la terre rare.

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Y	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Sc
RMgSn	☒	☒	☒/●	●	●	☒	●	●	●	●	●	●	●	☒/□	●	
RMgPb	●	●	●	●	●	☒	●	●	●	●	●	●	●	☒/□	●	●

☒ TiNiSi ; ● CeScSi ; □ ZrNiAl

Figure 3.2 : Existence et distribution des types structuraux dans les séries RMgSn et RMgPb.

L'intercroissance des blocs "W" et "CeMg₂Si₂" et les polyèdres de coordination, caractéristiques de la structure CeScSi, sont rappelés en figure 3.3. L'évolution de la dilatation relative des principales distances interatomiques d_1 à d_6 (*cf.* chapitre 2) dans les composés RMgSn et RMgPb isotypes de CeScSi est présentée sur la figure 3.4. Ces dilatations sont calculées à partir des affinements réalisés sur les diffractogrammes enregistrés à température ambiante et des rayons métalliques évalués par G. Venturini [6]. Ces rayons métalliques correspondent à un ajustement de ceux évalués par E. Teatum *et al.* [7] pour les composés intermétalliques ternaires $M_xM'_yX_z$ dans lesquels $X = \text{Si, Ge, Sn ou Pb}$.

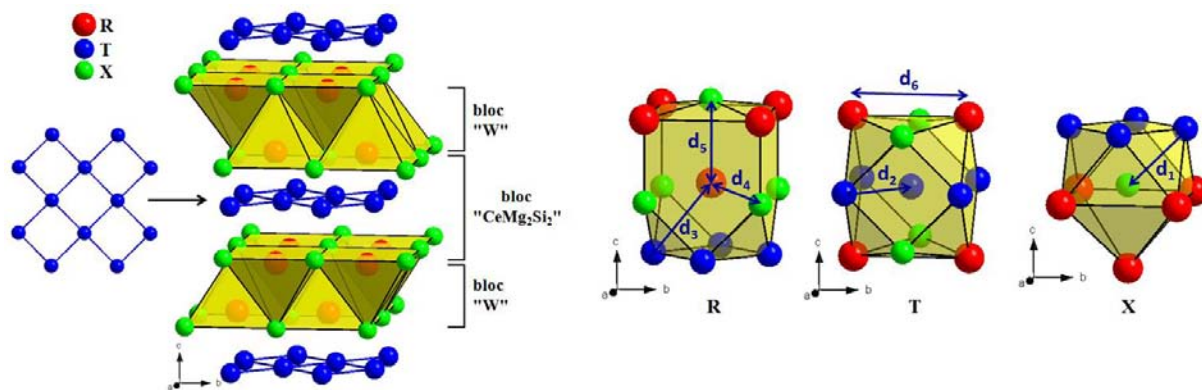


Figure 3.3 : Vue tridimensionnelle et polyèdres de coordination de la structure CeScSi.

Sur la figure 3.4, on observe que les dilatations relatives des distances Mg-Mg (d_2) sont légèrement négatives et évoluent linéairement avec la taille de l'élément R. Elles sont légèrement inférieures pour les composés à l'étain comparées à celles des composés au plomb, indiquant que les plans carrés de magnésium s'adaptent à la taille de l'élément X. Les distances R-Mg (d_3) sont proches de la somme des rayons métalliques et leurs dilatations relatives sont similaires pour les composés à l'étain et au plomb. Les distances R-X (d_4 et d_5) et Mg-X (d_1) sont quant à elles particulièrement courtes indiquant des liaisons fortes entre ces

atomes en accord avec la description cristallographique de cette structure, basée sur les polyèdres de coordinations RX_5 (bloc "W") et TX_4 (bloc " $CeMg_2Si_2$ "). Les dilatations relatives de ces distances sont plus importantes pour les composés au plomb que pour ceux à l'étain. Ce résultat semble indiquer de manière surprenante des interactions métal-covalentes plus fortes dans les composés $RMgPb$ que dans les $RMgSn$. Enfin, les dilatations relatives des distances R-R (d_6) sont fortement positives indiquant l'absence de liaison entre les atomes de terre rare, malgré le rapprochement de ces atomes dans la structure $CeScSi$ en comparaison de la structure $CeFeSi$. Ces dilatations sont constantes tout au long de la série des terres rares et plus importantes avec le plomb qu'avec l'étain.

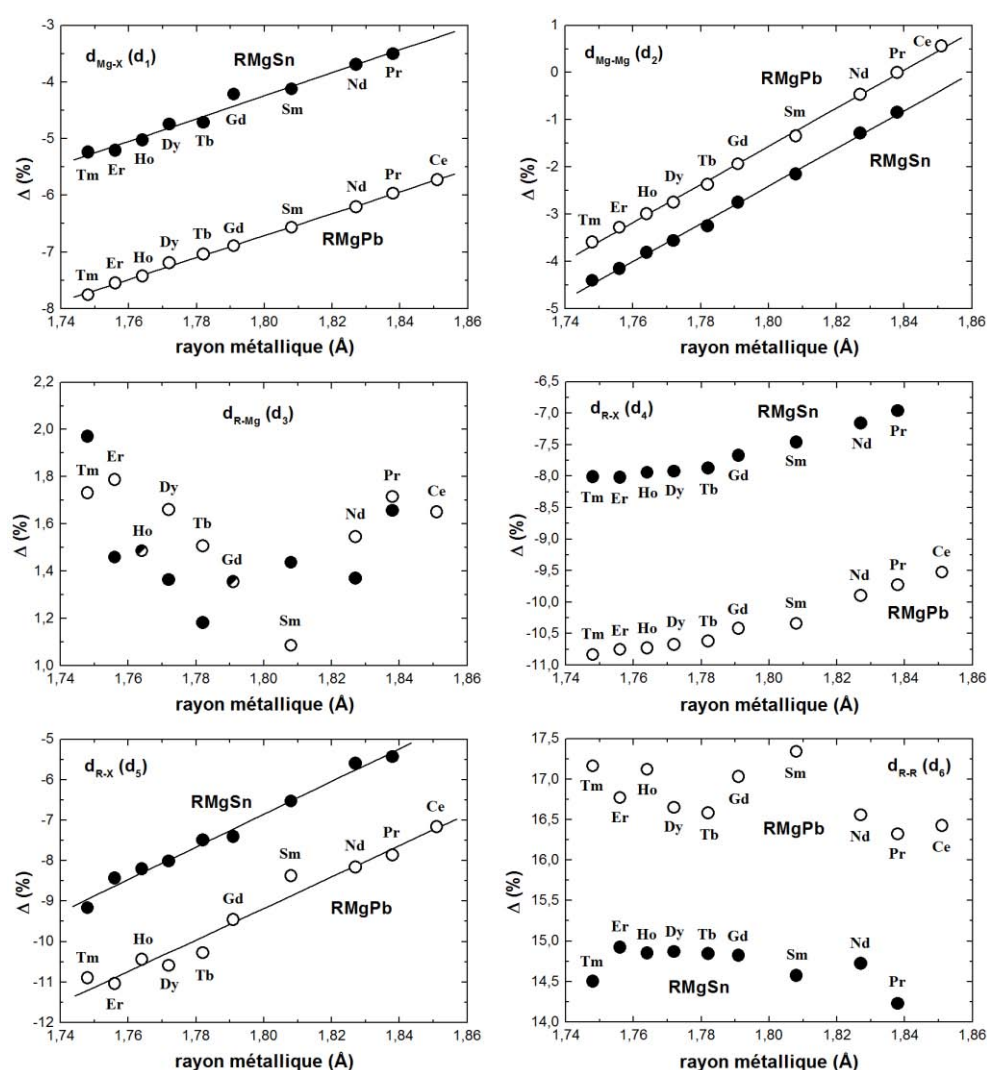


Figure 3.4 : Evolution de la dilatation relative des principales distances interatomiques dans les composés $RMgSn$ (●) et $RMgPb$ (○) isotypes de $CeScSi$ en fonction des rayons métalliques [6]. (Remarque : les droites ne sont qu'un guide visuel.)

En ce qui concerne les composés CeMgSn et PrMgSn de structure-type TiNiSi, on peut noter la présence de liaisons fortes entre les atomes Mg et Sn et entre les atomes R et Sn, indiquant que la stabilité de cette structure dépend principalement des polyèdres TX_4 et RX_5 . Les dilatations relatives des distances interatomiques entre les atomes R et Mg sont légèrement positives indiquant la formation de liaisons faibles entre ces atomes. Contrairement aux composés de structure CeScSi, ceux de structure TiNiSi ne présentent pas de liaison entre les atomes de magnésium.

Selon les résultats de P. Manfrinetti *et al.* [4] et A. Provino *et al.* [5], les composés EuMgSn et EuMgPb sont isotypes de TiNiSi, tandis que les composés YbMgSn et YbMgPb présentent une forme haute température (de structure TiNiSi) et une forme basse température (de structure ZrNiAl). Ces composés présentent une évolution des paramètres de maille similaire à celle déjà rencontrée avec les composés RMgX à métal divalent (R = Ca, Sr ; X = Si, Ge, Sn, Pb) de structure TiNiSi [8], suggérant un état divalent de l'euporium et de l'ytterbium. Afin de confirmer cet état divalent et un comportement paramagnétique associé, le composé YbMgSn (structure-type ZrNiAl) a été élaboré et caractérisé magnétiquement.

3.3.2. Calculs de structures électroniques

Dans des études précédentes, une étroite parenté cristallochimique a été démontrée entre les types structuraux CeFeSi et CeScSi [9-14]. Des calculs de structure électronique avaient permis de montrer que la stabilité de ces structures-types était comparable dans la série RTiGe [13]. Dans la série de composé RMgSn, aucune transition CeFeSi-CeScSi n'est observée mais en revanche, le composé PrMgSn présente deux formes structurales : CeScSi (*B.T.*) et TiNiSi (*H.T.*).

Dans l'objectif de mieux comprendre la transition structurale du composé PrMgSn, des calculs de structure électronique ont été entrepris par la méthode KKR (Annexe B). Ces calculs ont été réalisés pour des composés à l'yttrium et au lanthane car l'approximation locale de la densité (LDA) utilisée ne permet pas de prendre correctement en compte les fortes corrélations existant entre les électrons $4f$ des éléments de la série des lanthanides. Des calculs de structure électronique ont également été réalisés pour le composé hypothétique YMgSn dans la structure CeFeSi, afin d'expliquer l'absence de ce type structural dans la série RMgSn.

3.3.2.1. Structures *TiNiSi* et *CeScSi*

On remarque que les courbes de densités d'états électroniques (DOS) calculées pour les composés YMgSn et LaMgSn dans les structures TiNiSi et CeScSi présentent des similitudes (figures 3.5 et 3.6). En effet, ces systèmes sont caractérisés par une bande de valence séparée en deux parties par un gap d'énergie relativement important ($\sim 0,15$ Ry pour YMgSn et $\sim 0,2$ Ry pour LaMgSn).

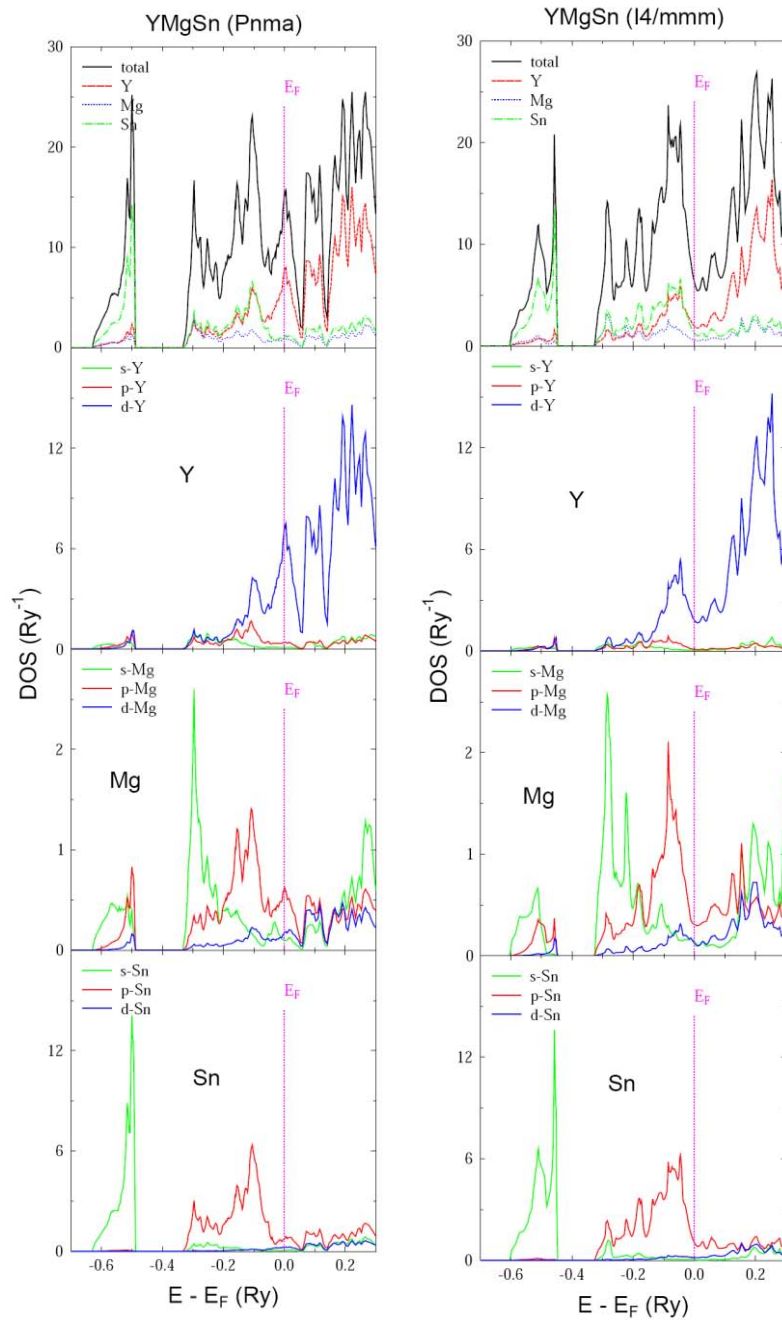


Figure 3.5 : Courbes de densité d'états du composé YMgSn dans la structure hypothétique TiNiSi (à gauche) et réelle CeScSi (à droite).

Les pics de densités d'états de la partie la plus basse en énergie correspondent aux états s de l'étain. Ils sont intenses et relativement étroits ($\Delta E < 0,1 \text{ Ry}$), indiquant que ces états électroniques sont fortement localisés (faible recouvrement), en accord avec des distances Sn-Sn relativement importantes ($> 4 \text{ \AA}$). On remarque également que ces états sont nettement plus rapprochés énergétiquement dans la structure TiNiSi que dans la structure CeScSi. Ceci peut s'expliquer par des volumes de maille plus faibles avec la structure TiNiSi qu'avec la structure CeScSi, réduisant ainsi la largeur de bande. La partie des états de valence la plus haute en énergie est, quant à elle, caractérisée par une série de pics de densité d'états dominés par les états p de l'étain, s et p du magnésium et d de l'yttrium ou du lanthane en dessous du niveau de Fermi, tandis qu'au dessus, les états de conduction sont caractérisés par les états d de l'yttrium ou d et f du lanthane. La continuité des bandes de valence et de conduction (différenciées par le niveau de Fermi) indique que ces composés sont métalliques.

La densité d'états au niveau de Fermi et surtout l'énergie totale du système sont des facteurs importants pour juger de la stabilité d'un système. Cette stabilité reste cependant relative car elle dépend de la stabilité des autres systèmes cristallins potentiels.

Sur la figure 3.5 on remarque que le niveau de Fermi du composé YMgSn dans la structure TiNiSi se situe au sommet d'un pic de densité d'états relativement intense ($n(E) \sim 15 \text{ Ry}^{-1}$). Cette position particulière du niveau de Fermi suggère une certaine instabilité du système. Ce pic correspond majoritairement aux états d de l'yttrium, indiquant un état faiblement liant de ces états électroniques. Au contraire, pour le composé YMgSn dans la structure CeScSi, le niveau de Fermi se situe dans une "vallée" de densité d'états, suggérant un état généralement stable. On observe également une importante hybridation des états p de l'étain et du magnésium et d de l'yttrium. Le calcul de l'énergie totale du système confirme ces observations dans la mesure où le composé YMgSn est plus stable énergétiquement dans la structure CeScSi ($E_{tot} = -38194,933 \text{ Ry}$) que dans la structure TiNiSi ($E_{tot} = -38194,874 \text{ Ry}$).

Les courbes DOS calculées pour les composés au lanthane (figure 3.6) présentent les mêmes caractéristiques. Cependant pour le composé de structure CeScSi, les pics de densité d'états présents juste en dessous du niveau de Fermi ($-0,1 < E < E_F$) sont très intenses, tandis que ceux présents à plus basse énergie ($-0,28 < E < -0,1 \text{ Ry}$ environ) ont une intensité nettement plus faible. Ceci peut engendrer une diminution de la stabilité de la structure CeScSi. Le calcul de l'énergie totale du système montre en effet que le composé LaMgSn est nettement plus stable énergétiquement dans la structure TiNiSi ($E_{tot} = -59457,945 \text{ Ry}$) que

dans la structure CeScSi ($E_{tot} = -59457,698 \text{ Ry}$), confirmant les hypothèses déduites des courbes DOS.

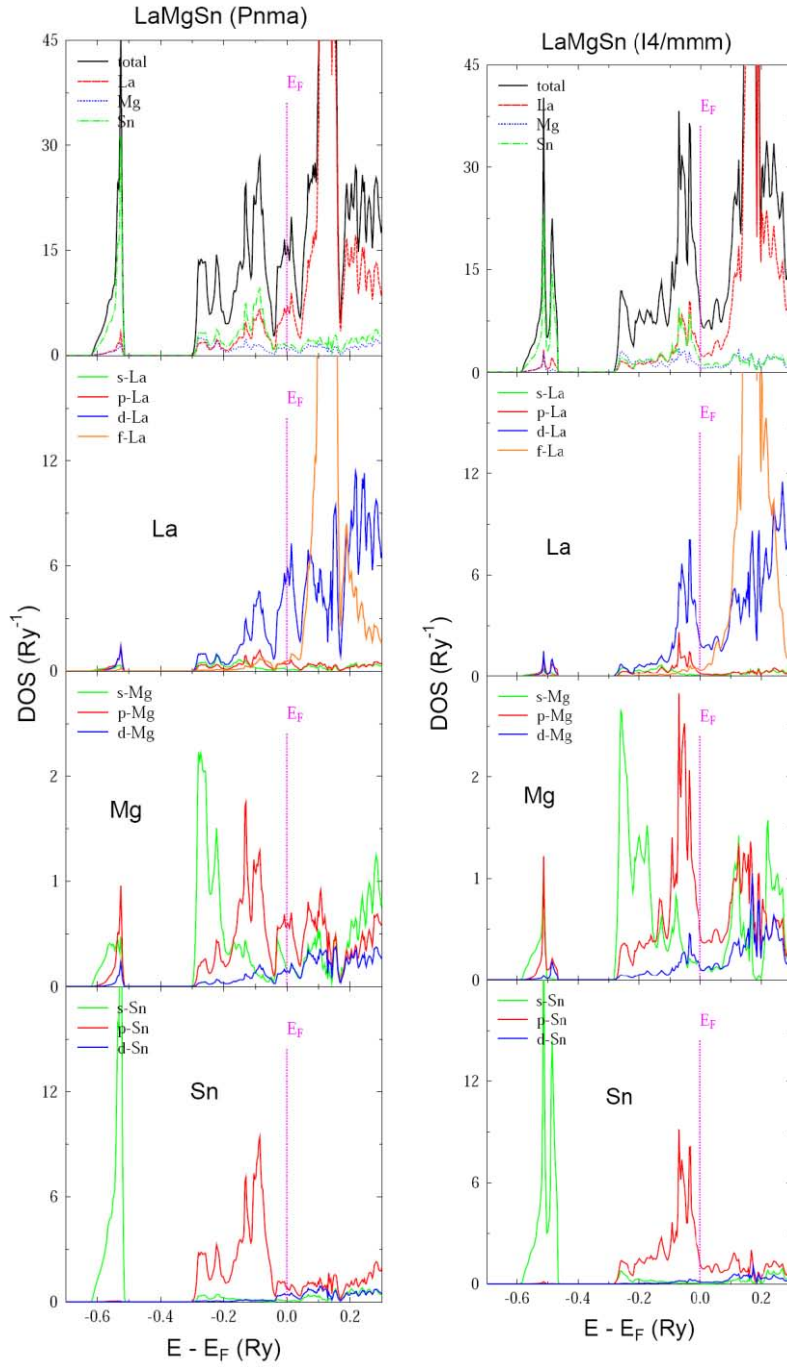


Figure 3.6 : Courbes de densité d'états du composé LaMgSn dans la structure réelle TiNiSi (à gauche) et hypothétique CeScSi (à droite).

3.3.2.2. Structures CeScSi et CeFeSi

Les calculs de structure électronique réalisés pour le composé YMgSn dans la structure hypothétique CeFeSi sont présentés sur la figure 3.7 et comparés à ceux de la structure CeScSi.

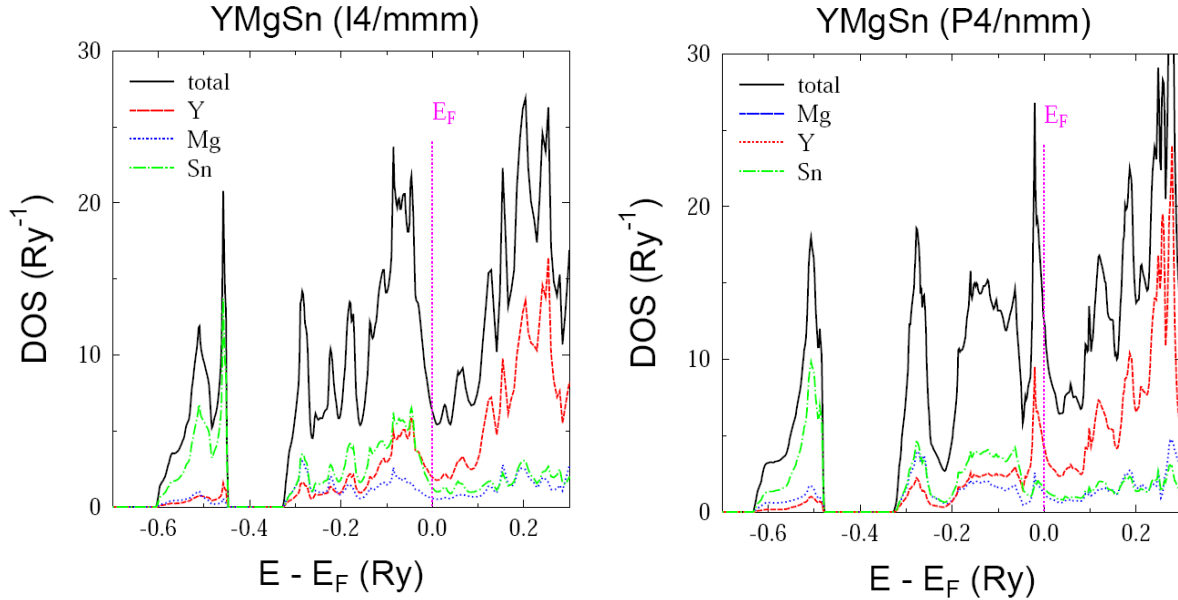


Figure 3.7 : Courbes de densité d'états du composé YMgSn dans la structure réelle CeScSi (à gauche) et hypothétique CeFeSi (à droite).

Sur cette figure, on remarque que le niveau de Fermi du composé YMgSn dans la structure CeFeSi se situe à proximité d'un pic de densité d'états très intense ($n(E) \sim 25 \text{ Ry}^{-1}$), correspondant principalement aux états électroniques de l'yttrium. Ceci indique une faible hybridation de ces états électroniques avec les états des autres éléments et suggère des états peu liants. L'énergie totale du composé YMgSn dans la structure CeFeSi ($E_{tot} = -38194,823 \text{ Ry}$) est moins favorable que celles calculées que ce soit dans la structure CeScSi ($\Delta E_{tot} = +0,110 \text{ Ry}$) ou dans la structure TiNiSi ($\Delta E_{tot} = +0,051 \text{ Ry}$). Ce résultat est en accord avec l'absence de ce type structural dans la série des composés RMgSn.

3.4. Propriétés magnétiques macroscopiques

Ces deux nouvelles séries de composés présentent une étonnante stabilité de la structure-type CeScSi aussi bien pour les terres rares légères que pour les lourdes. Nous avons donc décidé d'étudier leurs comportements magnétiques.

3.4.1. Aimantation en fonction de la température

Les principales données magnétiques des composés RMgSn et RMgPb sont rassemblées dans le tableau 3.2. Les courbes d'aimantation en fonction de la température mesurées en mode ZFC (*Zero Field Cooled*) sont présentées sur la figure 3.8 pour les composés isotypes de TiNiSi et sur la figure 3.9 pour les composés isotypes de CeScSi.

Tableau 3.2 : Principales données magnétiques des composés RMgSn et RMgPb.

Composé	Structure type	T_N (K) (± 2 K)	T_C (K) (± 2 K)	θ_p (K) (± 2 K)	m_{eff} (μ_B) ($\pm 0,2 \mu_B$)	M_{max} (9T) ($\mu_B/\text{u.f.}$) à 5 K	H_{crit} (T) ($\pm 0,2$ T) à 5 K
CeMgSn	TiNiSi	12	-	12	2,9	1,4	2,0
PrMgSn	TiNiSi	-	52	50	3,4	-	-
PrMgSn	CeScSi	20	-	14	3,9	1,9	3,0
NdMgSn	CeScSi	31	-	2	4,0	1,3	6,0
SmMgSn	CeScSi	79	-	-	-	0,02	-
GdMgSn	CeScSi	48	-	-16	8,2	1,6	7,0
TbMgSn	CeScSi	34	-	-11	10,2	4,4	6,4
DyMgSn	CeScSi	27	-	-6	11,4	7,5	2,6
HoMgSn	CeScSi	17	-	-2	10,9	8,9	1,8
ErMgSn	CeScSi	8	-	7	9,8	7,2	1,4
TmMgSn	CeScSi	3	-	19	8,1	5,8	-
YbMgSn	ZrNiAl	-	-	-	-	-	-
CeMgPb	CeScSi	7	-	20	2,6	1,1	2,8
PrMgPb	CeScSi	11	-	14	3,7	1,5	2,2
NdMgPb	CeScSi	24	-	16	3,7	1,0	6,2
SmMgPb	CeScSi	61	-	-	-	0,02	-
GdMgPb	CeScSi	47	-	-3	7,9	1,3	-
TbMgPb	CeScSi	35	-	-11	10,0	3,7	7,0
DyMgPb	CeScSi	26	-	-10	11,4	7,2	2,6
HoMgPb	CeScSi	16	-	0	10,7	8,9	2,0
ErMgPb	CeScSi	6	-	7	9,6	7,2	1,6
TmMgPb	CeScSi	2,5	-	19	7,7	5,6	-

3.4.1.1. Les composés de structure-type TiNiSi et ZrNiAl

Le composé CeMgSn, isotype de TiNiSi, présente une mise en ordre antiferromagnétique en dessous de 12 K, tandis que le composé PrMgSn s'ordonne ferromagnétiquement en dessous de 52 K (figure 3.8). L'anomalie magnétique détectée aux alentours de 20 K sur la courbe thermomagnétique du composé PrMgSn correspond à la mise

en ordre magnétique de la forme basse température (type CeScSi) présente en impureté dans l'échantillon.

La dépendance en température de la susceptibilité dans le domaine paramagnétique suit une loi de type Curie-Weiss pour les composés CeMgSn et PrMgSn. Les affinements conduisent à des températures paramagnétiques de Curie respectivement de 12 K et 50 K et à des valeurs du moment magnétique effectif expérimental de 2,9(2) et 3,4(2) μ_B . Ces valeurs sont relativement proches de celles des ions libres Ce^{3+} (2,54 μ_B) et Pr^{3+} (3,58 μ_B), permettant de confirmer la trivalence de ces éléments dans ces composés. La température de Curie paramagnétique légèrement positive du composé antiferromagnétique CeMgSn indique des interactions ferromagnétiques non négligeables.

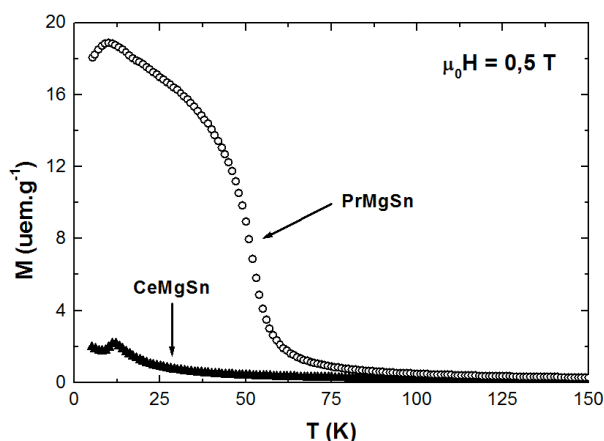


Figure 3.8 : Variation thermique de l'aimantation des composés CeMgSn et PrMgSn isotypes de TiNiSi mesurée en mode ZFC.

Le composé YbMgSn de structure type ZrNiAl ne présente aucune transition magnétique sur tout l'intervalle de température mesuré (300 K – 5 K). Ce résultat est en accord avec les résultats cristallographiques concluant à un état divalent de l'ytterbium.

3.4.1.2. Les composés de structure-type CeScSi

Pour tous les composés RMgSn (R = Pr, Nd, Sm, Gd-Tm) et RMgPb (Ce-Nd, Sm, Gd-Tm) isotypes de CeScSi, les courbes thermomagnétiques sont caractérisées par la forme typique d'un comportement antiferromagnétique (figure 3.9). Une analyse des courbes des composés SmMgSn et SmMgPb met en évidence une faible variation de l'aimantation respectivement autour de 79 K et 61 K. Les courbes thermomagnétiques des composés NdMgSn et GdMgSn, présentent une augmentation de l'aimantation en dessous de la température de Néel (figure 3.9(a)), indiquant soit la présence d'impureté magnétique non détectée par DRX, soit une modification de leur structure magnétique.

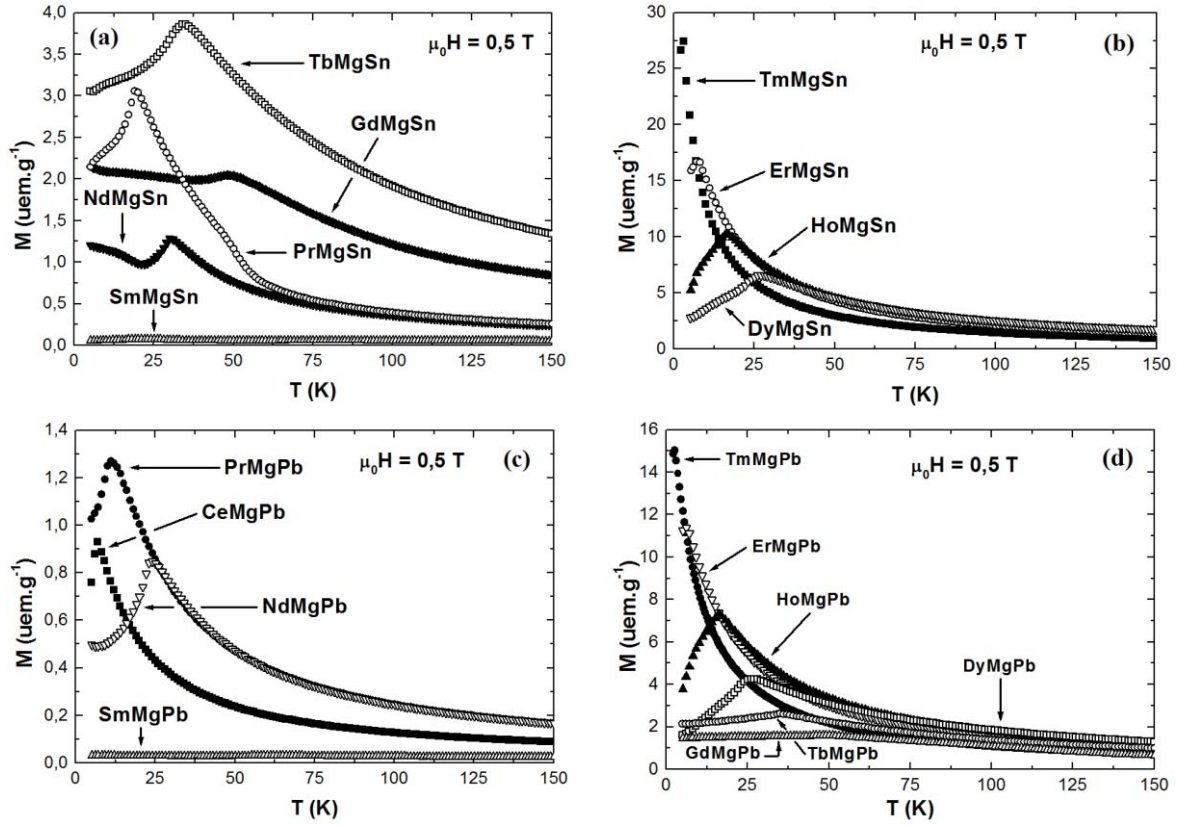


Figure 3.9 : Variation thermique de l'aimantation des composés RMgSn ($R = \text{Pr, Nd, Sm, Gd-Tm}$) et RMgPb ($R = \text{Ce-Nd, Sm, Gd-Tm}$) isotypes de CeScSi mesurée en mode ZFC.

Les températures de mise en ordre magnétique des composés RMgSn et RMgPb associant une terre rare lourde (Gd-Tm) ont, pour le même élément R, des valeurs similaires, tandis qu'avec les terres rares légères (Pr, Nd, Sm), les composés à l'étain présentent des températures de Néel légèrement supérieures aux plombures (tableau 3.2). De manière assez surprenante, les composés au samarium sont caractérisés par les températures de mise en ordre magnétique les plus élevées de leur série respective.

On remarque que pour les composés RMgSn et RMgPb avec $R = \text{Gd-Tm}$, les températures de Néel sont en bon accord avec celles estimées à partir de la loi de de Gennes [15] (figure 3.10). Dans ces composés, les comportements magnétiques sont donc basés sur des interactions d'échange indirectes de type R.K.K.Y. entre atomes R, où le champ électrique cristallin joue un rôle important. Au contraire, les températures de Néel pour les composés avec les terres rares légères (Ce-Sm) sont nettement supérieures à celles prédites par la loi de de Gennes. Ce type de comportement a déjà été observé dans d'autres séries de composés intermétalliques présentant une structure-type apparentée [13,16]. Cette forte déviation indique que les propriétés magnétiques ne semblent pas pouvoir être expliquées

uniquement par une modification des interactions de type R.K.K.Y. induite par un effet de champ cristallin. L'origine de ces anomalies pourrait provenir d'un fort couplage des électrons $4f$ avec les électrons de conduction soit par polarisation des électrons $5d$ [17], soit par la présence d'une forte dépendance orbitale [18].

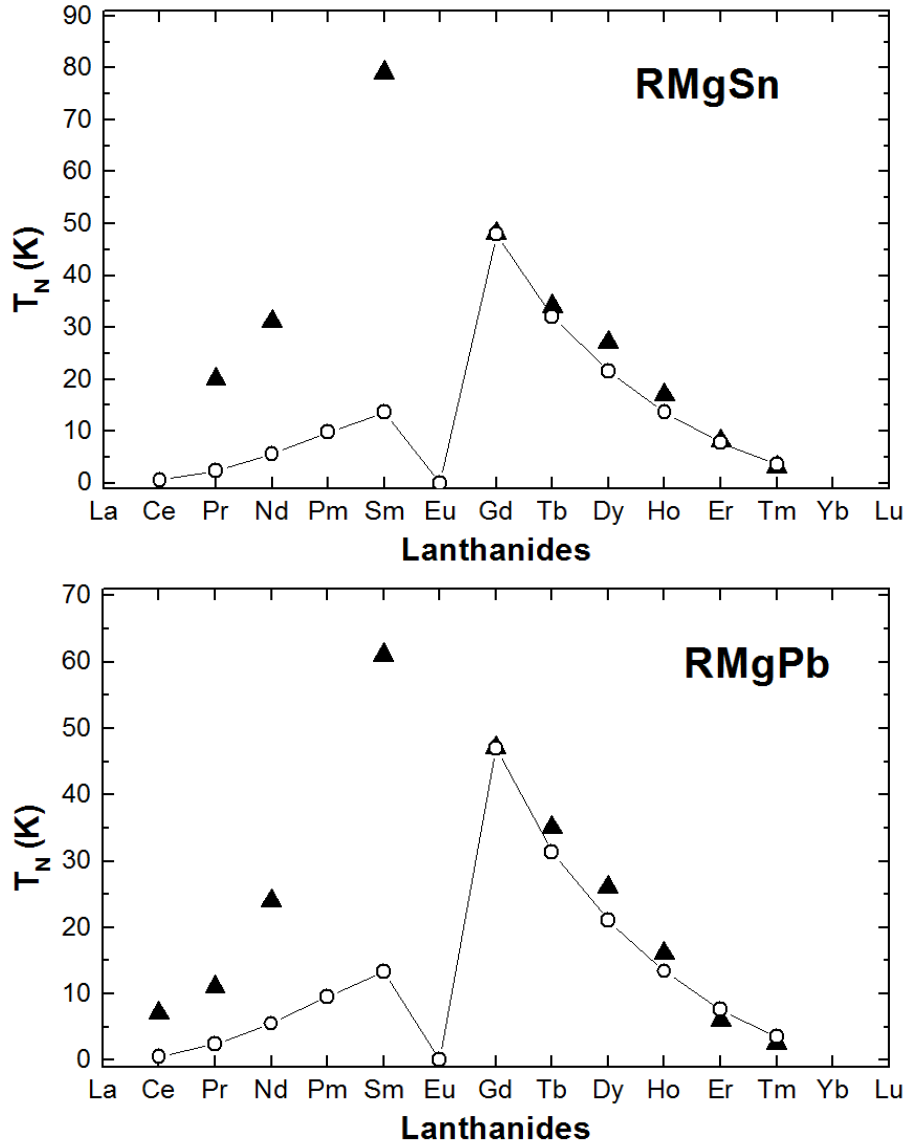


Figure 3.10 : Températures de Néel expérimentales (▲) des composés RMgSn (en haut) et RMgPb (en bas) isotypes de CeScSi et températures prévues par la loi de de Gennes (○, normalisées par rapport au gadolinium).

A l'exception des composés au samarium, la dépendance en température de la susceptibilité magnétique de ces composés peut être affinée par une loi de type Curie-Weiss. Les affinements conduisent à des moments magnétiques effectifs expérimentaux relativement proches des valeurs théoriques des ions libres R^{3+} , ainsi qu'à des températures de Curie

paramagnétiques très proches de 0 K, indiquant des interactions ferromagnétiques non négligeables dans ces composés. La diminution progressive de ces températures, du praséodyme jusqu'au gadolinium pour les composés RMgSn et du cérium jusqu'au terbium pour les composés RMgPb, puis leur augmentation (jusqu'aux composés au thulium), indique une probable évolution des interactions magnétiques tout au long de ces séries.

3.4.2. Aimantation en fonction du champ magnétique appliqué

3.4.2.1. Les composés de structure-type TiNiSi et ZrNiAl

La courbe d'aimantation isotherme à 5 K du composé CeMgSn présente une partie linéaire à bas champ, suivie d'une transition de type métamagnétique pour un champ magnétique appliqué de 2,0 T (figure 3.11). La valeur maximale de l'aimantation, mesurée à 9 T, vaut $1,4 \mu_B$. Ce composé ne présente aucune hystérèse magnétique et aucune aimantation rémanente, en accord avec une mise en ordre antiferromagnétique.

La courbe d'aimantation du composé PrMgSn est très différente de celle de CeMgSn. En effet, on observe une brutale augmentation de l'aimantation pour de faibles champs magnétiques appliqués et une aimantation rémanente à champ nul (figure 3.11) en accord avec un comportement ferromagnétique. Au dessus de 3,0 T, ce composé présente un comportement magnétique particulier qui est dû à la présence en impureté du composé PrMgSn isotype de CeScSi. La quantité non négligeable de cette impureté ne permet pas de connaître avec exactitude la valeur de l'aimantation à saturation, ni celle de l'aimantation rémanente.

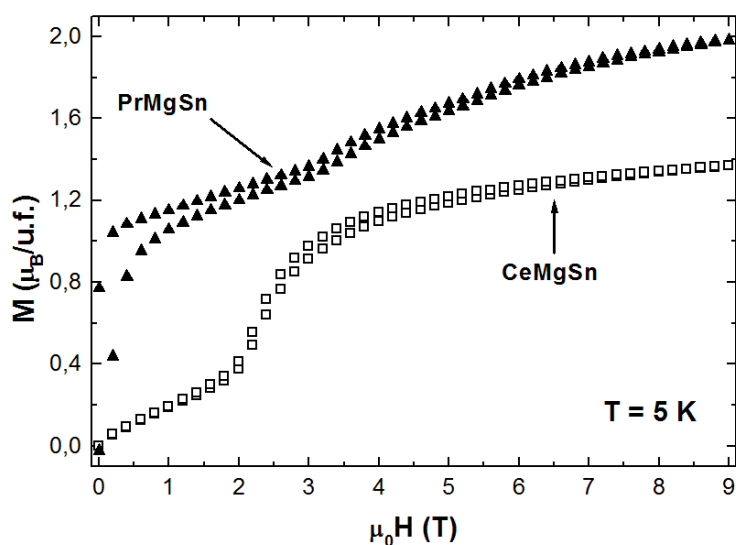


Figure 3.11 : Variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué à 5 K des composés CeMgSn et PrMgSn isotypes de TiNiSi.

3.4.2.2. Les composés de structure-type CeScSi

A l'exception des composés au samarium, tous les composés RMgSn et RMgPb isotopes de CeScSi présentent une courbe d'aimantation linéaire à bas champ suivie d'une transition de type métamagnétique (figure 3.12).

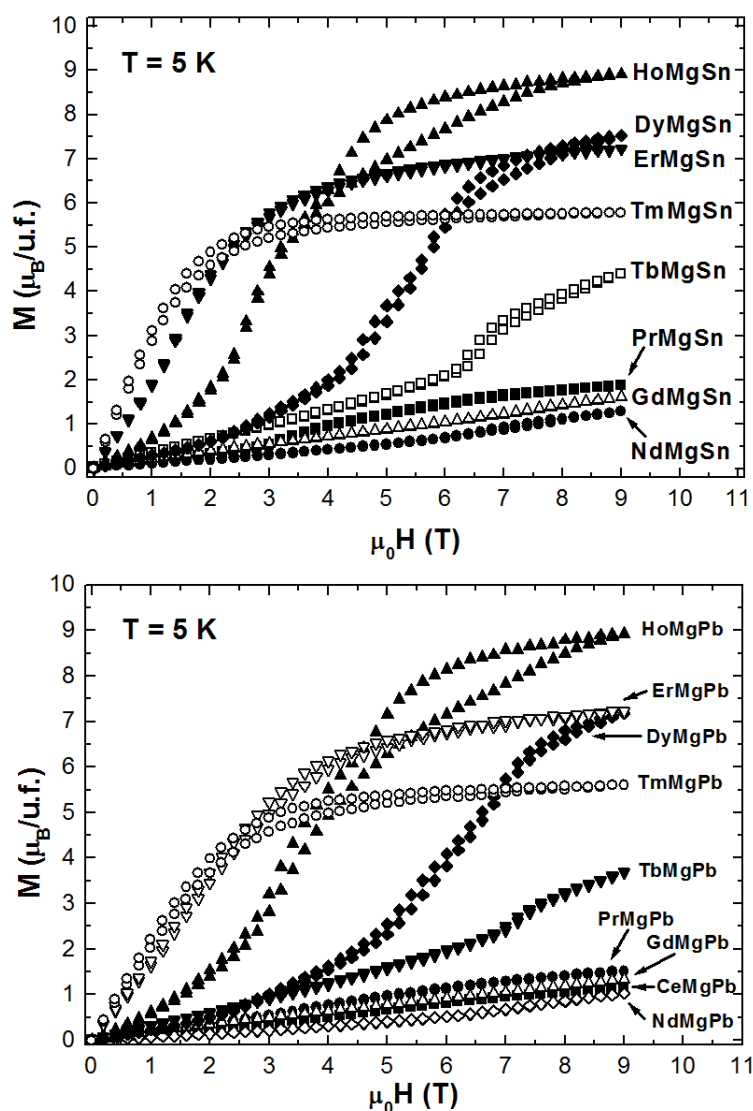


Figure 3.12 : Variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué à 5 K des composés RMgSn ($R = \text{Pr, Nd, Gd-Tm}$) et RMgPb ($R = \text{Ce-Nd, Gd-Tm}$) isotopes de CeScSi.

Dans ces composés, les transitions de type métamagnétique s'étalent sur un large intervalle de champ, et semblent même être multiples dans le cas des composés au dysprosium et à l'holmium. Pour le composé GdMgPb, aucune transition métamagnétique n'est détectée jusqu'à 9 T. Les composés au thulium ne présentent pas de transition métamagnétique à 5 K, mais des mesures d'aimantation réalisées à 2 K mettent en évidence

ce type de comportement pour de faibles champs magnétiques appliqués (respectivement 0,6 et 0,4 T), en accord avec la mise en ordre magnétique de ces composés, respectivement à 3 et 2,5 K (tableau 3.2). Les courbes d'aimantation isothermes réalisées à 5 K montrent également que seuls les composés à l'holmium présentent nettement une hystérèse magnétique. Cette hystérèse est réduite avec l'augmentation de la température, et disparaît totalement à la température de Néel (figure 3.13). Aucune aimantation rémanente n'est observée pour ces composés.

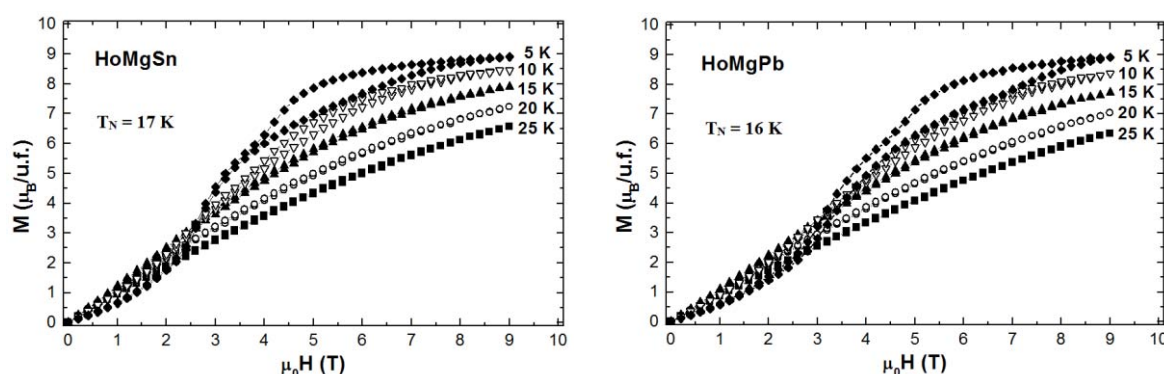


Figure 3.13 : Courbes thermomagnétiques des composés HoMgSn (à gauche) et HoMgPb (à droite) mesurées à 5, 10, 15, 20 et 25 K.

Ces résultats confirment le comportement antiferromagnétique de tous ces composés, et semblent indiquer une importante compétition entre des interactions ferromagnétiques et antiferromagnétiques.

Les valeurs de l'aimantation à 9 T, rassemblées dans le tableau 3.2, suivent l'évolution des moments effectifs théoriques des ions libres mais en restent cependant assez éloignées. Les valeurs des champs seuils de ces composés sont relativement faibles et suivent l'évolution des températures de Néel et des températures de Curie paramagnétique observées dans ces séries.

3.5. Etude par diffraction des neutrons sur poudre

Les composés RMgSn et RMgPb avec R = Ce-Nd, Tb-Yb ont été caractérisés par diffraction des neutrons sur poudre. Des diffractogrammes neutroniques ont été enregistrés à la fois dans le domaine paramagnétique et à 2 K, mais également entre ces températures afin d'observer une éventuelle évolution de la structure magnétique.

Les affinements ont été réalisés en coordonnées polaires, définies par les paramètres μ , θ et ϕ (figure 3.14) où μ correspond à la valeur du moment magnétique, θ à l'angle que ce dernier forme avec l'axe z (choisi le long de l'axe cristallographique c , procédure FullProf) et ϕ à l'angle formé entre l'axe x (choisi le long de l'axe cristallographique a , procédure FullProf) et la projection du moment magnétique dans le plan (x,y) .

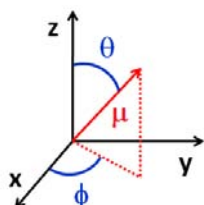


Figure 3.14 : Définition des coordonnées polaires utilisées lors des affinements de diffraction des neutrons.

*Remarque : Il a été observé lors des affinements, la présence de pics de diffraction de faible intensité correspondants à une longueur d'onde $\lambda/2 = 1,26 \text{ \AA}$. Ces pics seront distingués sur les diffractogrammes par le symbole *.*

3.5.1. Les composés de structure-type TiNiSi et ZrNiAl

3.5.1.1. Le composé CeMgSn

Le diffractogramme enregistré à 40 K met en évidence uniquement les pics de Bragg d'origine nucléaire du composé CeMgSn dans la structure-type TiNiSi, tandis que celui enregistré à 2 K présente de nombreux pics de diffraction supplémentaires d'origine magnétique (figure 3.15).

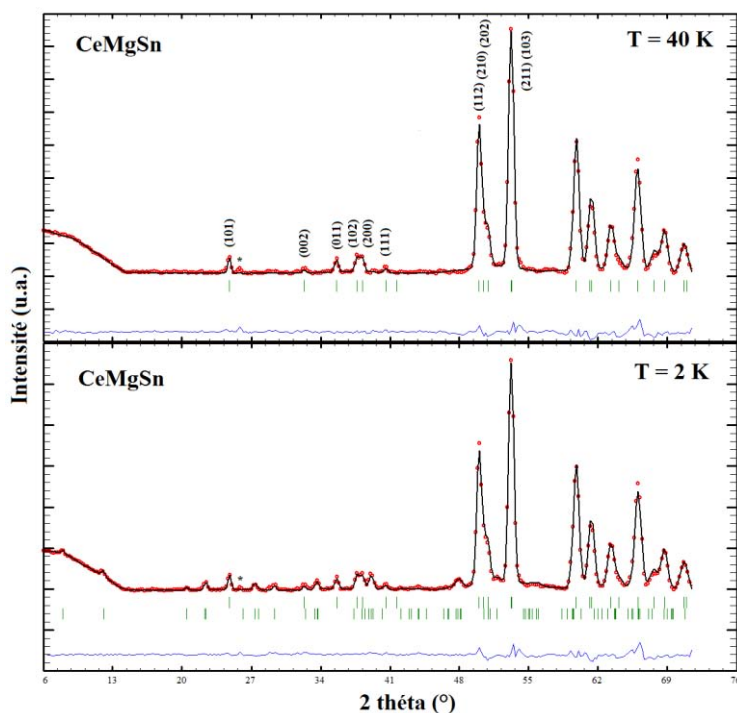


Figure 3.15 : Diffractogrammes neutroniques du composé CeMgSn enregistrés à 40 et 2 K ($\lambda = 2,52 \text{ \AA}$).

Tableau 3.3 : Résultats des affinements neutroniques du composé CeMgSn à 40 K et à 2 K.

	40 K	2 K
a (Å)	7,703(3)	7,702(2)
b (Å)	4,628(2)	4,625(2)
c (Å)	9,051(4)	9,053(3)
x _{Ce}	0,020(2)	0,021(1)
x _{Mg}	0,155(1)	0,154(1)
x _{Sn}	0,273(2)	0,273(1)
z _{Ce}	0,682(2)	0,682(1)
z _{Mg}	0,069(2)	0,067(1)
z _{Sn}	0,386(1)	0,387(1)
<i>Modulation sinusoïdale</i>		
A(q) _{Ce}	-	2,05(6)
θ (°)	-	54(2)
φ (°)	-	90
q _y	-	0,187(2)
q _z	-	0,340(2)
Angle de phase ^a (radian)	-	0 ; 0,027(14) 0,074(16) ; 0,100(16)
μ _{Ce} ^b (μ _B)	-	1,45
R _{Bragg} ; R _f	7,24 ; 5,56	5,41 ; 4,49
R _{magn}	-	27,4
R _{wp} ; R _{exp} ; χ ²	3,05 ; 0,81 ; 14,1	2,87 ; 0,59 ; 23,6

^a Angle de phase magnétique des atomes de cérium respectivement en position (x ; ¼ ; z) ; (-x ; ¾ ; -z) ; (½ - x ; ¾ ; z + ½) ; (x + ½ ; ¼ ; ½ - z)

^b Moments magnétiques moyens μ_i dans une structure modulée sinusoïdalement en amplitude (*Sine-modulated*) calculés à partir de l'amplitude A(q)_i avec la relation $\mu = A(q)2^{-1/2}$

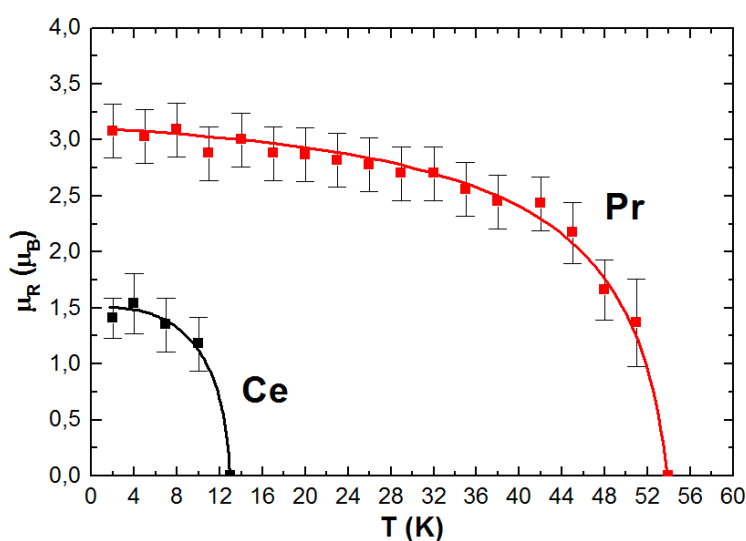


Figure 3.16 : Evolution thermique des moments magnétiques dans les composés CeMgSn et PrMgSn isotypes de TiNiSi.

A 2 K, ces pics peuvent être indexés avec un vecteur de propagation $k = [0 ; 0,187 ; 0,340]$ indiquant un arrangement antiferromagnétique incommensurable. Le meilleur affinement a été obtenu en considérant un arrangement modulé sinusoïdalement en amplitude et une orientation des moments magnétiques dans le plan (b,c) ($\theta = 54^\circ$ et $\phi = 90^\circ$), avec un déphasage (en radian) de 0 ; 0,027 ; 0,074 ; 0,100 pour les atomes de cérium respectivement en position $(x ; \frac{1}{4} ; z)$; $(-x ; \frac{3}{4} ; -z)$; $(\frac{1}{2} - x ; \frac{3}{4} ; z + \frac{1}{2})$; $(x + \frac{1}{2} ; \frac{1}{4} ; \frac{1}{2} - z)$. L'absence des pics magnétiques correspondants à la première harmonique impaire entière, permet d'exclure un arrangement de type créneau. Ce composé présente donc une double modulation en amplitude dans les directions [010] et [001], conduisant à une valeur moyenne des moments magnétiques des atomes de cérium à 2 K, de $1,45 \mu_B$ (tableau 3.3). Les affinements montrent que ce composé s'ordonne en dessous de 13 K (figure 3.16) et que la structure n'évolue pas jusqu'à 2 K.

3.5.1.2. Le composé *PrMgSn* (H.T.)

Le diffractogramme neutronique, enregistré à 75 K (figure 3.17) dans le domaine paramagnétique, présente les pics de diffraction d'origine nucléaire des formes haute et basse température du composé *PrMgSn* (types *TiNiSi* et *CeScSi*). A 25 K, le diffractogramme est caractérisé par des contributions magnétiques aux intensités de certaines réflexions nucléaires du composé *PrMgSn H.T.*, en accord avec le comportement ferromagnétique de cette forme (*cf.* figure 3.8). L'absence de contribution magnétique aux réflexions $(0\ k\ 0)$ indique que les moments sont alignés le long de l'axe *b*. L'affinement conduit à un moment magnétique de $2,63 \mu_B$ par atome de praséodyme (tableau 3.4).

Sur le diffractogramme enregistré à 2 K, les pics de diffraction magnétiques du composé *PrMgSn B.T.* (*CeScSi*, distingués par le symbole # sur la figure 3.17) sont également présents. Les affinements montrent que les pics (001) et (111) correspondants au composé *PrMgSn H.T.* sont sous estimés lorsque les moments magnétiques sont colinéaires à l'axe *b*. Ce composé adopte donc une structure ferromagnétique cantée à basse température. A 2 K, le meilleur affinement conduit à un angle $\phi_1 = 110^\circ$ pour les moments magnétiques des atomes de praséodyme en position $(x ; \frac{1}{4} ; z)$ et $(-x ; \frac{3}{4} ; -z)$ et à un angle $\phi_2 = 70^\circ$ pour les atomes de praséodyme en position $(\frac{1}{2} - x ; \frac{3}{4} ; z + \frac{1}{2})$ et $(x + \frac{1}{2} ; \frac{1}{4} ; \frac{1}{2} - z)$ (tableau 3.4). Les structures magnétiques déterminées à 25 et 2 K, du composé *PrMgSn H.T.* isotype de *TiNiSi*, sont présentées sur la figure 3.18.

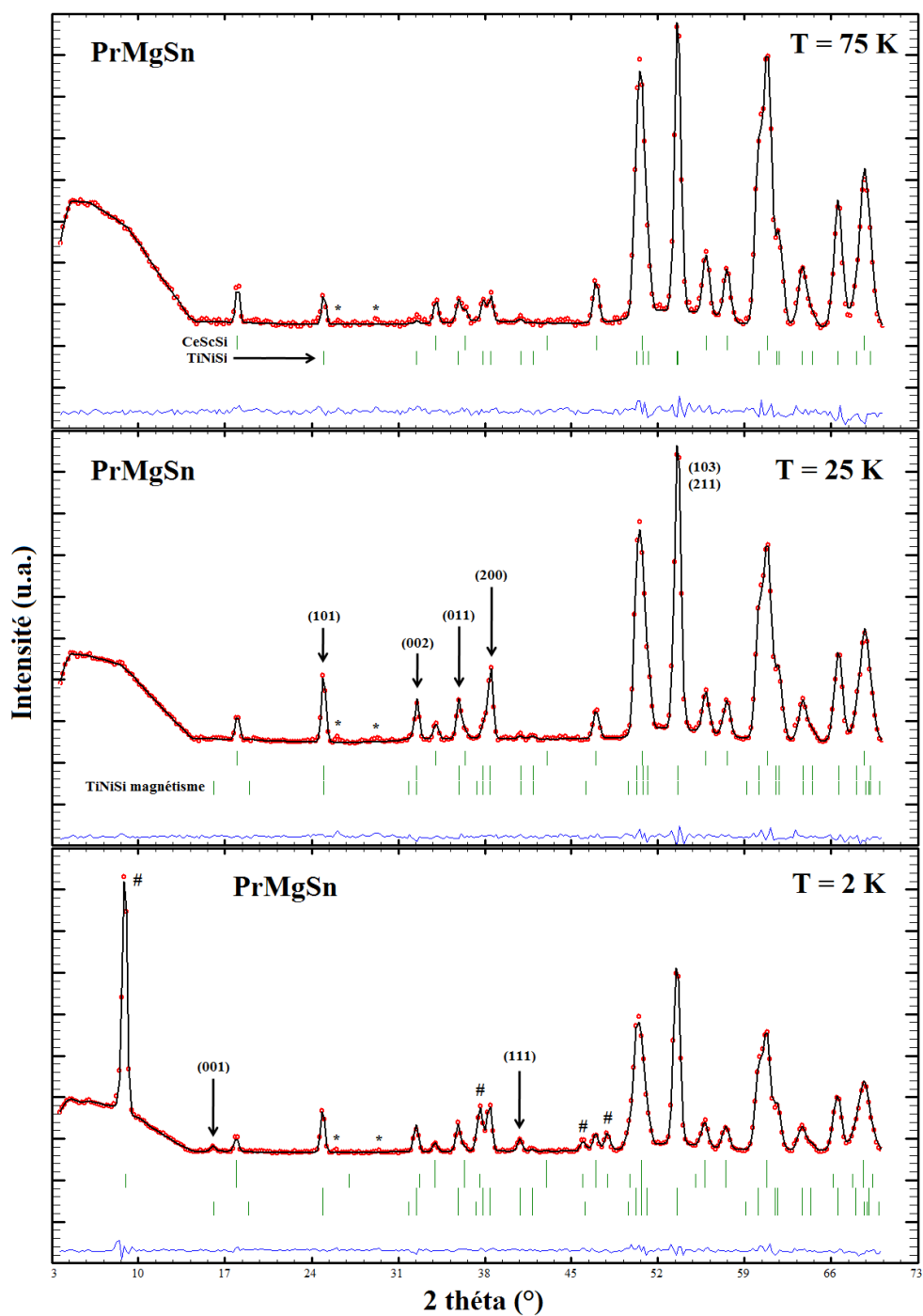


Figure 3.17 : Diffractogrammes neutroniques du composé PrMgSn à 75, 25 et 2 K.

L'analyse des diffractogrammes en température, montre que le composé PrMgSn *H.T.* s'ordonne magnétiquement en dessous de 54(1) K (figure 3.16) et que le canting des moments magnétiques commence aux alentours de 20 K et évolue progressivement jusqu'aux valeurs déterminées à 2 K.

Tableau 3.4 : Résultats des affinements neutroniques du composé PrMgSn isotype de TiNiSi à 75, 25 et 2 K.

	75 K	25 K	2 K
a (Å)	7,651(4)	7,656(3)	7,667(2)
b (Å)	4,593(2)	4,591(2)	4,596(1)
c (Å)	9,013(4)	9,010(3)	9,018(3)
x _{Pr}	0,021(3)	0,018(2)	0,017(3)
x _{Mg}	0,157(2)	0,159(2)	0,157(3)
x _{Sn}	0,275(2)	0,271(2)	0,275(2)
z _{Pr}	0,687(2)	0,682(2)	0,684(2)
z _{Mg}	0,069(2)	0,070(2)	0,074(2)
z _{Sn}	0,384(2)	0,385(2)	0,381(2)
<i>Ferromagnétique</i>			
θ (°)	-	90	90
φ ₁ (°) ^a	-	90	110(1)
φ ₂ (°) ^b	-	90	70(1)
μ _{Pr} (μ _B)	-	2,63(4)	3,03(5)
R _{Bragg} ; R _f	4,94 ; 4,07	2,39 ; 1,43	2,87 ; 1,97
R _{magn}	-	4,26	4,77
R _{wp} ; R _{exp} ; χ ²	1,78 ; 0,88 ; 4,13	1,52 ; 0,69 ; 4,85	2,13 ; 0,77 ; 7,57

^a φ₁ : (x_{Pr} ; 1/4 ; z_{Pr}) et (-x_{Pr} ; 3/4 ; -z_{Pr}) ; ^b φ₂ : (x_{Pr} + 1/2 ; 1/4 ; 1/2 - z_{Pr}) et (1/2 - x_{Pr} ; 3/4 ; z_{Pr} + 1/2)

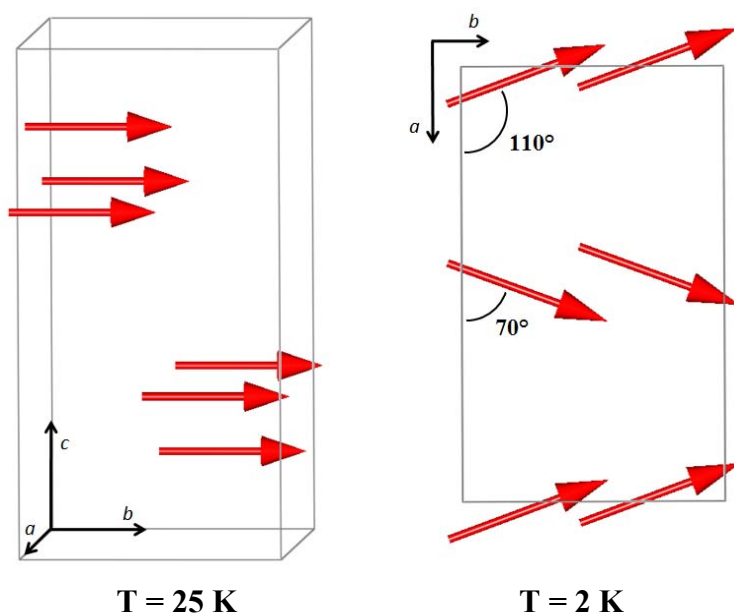


Figure 3.18 : Structures magnétiques du composé PrMgSn (*H.T.*) isotype de TiNiSi à 25 K et 2 K.

3.5.1.3. Le composé YbMgSn

Le diffractogramme neutronique enregistré à 2 K (figure 3.19) confirme la structure-type ZrNiAl de ce composé, et ne montre aucune contribution d'origine magnétique confirmant la divalence de l'ytterbium. Les paramètres affinés à 2 K sont rassemblés dans le tableau 3.5.

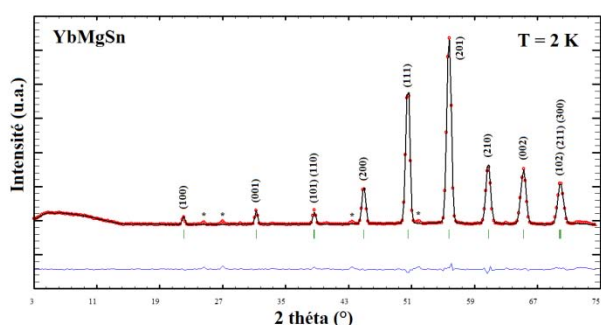


Figure 3.19 : Diffractogramme neutronique du composé YbMgSn à 2 K ($\lambda = 2,52 \text{ \AA}$).

2 K	
a (Å)	7,612(3)
c (Å)	4,676(2)
x_{Yb}	0,571(1)
x_{Mg}	0,251(2)
$R_{\text{Bragg}} ; R_{\text{f}}$	3,15 ; 2,39
$R_{\text{wp}} ; R_{\text{exp}} ; \chi^2$	3,32 ; 0,90 ; 13,5

Tableau 3.5 : Résultat de l'affinement à 2 K du composé YbMgSn isotype de ZrNiAl.

3.5.2. Les composés de structure-type CeScSi

Les diffractogrammes des composés RMgSn (avec R = Pr, Nd, Tb-Tm) et RMgPb (avec R = Ce-Nd, Tb-Tm) enregistrés dans le domaine paramagnétique ne comportent que les pics d'origine nucléaire de la structure CeScSi, à l'exception du composé CeMgPb qui présente des raies provenant d'une impureté (I) inconnue.

A plus basse température, l'apparition de pics supplémentaires d'origine magnétique confirme une mise en ordre antiferromagnétique pour ces composés. Dans une maille cristallographique, il existe quatre atomes R en position : $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z_{\text{R}})$, $(0, 0, z_{\text{R}})$, $(0, 0, -z_{\text{R}})$ et $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + z_{\text{R}})$. Ces atomes sont reliés deux à deux par le mode de réseau I (distingués par la suite par la même couleur : rouge ou vert). Afin de conserver ce mode de réseau, les affinements des structures magnétiques ont été réalisés avec le groupe d'espace $I-I$. Dans la suite, les composés sont présentés en fonction des similitudes de leur structure magnétique.

3.5.2.1. Le composé CeMgPb

Le diffractogramme du composé CeMgPb enregistré à 2 K présente des pics supplémentaires d'origine magnétique qui peuvent être indexés en considérant un vecteur de propagation $k_1 = [\frac{1}{2} ; \frac{1}{2} ; 0]$, indiquant une maille magnétique commensurable (figure 3.20). Sur ce diffractogramme, on observe également la présence de raies satellites qui s'indexent avec un second vecteur de propagation $k_2 = [0,448 ; \frac{1}{2} ; 0]$. Pour ces deux phases magnétiques, les intensités nulles des raies magnétiques (hkl) avec $h + k + l = 2n + 1$ et $l = 3n$, dues à la valeur $z_R \sim \frac{1}{3}$ dans les composés isotypes de CeScSi, indiquent que les moments magnétiques des atomes en position $(0, 0, z_{Ce})$ et $(0, 0, -z_{Ce})$ sont de signes opposés.

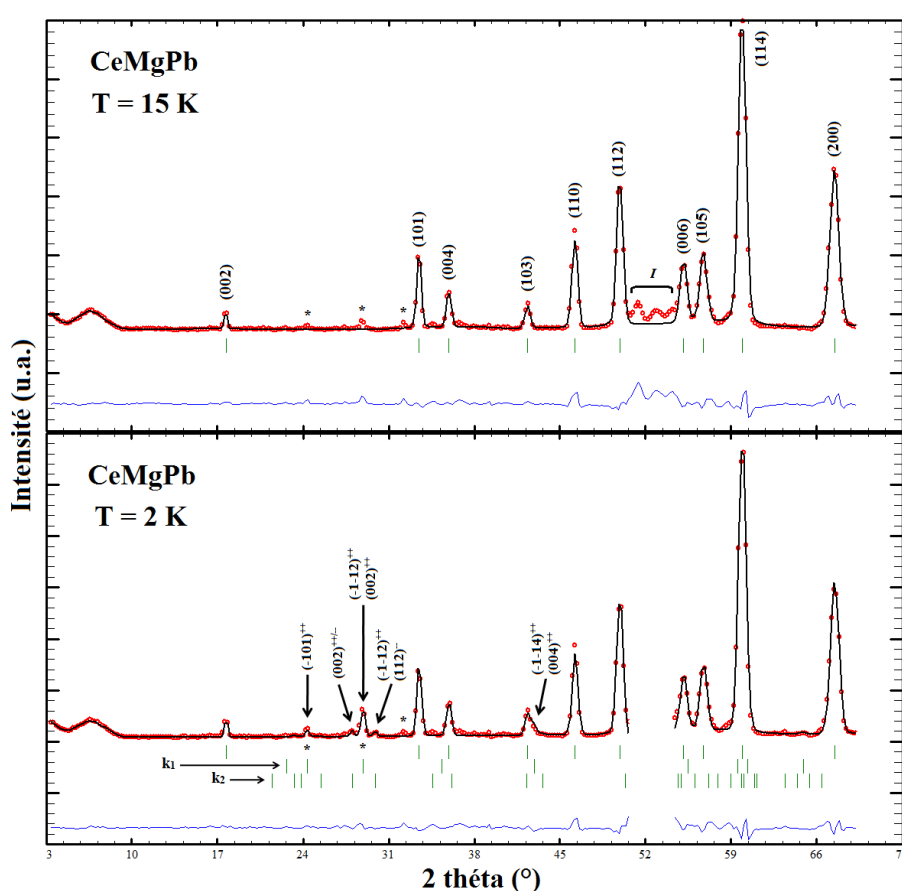


Figure 3.20 : Diffractogrammes neutroniques du composé CeMgPb à 15 et 2 K.

L'affinement de l'orientation et des valeurs des moments magnétiques est rendu difficile par la faible intensité des raies magnétiques, la présence d'impureté (*I*) et d'une contribution d'origine nucléaire, provenant de la longueur d'onde $\lambda/2$, sous les pics magnétiques $(-101)^{++}$, $(-112)^{++}$ et $(002)^{++}$ de la phase magnétique "1". Pour ces deux phases magnétiques, le meilleur affinement est obtenu en considérant les moments orientés dans le

plan (a,b) et formant un angle ϕ de 135° avec l'axe a . Ces valeurs des angles θ et ϕ conduisent à une composante magnétique nulle suivant l'axe c et de valeur identique mais de signe contraire suivant les axes a et b . L'affinement de la phase magnétique "2" avec une structure modulée sinusoïdalement en amplitude conduit à de meilleurs résultats qu'un affinement avec une structure hélicoïdale.

Ces résultats conduisent à des valeurs de $1,38(5) \mu_B/\text{Ce}$ pour la phase magnétique "1" et à une amplitude de $1,23(11) \mu_B$ (correspondant à un moment magnétique moyen de $0,87 \mu_B/\text{Ce}$) pour la phase magnétique "2". La structure magnétique "1" du composé CeMgPb à 2 K est représentée sur la figure 3.21. Les résultats des affinements réalisés à 15 et 2 K sont rassemblés dans le tableau 3.6.

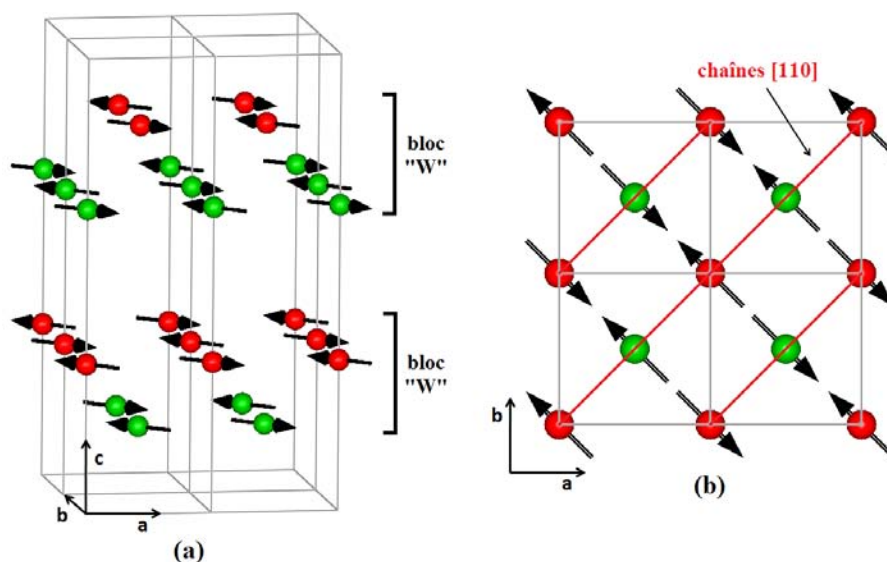


Figure 3.21 : Structure magnétique "1" du composé CeMgPb à 2 K :
(a) vue tridimensionnelle ; (b) représentation d'un bloc "W".

La structure magnétique "1" est caractérisée par des chaînes [110] ferromagnétiques dans les blocs "W", qui se couplent antiferromagnétiquement entre elles (figure 3.21 (b)). Les blocs "W" se couplent quant à eux antiferromagnétiquement suivant la direction [001] (figure 3.21 (a)). La présence des raies satellites correspondantes à la phase magnétique "2", indique qu'il existe en réalité une faible modulation des valeurs des moments le long de l'axe a .

Pour les raisons évoquées précédemment, les diffractogrammes enregistrés entre 15 K et 2 K ne permettent pas d'obtenir des résultats quantitatifs corrects. On peut noter cependant que les raies magnétiques correspondants aux vecteurs de propagation k_1 et k_2 apparaissent

simultanément en dessous de 6 K et que le vecteur de propagation k_2 ne semble pas évoluer avec la température.

Tableau 3.6 : Résultats des affinements neutroniques du composé CeMgPb à 15 et 2 K.

CeMgPb		
	15 K	2 K
a (Å)	4,539(2)	4,538(1)
c (Å)	16,342(7)	16,339(4)
z_{Ce}	0,330(1)	0,330(1)
z_{Pb}	0,134(1)	0,134(1)
AF 2		
θ (°)	-	90
ϕ (°)	-	135
q_x	-	0,5
q_y	-	0,5
μ_{Ce} (μ_B)	-	1,38(5)
<i>Modulation sinusoïdale</i>		
$A(q)_{\text{Ce}}$	-	1,23(11)
θ (°)	-	90
ϕ (°)	-	135
q_x	-	0,448(3)
q_y	-	0,5
μ_{Ce}^a (μ_B)	-	0,87
$R_{\text{Bragg}} ; R_f$	7,07 ; 4,54	4,25 ; 3,17
R_{magn}	- ; -	20,0 ; 26,5
$R_{\text{wp}} ; R_{\text{exp}} ; \chi^2$	5,83 ; 0,57 ; 104	3,59 ; 0,55 ; 41,7

^a Moments magnétiques moyens μ_i dans une structure modulée sinusoïdalement en amplitude (*Sine-modulated*) calculés à partir de l'amplitude $A(q)_i$ avec la relation $\mu = A(q)2^{-1/2}$

3.5.2.2. Les composés PrMgSn, NdMgSn, PrMgPb et NdMgPb

Pour ces quatre composés, les diffractogrammes enregistrés à 2 K sont caractérisés par des pics supplémentaires d'origine magnétique, comme le montre la figure 3.22 dans le cas du composé NdMgSn, qui peuvent être indexés avec un vecteur de propagation $k = [1 ; 0 ; 0]$ ou $k = [0 ; 0 ; 1]$. Selon J. Rossat-Mignod [19], lorsque le paramètre c est supérieur au paramètre a , le vecteur de propagation est $k = [0 ; 0 ; 1]$.

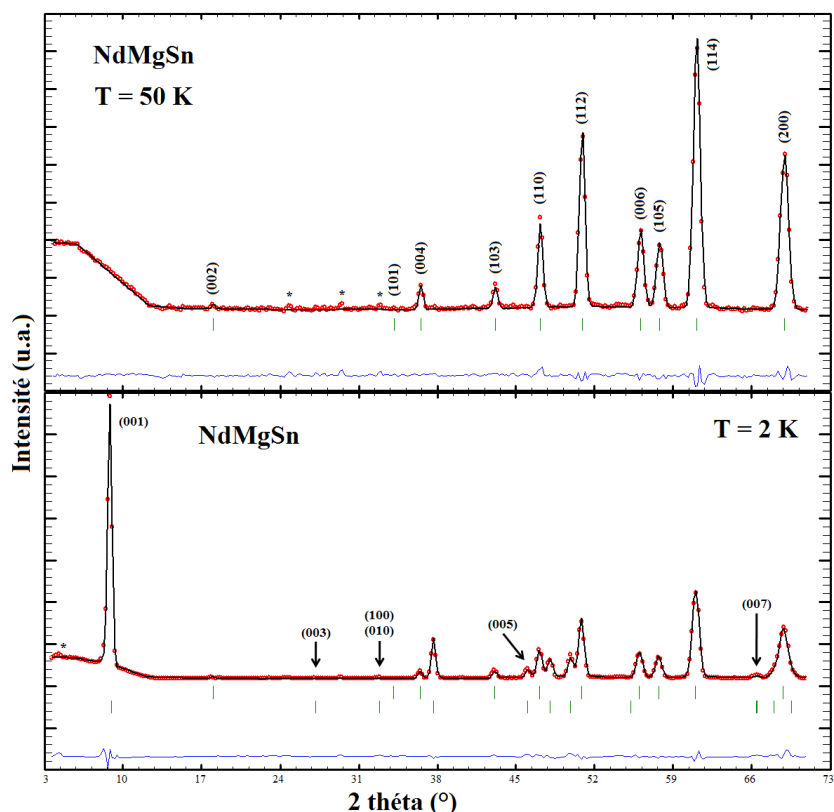


Figure 3.22 : Diffractogrammes neutroniques du composé NdMgSn à 50 et 2 K.

La présence de raies magnétiques (hkl) avec $h + k + l = 2n + 1$, indique que la structure est anti- I et qu'un arrangement de type "+-+" dans la direction $[001]$ est alors impossible. La présence des raies (001) et (005) indique que les moments magnétiques ne sont pas alignés le long de l'axe c et l'absence de contribution magnétique aux raies d'indexation (hkl) avec $l = 3n$ implique que les moments magnétiques des atomes en position $(0, 0, z_R)$ et $(0, 0, -z_R)$ sont en antiphase l'un par rapport à l'autre ($z_R \sim \frac{1}{3}$). Ces résultats indiquent qu'un arrangement de type "+---" suivant l'axe c est impossible et permettent de conclure à une structure commensurable antiferromagnétique non axiale présentant un arrangement de type "++-" dans la direction $[001]$.

Les meilleurs affinements sont obtenus en considérant un angle θ , entre les moments magnétiques et l'axe c , différent de 90° indiquant que la structure magnétique n'est pas parfaitement planaire et qu'il existe une composante magnétique non nulle suivant l'axe c . A 2 K, ces angles valent $68, 65, 58$ et 57° respectivement pour les composés PrMgSn, NdMgSn, PrMgPb et NdMgPb. Les résultats des affinements sont rassemblés dans le tableau 3.7 et la structure magnétique est représentée sur la figure 3.23.

Tableau 3.7 : Résultats des affinements neutroniques des composés PrMgSn, NdMgSn, PrMgPb et NdMgPb isotypes de CeScSi.

	PrMgSn		PrMgPb	
	120 K	2 K	20 K	2 K
a (Å)	4,474(1)	4,474(1)	4,513(1)	4,514(1)
c (Å)	16,141(3)	16,155(4)	16,267(4)	16,272(3)
z_{Pr}	0,333(1)	0,333(1)	0,335(1)	0,335(1)
z_{X}	0,132(1)	0,132(1)	0,135(1)	0,134(1)
AF I				
θ (°)	-	68(2)	-	58(2)
μ_{Pr} (μ_{B})	-	2,48(3)	-	1,80(3)
$R_{\text{Bragg}} ; R_{\text{f}}$	3,37 ; 2,35	4,27 ; 2,65	3,06 ; 2,27	3,01 ; 2,38
R_{magn}	-	3,12	-	4,36
$R_{\text{wp}} ; R_{\text{exp}} ; \chi^2$	1,58 ; 0,84 ; 3,56	2,59 ; 0,40 ; 42,1	2,76 ; 0,74 ; 13,8	2,99 ; 0,73 ; 16,7

	NdMgSn		NdMgPb	
	50 K	2 K	30 K	2 K
a (Å)	4,454(2)	4,460(1)	4,495(1)	4,500(1)
c (Å)	16,076(5)	16,105(4)	16,193(3)	16,217(3)
z_{Nd}	0,334(1)	0,334(1)	0,335(1)	0,335(1)
z_{X}	0,132(1)	0,132(1)	0,135(1)	0,135(1)
AF I				
θ (°)	-	65(2)	-	57(1)
μ_{Nd} (μ_{B})	-	3,40(4)	-	3,38(4)
$R_{\text{Bragg}} ; R_{\text{f}}$	4,46 ; 3,73	4,80 ; 3,16	2,11 ; 1,87	4,37 ; 2,98
R_{magn}	-	2,97	-	4,94
$R_{\text{wp}} ; R_{\text{exp}} ; \chi^2$	2,56 ; 1,14 ; 5,01	3,81 ; 0,58 ; 43,8	2,29 ; 0,83 ; 7,60	3,57 ; 0,69 ; 26,9

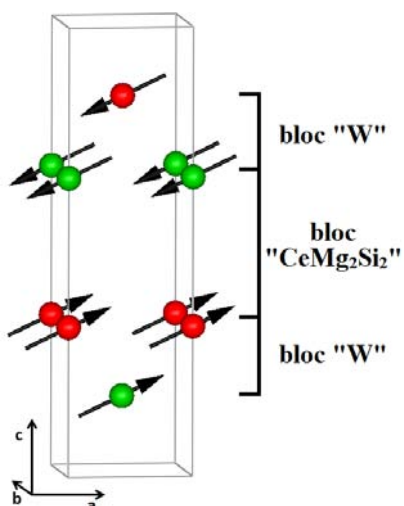


Figure 3.23 : Structure magnétique à 2 K des composés PrMgSn, NdMgSn, PrMgPb et NdMgPb isotypes de CeScSi.

A partir de la figure 3.23, on remarque que les moments magnétiques des atomes de terre rare sont couplés ferromagnétiquement dans les blocs "W" et antiferromagnétiquement dans les blocs "CeMg₂Si₂" (arrangement anti-*I*).

Les affinements des diffractogrammes enregistrés en fonction de la température montrent que les composés PrMgSn, NdMgSn, PrMgPb et NdMgPb s'ordonnent respectivement en dessous de 22(1), 31(1), 14(1) et 26(1) K (figure 3.24) et qu'aucune évolution de leur structure magnétique n'est observée jusqu'à 2 K. Sur la figure 3.24 on remarque que les moments magnétiques des composés au néodyme sont très proches de la valeur attendue pour l'ion libre Nd³⁺ (3,27 μ_B), tandis que ceux des composés au praséodyme présentent une valeur nettement inférieure, principalement dans le cas du composé PrMgPb (1,80 μ_B au lieu de 3,20 μ_B). Ceci peut être la conséquence d'un effet de champ cristallin provoquant une diminution du moment magnétique du praséodyme comparé à celui de l'ion libre Pr³⁺ [20].

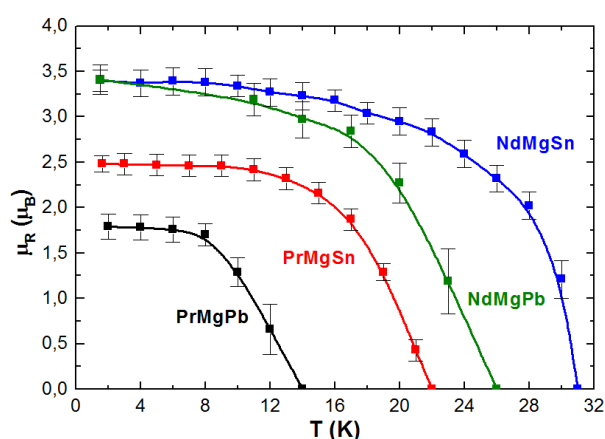


Figure 3.24 : Evolution thermique du moment magnétique des composés PrMgSn, NdMgSn, PrMgPb et NdMgPb isotypes de CeScSi.

3.5.2.3. Les composés TbMgSn, HoMgSn, TbMgPb et HoMgPb

Sur les diffractogrammes enregistrés à 2 K, des pics supplémentaires d'origine magnétique apparaissent. Ils ne s'indexent pas selon la maille nucléaire ce qui indique une mise en ordre antiferromagnétique de ces composés. Ces raies magnétiques peuvent être indexées avec un vecteur de propagation $k_1 = [q_x \sim 0,83 ; 0 ; 0]$, conduisant à une maille magnétique incommensurable. Pour les composés à l'holmium, on observe en plus l'apparition, à plus basse température, de raies supplémentaires s'indexant avec des vecteurs de propagation $k_2 = [3q_x ; 0 ; 0]$ et $k_3 = [5q_x ; 0 ; 0]$ comme le montre la figure 3.25 pour le composé HoMgSn. La présence des raies provenant des harmoniques entières impaires

indique un arrangement modulé sinusoïdalement en amplitude, pouvant conduire, à très basse température, à un arrangement magnétique modulé suivant une fonction créneau (*square-wave modulated magnetic structure*).

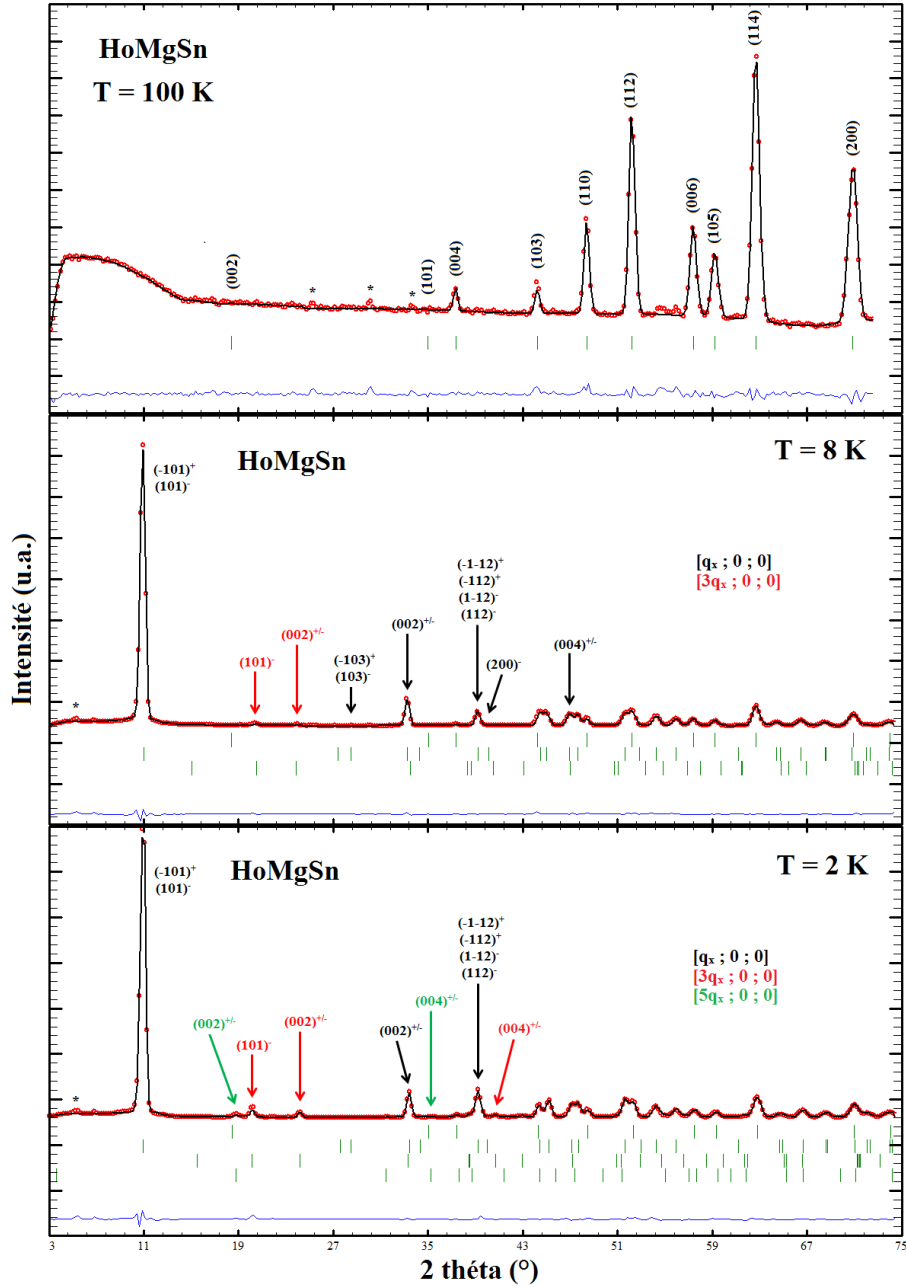


Figure 3.25 : Diffractogrammes neutroniques du composé HoMgSn à 100, 8 et 2 K ($\lambda = 2,52 \text{ \AA}$).

L'absence des raies magnétiques (hkl) avec $l = 3n$, indique que les moments magnétiques des atomes en position $(0, 0, z_R)$ et $(0, 0, -z_R)$ sont en opposition de phase ($z_R \sim 1/3$). La très forte intensité des raies $(-101)^+$ et $(101)^-$ semble indiquer un arrangement planaire des moments magnétiques. Cette observation est confirmée par les affinements qui

conduisent à des valeurs de l'angle θ de 90° et à des valeurs de l'angle ϕ comprises entre 42° et 50° respectivement pour les composés TbMgPb et HoMgSn. Les résultats des affinements pour les composés TbMgSn et TbMgPb sont rassemblés dans le tableau 3.8 et ceux pour les composés HoMgSn et HoMgPb dans le tableau 3.9.

Tableau 3.8 : Résultats des affinements neutroniques des composés TbMgSn et TbMgPb.

	TbMgSn		TbMgPb	
	100 K	2 K	50 K	2 K
a (Å)	4,364(1)	4,359(1)	4,405(1)	4,407(1)
c (Å)	15,800(4)	15,798(3)	15,929(4)	15,948(3)
z_{Tb}	0,333(1)	0,333(1)	0,333(1)	0,334(1)
z_{X}	0,136(1)	0,136(1)	0,138(1)	0,137(1)
<i>Modulation sinusoïdale</i>				
A(q) _{Tb}	-	11,71(9)	-	11,47(10)
θ (°)	-	90	-	90
ϕ (°)	-	43(1)	-	42(1)
q_x	-	0,828(1)	-	0,843(1)
μ_{Tb}^a (μ_B)	-	8,28	-	8,11
R_{Bragg} ; R_f	4,02 ; 3,59	3,93 ; 2,99	3,48 ; 2,52	5,81 ; 4,50
R_{magn}	-	2,59	-	3,19
R_{wp} ; R_{exp} ; χ^2	1,34 ; 0,37 ; 13,2	3,92 ; 0,21 ; 362	2,10 ; 0,46 ; 20,6	5,31 ; 0,52 ; 103

^a Moments magnétiques moyens μ_i dans une structure modulée sinusoïdalement en amplitude (*Sine-modulated*) calculés à partir de l'amplitude A(q)_i avec la relation $\mu = A(q)2^{-1/2}$

Dans le cas des composés TbMgSn et TbMgPb de structure modulée sinusoïdalement en amplitude, la valeur moyenne des moments magnétiques est égale à $A(q)2^{-1/2}$ (moyenne quadratique). Les affinements à 2 K conduisent à des valeurs de moments de 8,28 et 8,11 μ_B , respectivement pour les composés TbMgSn et TbMgPb (tableau 3.8). Ces valeurs sont relativement proches de la valeur théorique du moment de l'ion libre Tb³⁺ (9,00 μ_B).

Pour ces composés, la valeur de la composante q_x du vecteur de propagation étant très proche de $5/6$ ($\sim 0,833$), on peut décrire en première approximation la structure magnétique en considérant 6 mailles nucléaires suivant la direction [100]. Une représentation de cette structure magnétique est présentée sur la figure 3.26. On remarque qu'elle peut se décrire en considérant deux unités (A et B), basées sur la maille nucléaire et présentant des arrangements magnétiques différents, suivant la séquence ABAABA (figure 3.27). Dans les deux types de

maille, les interactions magnétiques dans les blocs "CeMg₂Si₂" sont antiferromagnétiques, tandis que dans les blocs "W" elles sont exclusivement ferromagnétiques dans la maille de type A et mixtes dans celle de type B, conduisant à une frustration magnétique des atomes en positions ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + z_{Tb}$) et ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z_{Tb}$).

Tableau 3.9 : Résultats des affinements neutroniques des composés HoMgSn et HoMgPb.

	HoMgSn			HoMgPb		
	100 K	8 K	2 K	25 K	13 K	2 K
a (Å)	4,346(2)	4,345(1)	4,340(1)	4,379(2)	4,384(1)	4,383(1)
c (Å)	15,742(5)	15,739(3)	15,715(4)	15,846(5)	15,861(3)	15,856(4)
z_{Ho}	0,332(1)	0,332(1)	0,332(1)	0,334(1)	0,334(1)	0,334(1)
z_X	0,135(1)	0,135(1)	0,136(2)	0,139(1)	0,139(1)	0,139(2)
<i>Modulation sinusoïdale</i>						
θ (°)	-	90	90	-	90	90
ϕ (°)	-	67(1)	50(1)	-	71(1)	47(2)
$A(q)_{Ho}$	-	11,38(10)	12,56(14)	-	7,72(7)	12,17(12)
q_x	-	0,817(1)	0,822(1)	-	0,829(1)	0,835(1)
μ_{Ho}^a (μ_B)	-	8,05	8,88	-	5,46	8,61
<i>3^{ème} harmonique</i>						
$A(3q)_{Ho}$	-	1,96(11)	3,91(11)	-	-	3,99(11)
$3q_x$	-	0,452(1)	0,465(1)	-	-	0,506(1)
μ_{Ho}^a (μ_B)	-	1,39	2,76	-	-	2,82
<i>5^{ème} harmonique</i>						
$A(5q)_{Ho}$	-	-	1,62(17)	-	-	2,50(14)
$5q_x$	-	-	0,108(1)	-	-	0,177(1)
μ_{Ho}^a (μ_B)	-	-	1,15	-	-	1,77
$\mu_{Ho}^{total\ b}$ (μ_B)	-	8,94	9,86	-	6,06	9,56
R_{Bragg} ; R_f	4,83 ; 4,02	5,86 ; 4,33	5,97 ; 4,33	5,17 ; 4,50	3,57 ; 2,12	5,97 ; 4,33
R_{magn}	- ; - ; -	2,66 ; 32,2 ; -	2,71 ; 35,3 ; 52,0	- ; - ; -	5,93 ; - ; -	2,71 ; 35,3 ; 52,0
R_{wp} ; R_{exp}	1,88 ; 0,88	4,54 ; 0,75	6,41 ; 0,46	2,38 ; 0,61	3,41 ; 0,54	6,41 ; 0,46
χ^2	4,62	37,1	193	15,3	39,6	193

^a Moments magnétiques moyens μ_i dans une structure modulée sinusoïdalement en amplitude (*Sine-modulated*) calculés à partir de l'amplitude $A(q)_i$ avec la relation $\mu = A(q)2^{-1/2}$

^b Moments magnétiques moyens μ_i dans une structure créneau (*square-modulated*) calculés à partir de l'amplitude $A(q)_i$ de la sinusoïde fondamentale avec la relation $\mu = A(q)\pi/4$

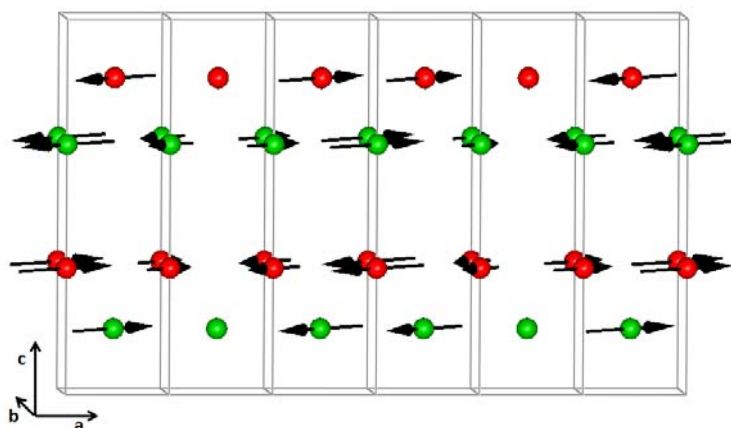


Figure 3.26 : Structure magnétique à 2 K des composés TbMgSn et TbMgPb.

Cependant comme le vecteur de propagation n'a pas une composante q_x exactement égale à $5/6$, il existe en réalité un déphasage entre la structure magnétique sinusoïdale et la structure nucléaire. Ce déphasage induit alors une variation des moments magnétiques qui peuvent prendre toutes les valeurs comprises entre 0 et celle de l'amplitude $A(q)$.

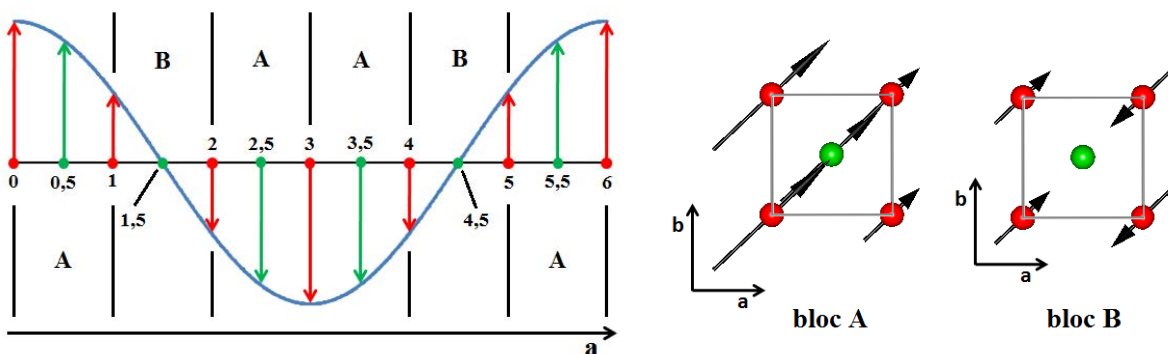


Figure 3.27 : Représentation schématique d'une structure magnétique modulée sinusoïdalement en amplitude dans un bloc "W" avec un vecteur de propagation $[5/6 ; 0 ; 0]$.

Dans le cas des composés HoMgSn et HoMgPb, la présence des harmoniques entières impaires $3q$ et $5q$ indique une probable structure créneau. Théoriquement l'amplitude de la première harmonique entière impaire $A(3q)$ doit valoir le tiers de celle de l'harmonique principale $A(q)$, tandis que l'amplitude de la seconde $A(5q)$ doit être cinq fois plus faible [21]. Expérimentalement, il est difficile d'observer les harmoniques supérieures du fait de la faible valeur de leurs amplitudes. Cependant, si ces données théoriques sont vérifiées expérimentalement, la valeur moyenne des moments magnétiques dans une structure de type créneau peut être calculée en ne considérant que l'amplitude de l'onde sinusoïdale principale à partir de la relation $A(q)\pi/4$.

Les affinements à 2 K des diffractogrammes des composés HoMgSn et HoMgPb ont été conduits sans aucune contrainte sur les valeurs d'amplitude des différentes phases magnétiques affinées. Les résultats conduisent à des valeurs d'amplitude environ égale à $1/3A(q)$ pour les premières harmoniques entières impaires et à $1/5A(q)$ pour la seconde harmonique du composé HoMgPb, tandis que celle du composé HoMgSn présente une valeur légèrement inférieure. Ceci indique que le composé HoMgPb présente une structure créneau à 2 K et que le composé HoMgSn peut probablement tendre vers ce type d'arrangement mais pour des températures encore plus basses. Le calcul des moments magnétiques moyens dans le cas d'une structure purement créneau conduit à des valeurs respectivement de 9,86 et 9,56 μ_B pour les composés HoMgSn et HoMgPb (tableau 3.9). Ces valeurs sont relativement proches du moment théorique de l'ion libre Ho^{3+} (10,00 μ_B).

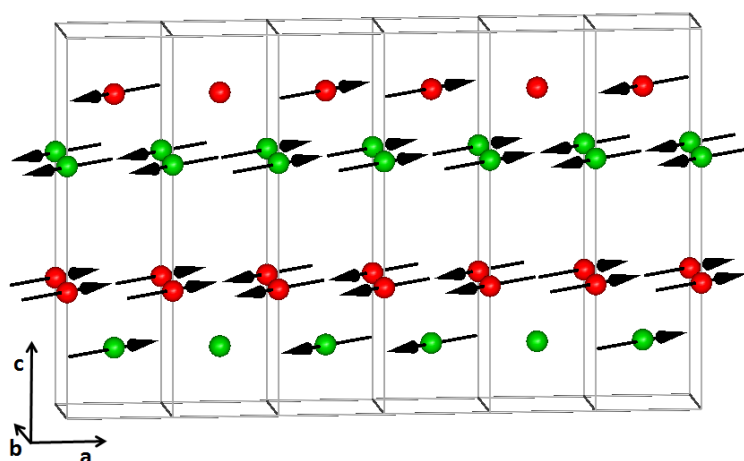


Figure 3.28 : Structure magnétique à 2 K des composés HoMgSn et HoMgPb.

Comme pour les composés au terbium, la valeur de la composante q_x du vecteur de propagation étant très proche de $5/6$ ($\sim 0,833$), on peut représenter en première approximation la structure magnétique en considérant 6 mailles nucléaires suivant la direction $[100]$ (figure 3.28). Comme précédemment, cette structure peut se décrire en considérant les deux unités (A et B), basées sur la maille nucléaire, qui s'enchaînent suivant la séquence ABAABA (figure 3.29). La différence entre la structure magnétique de ces composés et celle des composés au terbium réside dans les valeurs des moments magnétiques, qui sont identiques en valeur absolue dans une structure de type créneau.

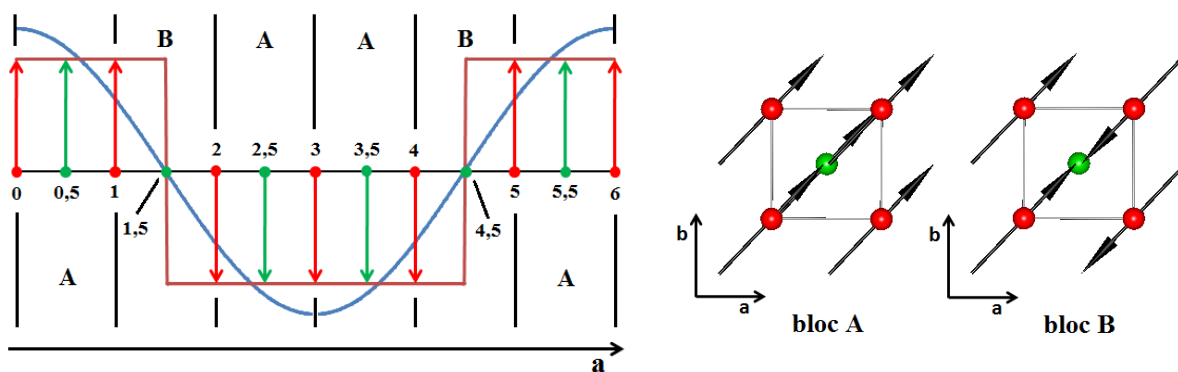


Figure 3.29 : Représentation schématique d'une structure magnétique de type créneau dans un bloc "W" avec un vecteur de propagation $[5/6 ; 0 ; 0]$.

L'évolution des moments magnétiques, affinés en fonction de la température, pour les composés RMgSn ($R = \text{Tb-Tm}$) et RMgPb ($R = \text{Tb-Er}$) est représentée sur la figure 3.30. Cette évolution indique que les composés TbMgSn, HoMgSn, TbMgPb et HoMgPb s'ordonnent respectivement en dessous de 35, 18, 39 et 19 K.

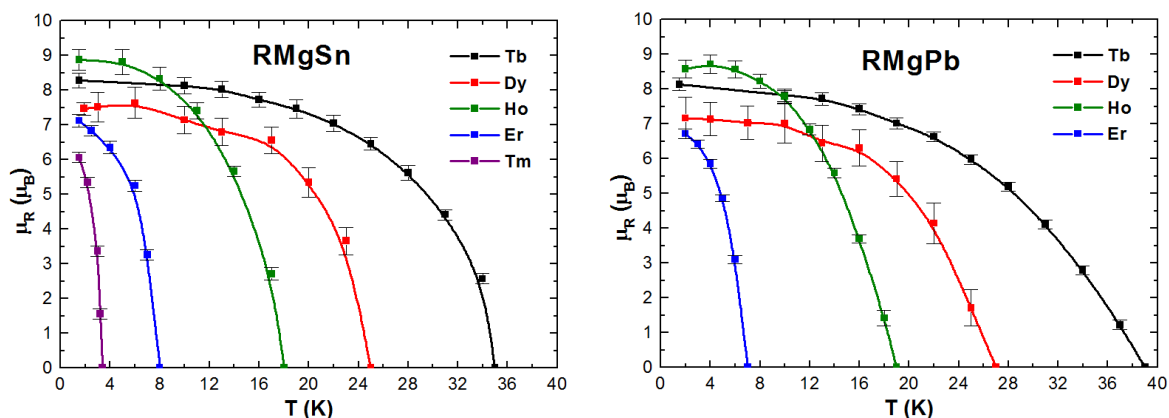


Figure 3.30 : Evolution thermique du moment magnétique des composés RMgSn (figure de gauche) et RMgPb (figure de droite) avec $R = \text{Tb, Dy, Ho, Er et Tm}$.

Les thermogrammes neutroniques réalisés sur les composés TbMgSn et TbMgPb mettent en évidence une évolution du vecteur de propagation $k_1 = [q_x ; 0 ; 0]$ avec la température (figure 3.31). Pour le composé TbMgSn, les résultats des affinements montrent que la valeur de q_x évolue de 0,816(1) à 34 K vers 0,828(1) à 19 K, puis est constante jusqu'à 2 K. Cette tendance est également observée pour la valeur de l'angle ϕ qui évolue de 38(2) à 43(1)°. Le composé TbMgPb présente une évolution similaire, avec la valeur de q_x qui évolue de 0,827(2) vers 0,843(1) entre 37 et 16 K, avant de rester constante jusqu'à 2 K et la valeur de l'angle ϕ qui passe de 29(4) à 42(1)° sur la même gamme de température (figure 3.31).

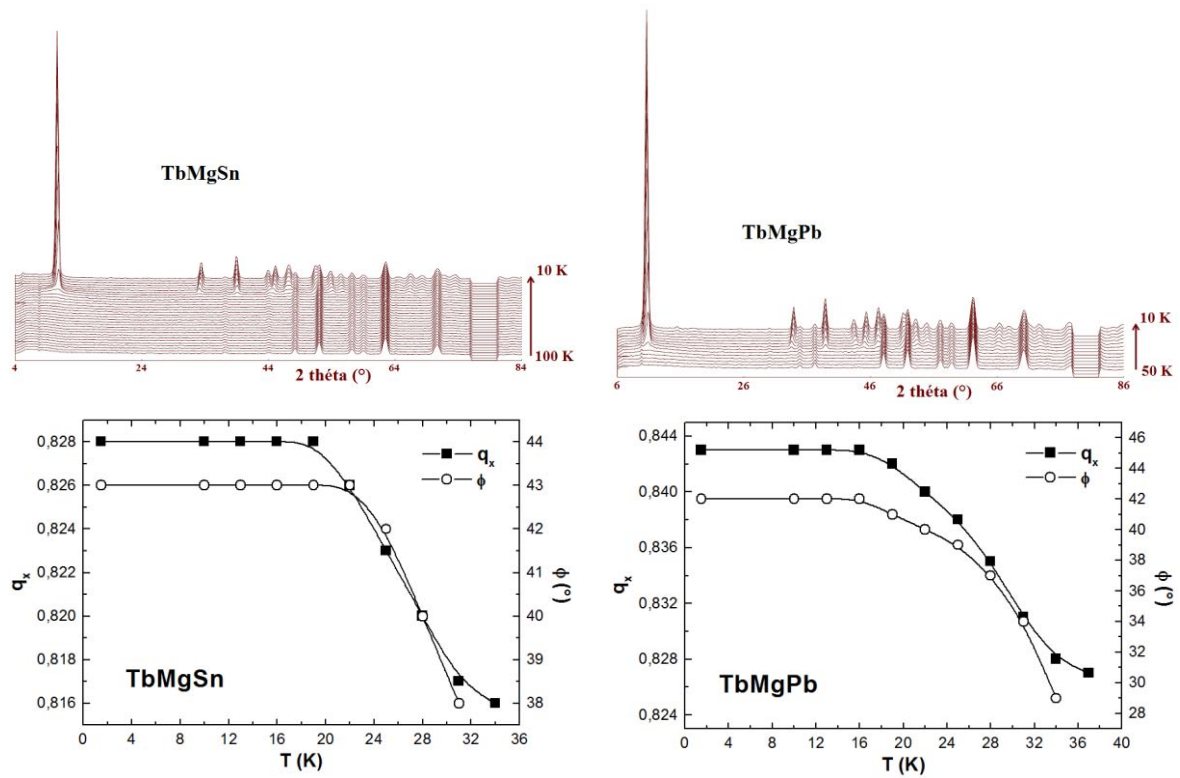


Figure 3.31 : Thermogrammes et évolution du vecteur de propagation $[q_x ; 0 ; 0]$ et de l'angle ϕ en fonction de la température pour les composés TbMgSn (figures de gauche) et TbMgPb (figures de droite).

Les thermogrammes enregistrés pour les composés HoMgSn et HoMgPb mettent en évidence l'apparition successive des harmoniques $3q_x$ (respectivement pour $T < 8$ et 10 K) et $5q_x$ (respectivement pour $T < 5$ et 6 K) lorsque la température diminue, ainsi qu'une évolution de la composante q_x du vecteur de propagation k_1 (figure 3.32). Pour le composé HoMgSn, les résultats des affinements montrent que la valeur de q_x évolue de $0,802(1)$ vers $0,822(1)$ entre 17 et 2 K, tandis que la valeur de l'angle ϕ évolue de manière relativement importante de $77(7)$ vers $50(1)^\circ$ aux alentours de 8 K (figure 3.32). Cette évolution se caractérise par une importante augmentation de l'intensité des raies magnétiques $(-1-12)^+$, $(-112)^+$, $(1-12)^-$ et $(112)^-$ comme on peut le voir sur la figure 3.25 (diffractogrammes enregistrés à 8 et 2 K). Le composé HoMgPb présente quant à lui une évolution de la valeur de q_x de $0,820(2)$ vers $0,835(1)$ entre 18 et 10 K, avant de voir son vecteur de propagation se stabiliser jusqu'à 2 K. La valeur de l'angle ϕ diminue de manière linéaire de $77(6)$ à $48(1)^\circ$ entre 16 et 6 K puis demeure constante jusqu'à 2 K (figure 3.32).

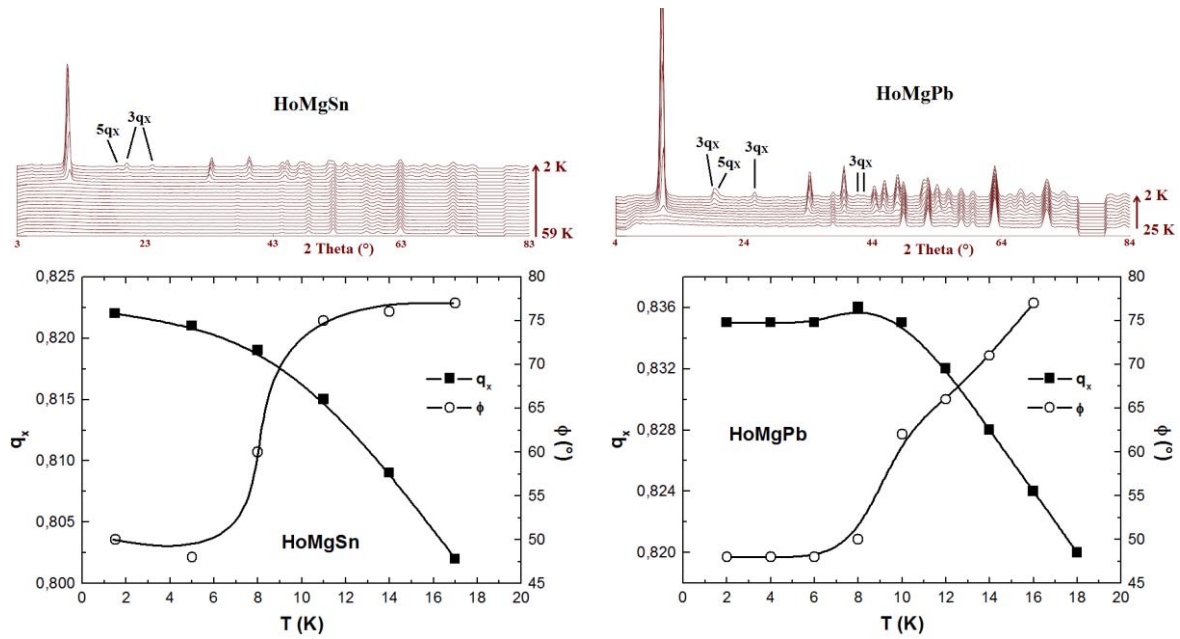


Figure 3.32 : Thermogrammes neutroniques et évolution du vecteur de propagation [q_x ; 0 ; 0] et de l'angle ϕ en fonction de la température pour les composés HoMgSn (figures de gauche) et HoMgPb (figures de droite).

Pour ces composés, on observe une évolution similaire du vecteur de propagation avec la température, tandis que l'évolution de l'angle ϕ semble dépendre de la nature du lanthanide et de l'apparition ou non d'harmoniques magnétiques. En effet, pour les composés au terbium, on observe une légère augmentation de la valeur de l'angle ϕ , alors que pour les composés à l'holmium, on observe au contraire une importante diminution de la valeur de cet angle. Ces résultats semblent donc indiquer une corrélation importante entre l'apparition des harmoniques et l'orientation des moments magnétiques.

3.5.2.4. Les composés DyMgSn et DyMgPb

Les diffractogrammes enregistrés à 2 K présentent, en plus des pics nucléaires, des raies d'origine magnétique qui peuvent être indexées avec un vecteur de propagation faisant intervenir une composante $q_x \sim 0,83$ mais également une composante q_y de valeur relativement faible mais permettant de dissocier les raies (hkl) avec $k \neq 0$. Ainsi à 2 K, le diffractogramme du composé DyMgSn s'indexe parfaitement avec un vecteur de propagation $k_1 = [0,830 ; 0,014 ; 0]$ (figure 3.33) et celui du composé DyMgPb avec un vecteur de propagation $k_1 = [0,842 ; 0,016 ; 0]$, confirmant une mise en ordre antiferromagnétique. Sur ces diffractogrammes on observe également la présence des pics magnétiques $(-101)^{++}$, $(101)^{-}$ et $(002)^{+/-}$ correspondants à un vecteur de propagation $k_2 = [3q_x ; 3q_y ; 0]$. La présence de raies magnétiques provenant d'harmoniques supérieures $[5q_x ; 5q_y ; 0]$ est

observée pour le composé DyMgPb, alors qu'elle est nettement moins évidente pour le composé DyMgSn. Les pics magnétiques provenant des composantes $3q_x$ et $3q_y$ permettent cependant de penser que ces deux composés peuvent adopter une structure de type créneau à très basse température.

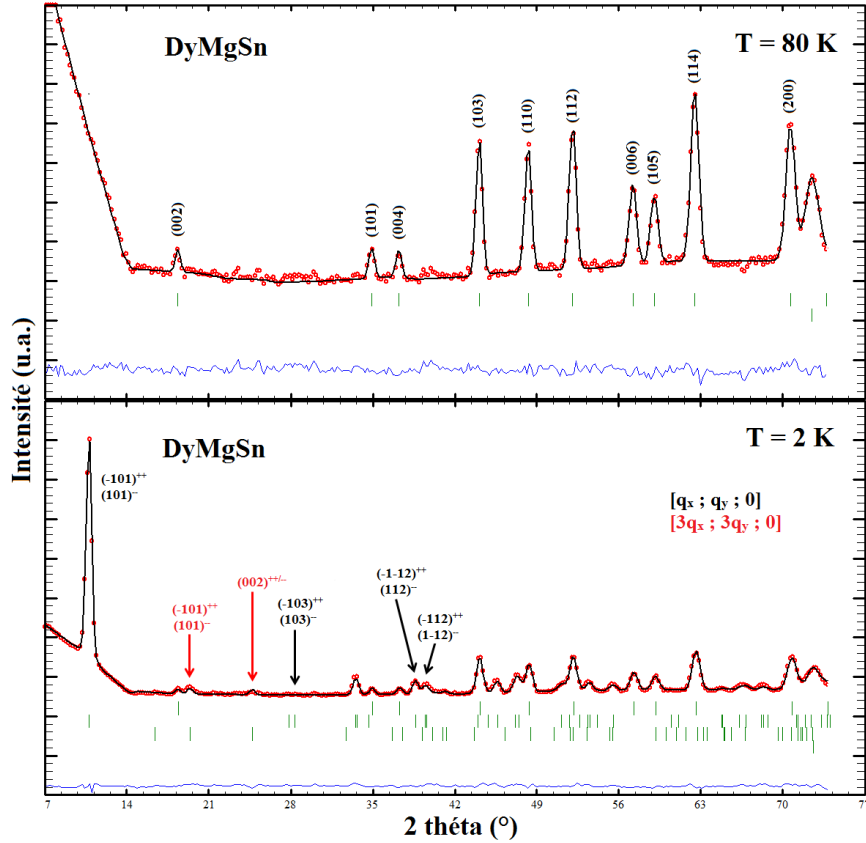


Figure 3.33 : Diffractogrammes neutroniques du composé DyMgSn à 80 et 2 K.

L'intensité nulle des raies (hkl) avec $l = 3n$ indique que les moments magnétiques des atomes de dysprosium en position $(0, 0, z_{Dy})$ et $(0, 0, -z_{Dy})$ sont en opposition de phase ($z_R \sim 1/3$). Les affinements conduisent à un angle ϕ respectivement de $137(2)$ et $138(2)^\circ$ pour les composés DyMgSn et DyMgPb et à des valeurs d'amplitude $A(q)$ de la sinusoïde fondamentale respectivement de $10,55(9)$ et $10,34(11)$. La présence de raies magnétiques " $3q$ " (et " $5q$ " pour le composé DyMgPb) permet de calculer la valeur des moments magnétiques en considérant une structure créneau. On obtient ainsi des moments magnétiques moyens d'environ $8,29$ et $8,12 \mu_B$ respectivement pour les composés DyMgSn et DyMgPb. Ces valeurs sont légèrement inférieures à celle du moment théorique de l'ion libre Dy^{3+} ($10,00 \mu_B$). Les résultats des affinements neutroniques sont rassemblés dans le tableau 3.10.

Tableau 3.10 : Résultats des affinements neutroniques des composés DyMgSn et DyMgPb.

	DyMgSn		DyMgPb	
	80 K	2 K	35 K	2 K
a (Å)	4,359(2)	4,352(1)	4,395(2)	4,397(1)
c (Å)	15,796(6)	15,769(4)	15,915(5)	15,923(5)
z _{Dy}	0,333(1)	0,333(1)	0,334(1)	0,335(1)
z _X	0,135(1)	0,135(1)	0,137(1)	0,140(1)
<i>Modulation sinusoïdale</i>				
θ (°)	-	90	-	90
φ (°)	-	137(2)	-	138(2)
A(q) _{Dy}	-	10,55(9)	-	10,34(11)
q _x	-	0,830(1)	-	0,841(1)
q _y	-	0,014(1)	-	0,016(1)
μ _{Dy} ^a (μ _B)	-	7,46	-	7,31
<i>3^{ème} harmonique</i>				
A(3q) _{Dy}	-	3,84(16)	-	2,56(11)
3q _x	-	0,490(1)	-	0,524(1)
3q _y	-	0,042(1)	-	0,047(1)
μ _{Dy} ^a (μ _B)	-	2,72	-	1,81
<i>5^{ème} harmonique</i>				
A(5q) _{Dy}	-	-	-	1,47(11)
5q _x	-	-	-	0,206(1)
5q _y	-	-	-	0,079(1)
μ _{Dy} ^a (μ _B)	-	-	-	1,04
μ _{Dy total} ^b (μ _B)	-	8,29	-	8,12
R _{Bragg} ; R _f	5,38 ; 2,67	7,64 ; 5,44	4,47 ; 2,60	4,22 ; 2,82
R _{magn}	- ; - ; -	6,24 ; 30,6 ; -	- ; - ; -	7,17 ; 22,9 ; 55,5
R _{wp} ; R _{exp} ; χ ²	0,993 ; 0,57 ; 3,07	1,20 ; 0,24 ; 24,4	0,854 ; 0,47 ; 3,33	1,35 ; 0,24 ; 30,9

^a Moments magnétiques moyens μ_i dans une structure modulée sinusoïdalement en amplitude (*Sine-modulated*) calculés à partir de l'amplitude A(q)_i avec la relation μ = A(q)2^{-1/2}

^b Moments magnétiques moyens μ_i dans une structure créneau (*square-modulated*) calculés à partir de l'amplitude A(q)_i de la sinusoïde fondamentale avec la relation μ = A(q)π/4

Comme précédemment, la valeur de la composante q_x du vecteur de propagation très proche de la valeur 5/6 et la présence des harmoniques 3q (et 5q) permettent de décrire en première approximation la structure magnétique de ces composés suivant la séquence ABAABA le long de l'axe *a*, à partir des deux unités A et B décrites pour les composés à l'holmium (figure 3.29). Cependant, il existe en réalité un déphasage entre la structure magnétique sinusoïdale et la structure nucléaire (q_x ne vaut pas exactement 5/6) et la présence

d'une composante q_y non nulle induit également une faible modulation des valeurs des moments magnétiques dans la direction [010] suivant une période de l'ordre de 60 à 70 mailles nucléaires. De plus, les composés au dysprosium présentent une orientation des moments magnétiques dans le plan (a,b), différente ($\phi \sim 137^\circ$) de celle des composés à l'holmium ($\phi \sim 50^\circ$).

Les affinements permettent de montrer que les composés DyMgSn et DyMgPb s'ordonnent magnétiquement respectivement en dessous de 25 et 27 K (figure 3.30). La moindre qualité des données due à l'absorption importante du dysprosium ne permet pas d'observer une éventuelle évolution thermique du vecteur de propagation et de l'angle ϕ .

3.5.2.5. Les composés *ErMgSn*, *TmMgSn* et *ErMgPb*

Les diffractogrammes enregistrés à 2 K sont caractérisés par des raies d'origine magnétique s'indexant avec un vecteur de propagation $k_1 = [q_x ; 0 ; 0]$, avec $q_x = 0,800(1)$ pour le composé ErMgSn, $q_x = 0,816(1)$ pour le composé TmMgSn et $q_x = 0,795(1)$ pour le composé ErMgPb. Des raies magnétiques supplémentaires s'indexant avec le vecteur de propagation $k_2 = [3q_x ; 0 ; 0]$ sont également observées. Ces résultats confirment une mise en ordre antiferromagnétique de ces trois composés et indique que la structure magnétique est incommensurable et modulée en amplitude. Les diffractogrammes neutroniques du composé ErMgPb enregistrés à 15, 5 et 2 K (figure 3.34) montrent qu'à la température de 5 K seules les raies magnétiques provenant du vecteur de propagation k_1 sont présentes, tandis qu'à 2 K des raies supplémentaires provenant de la première harmonique magnétique (composante $3q_x$) apparaissent. Dans le cas du composé ErMgSn, la présence à très basse température de pics de diffraction correspondants à la seconde harmonique magnétique ($5q_x$) indique une probable structure de type créneau. Pour les composés ErMgPb et TmMgSn, il n'est pas possible de conclure avec certitude à la présence des raies magnétiques correspondant à une composante $5q_x$, car ces raies se situent (en 2 θ) sous d'autres pics de diffraction (ErMgPb) ou car la température de Néel est trop proche de celle de mesure (TmMgSn).

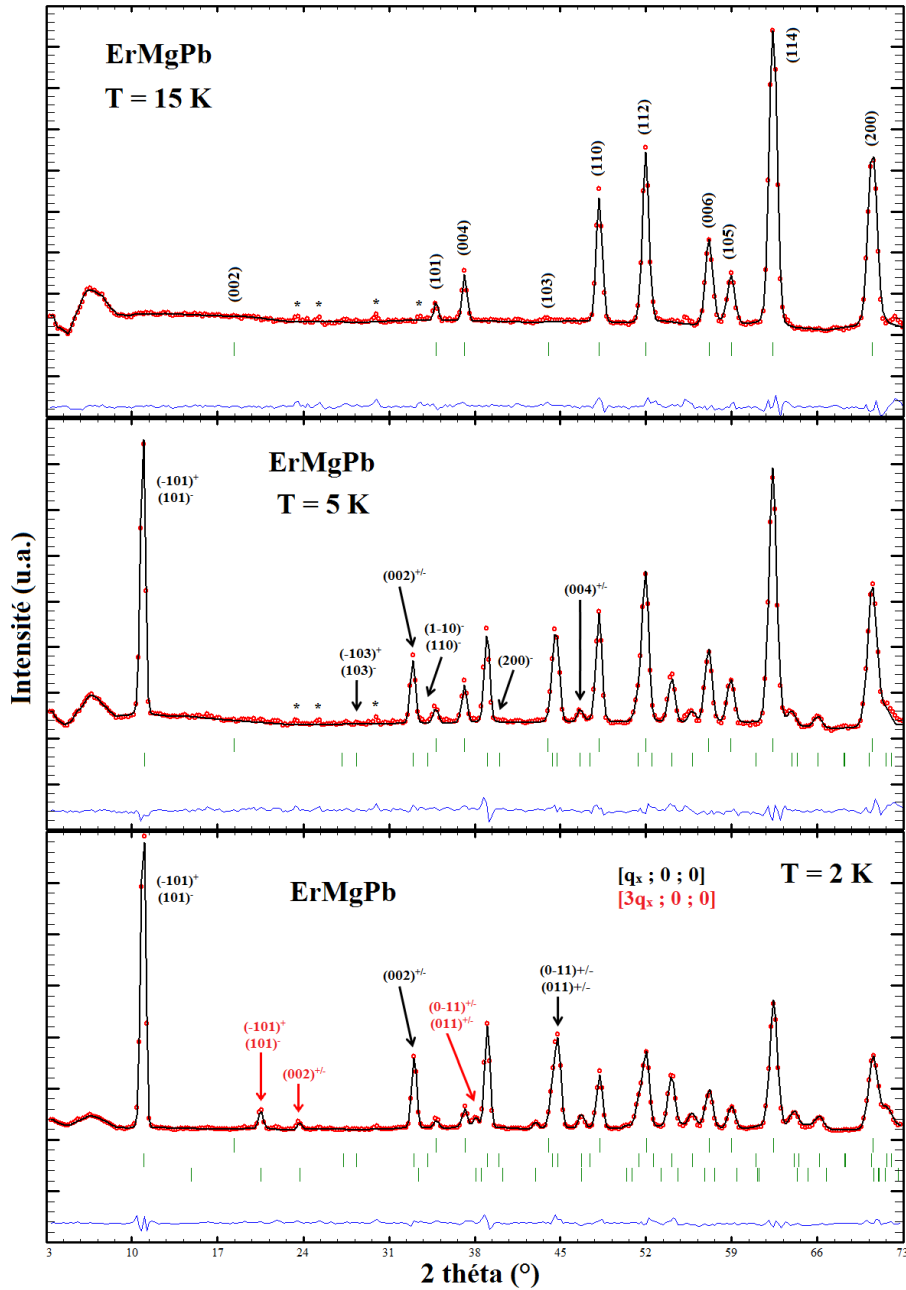


Figure 3.34 : Diffractogrammes neutroniques du composé ErMgPb à 15, 5 et 2 K.

L'intensité nulle des raies (hkl) avec $l = 3n$ indique que les moments magnétiques des atomes en position $(0, 0, z_R)$ et $(0, 0, -z_R)$ sont en opposition de phase ($z_R \sim 1/3$). Les résultats des affinements sont rassemblés dans le tableau 3.11 pour les composés ErMgSn et ErMgPb, et dans le tableau 3.12 pour le composé TmMgSn. Ces affinements indiquent que les moments magnétiques sont alignés le long de l'axe c ($\theta = 0^\circ$) et sont modulés sinusoïdalement en amplitude dans la direction $[100]$. La présence d'harmoniques magnétiques $3q_x$ (et $5q_x$ pour le composés ErMgSn) sur les diffractogrammes enregistrés à 2 K, permet d'estimer la

valeur des moments magnétiques moyens à partir de la formule $A(q)\pi/4$: 7,93, 7,61 et 6,73 μ_B respectivement pour les composés ErMgSn, ErMgPb et TmMgSn. Elles sont relativement proches des valeurs théoriques des ions libres R^{3+} correspondants : $\mu_{Er^{3+}} = 9,00 \mu_B$ et $\mu_{Tm^{3+}} = 7,00 \mu_B$.

Tableau 3.11 : Résultats des affinements neutroniques des composés ErMgSn et ErMgPb.

	ErMgSn		ErMgPb		
	12 K	2 K	15 K	5 K	2 K
a (Å)	4,330(2)	4,329(1)	4,367(1)	4,368(1)	4,364(1)
c (Å)	15,692(6)	15,690(4)	15,811(5)	15,818(3)	15,801(3)
z_{Er}	0,332(1)	0,332(1)	0,334(1)	0,334(1)	0,334(1)
z_X	0,137(1)	0,137(1)	0,139(1)	0,139(1)	0,139(1)
<i>Modulation sinusoïdale</i>					
θ (°)	-	0	-	0	0
$A(q)_{Er}$	-	10,10(8)	-	6,47(5)	9,69(6)
q_x	-	0,800(1)	-	0,813(1)	0,816(1)
μ_{Er}^a (μ_B)	-	7,14	-	4,58	6,85
<i>3^{ème} harmonique</i>					
$A(3q)_{Er}$	-	3,45(7)	-	-	2,74(7)
$3q_x$	-	0,401(1)	-	-	0,448(1)
μ_{Er}^a (μ_B)	-	2,44	-	-	1,94
<i>5^{ème} harmonique</i>					
$A(5q)_{Er}$	-	1,74(9)	-	-	-
$5q_x$	-	0,002(1)	-	-	-
μ_{Er}^a (μ_B)	-	1,23	-	-	-
$\mu_{Er \text{ total}}^b$ (μ_B)	-	7,93	-	5,08	7,61
R_{Bragg} ; R_f	3,74 ; 3,05	3,58 ; 2,21	3,43 ; 3,27	4,27 ; 3,05	4,08 ; 2,68
R_{magn}	- ; - ; -	6,25 ; 11,7 ; 3,79	- ; - ; -	8,44 ; - ; -	4,19 ; 27,8 ; -
R_{wp} ; R_{exp}	1,82 ; 1,05	3,41 ; 0,58	1,89 ; 0,83	2,60 ; 0,80	2,98 ; 0,71
χ^2	2,99	34,1	5,20	10,5	17,7

^a Moments magnétiques moyens μ_i dans une structure modulée sinusoïdalement en amplitude (*Sine-modulated*) calculés à partir de l'amplitude $A(q)_i$ avec la relation $\mu = A(q)2^{-1/2}$

^b Moments magnétiques moyens μ_i dans une structure créneau (*square-modulated*) calculés à partir de l'amplitude $A(q)_i$ de la sinusoïde fondamentale avec la relation $\mu = A(q)\pi/4$

Tableau 3.12 : Résultats des affinements neutroniques du composé TmMgSn à 8 et 2 K.

TmMgSn		
	8 K	2 K
a (Å)	4,309(2)	4,315(1)
c (Å)	15,688(5)	15,711(3)
z _{Tm}	0,331(1)	0,331(1)
z _{Sn}	0,137(1)	0,136(1)
<i>Modulation sinusoïdale</i>		
θ (°)	-	0
A(q) _{Tm}	-	8,57(6)
q _x	-	0,795(1)
μ _{Tm} ^a (μ _B)	-	6,06
<i>3^{ème} harmonique</i>		
A(3q) _{Tm}	-	2,08(7)
3q _x	-	0,384(1)
μ _{Tm} ^a (μ _B)	-	1,47
μ _{Tm total} ^b (μ _B)	-	6,73
R _{Bragg} ; R _f	3,80 ; 2,96	2,80 ; 2,55
R _{magn}	- ; -	3,71 ; 22,2
R _{wp} ; R _{exp} ; χ ²	1,85 ; 1,07 ; 2,98	3,81 ; 0,59 ; 42,2

^a Moments magnétiques moyens μ_i dans une structure modulée sinusoïdalement en amplitude (*Sine-modulated*) calculés à partir de l'amplitude A(q)_i avec la relation $\mu = A(q)2^{-1/2}$

^b Moments magnétiques moyens μ_i dans une structure créneau (*square-modulated*) calculés à partir de l'amplitude A(q)_i de la sinusoïde fondamentale avec la relation $\mu = A(q)\pi/4$

La composante q_x dans ces composés étant égale ou très proche de la valeur 4/5, la structure magnétique peut être représentée, en première approximation, en considérant 5 mailles nucléaires suivant la direction [100] (figure 3.35). Une structure de type créneau avec un vecteur de propagation [4/5 ; 0 ; 0] est représentée schématiquement sur la figure 3.36. Ces figures montrent que la structure magnétique de ces composés peut être décrite par la séquence ABABA, où les unités A et B sont basées sur une maille nucléaire. Dans les blocs "CeMg₂Si₂", les interactions magnétiques sont antiferromagnétiques pour les deux types d'unités, tandis que dans les blocs "W", ces interactions sont exclusivement ferromagnétiques pour l'unité A et présentent des interactions ferromagnétiques et antiferromagnétiques pour l'unité B conduisant à une frustration magnétique.

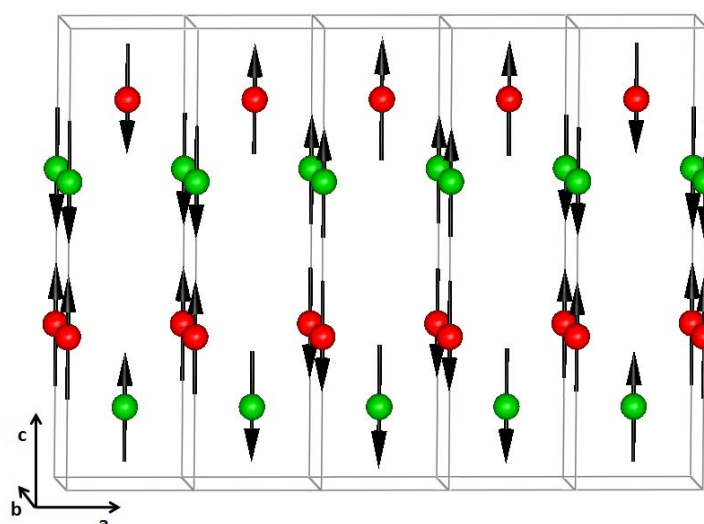


Figure 3.35 : Structure magnétique à 2 K des composés ErMgSn, ErMgPb et TmMgSn.

Cette description de la structure magnétique en ne considérant que 5 mailles nucléaires est exacte dans le cas du composé ErMgSn ($q_x = 0,800(1)$). Pour les composés ErMgPb et TmMgSn, la valeur de q_x étant différente de $4/5$, il existe en réalité un déphasage entre la sinusoïde magnétique et l'arrangement cristalllographique.

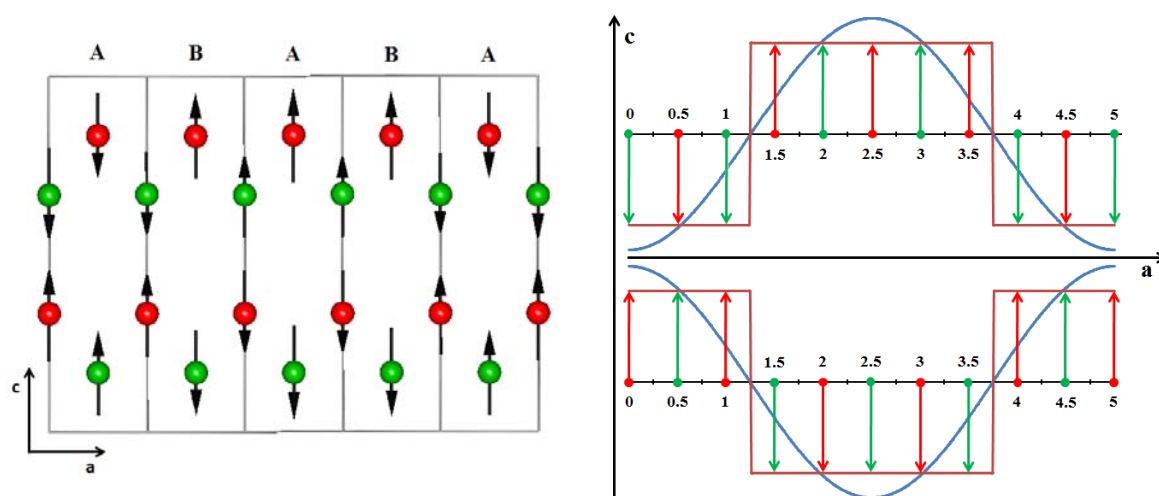


Figure 3.36 : Représentation schématique d'une structure magnétique de type créneau avec un vecteur de propagation $[4/5 ; 0 ; 0]$.

L'évolution thermique des diffractogrammes, enregistrés de manière isotherme, pour les composés ErMgSn, ErMgPb et TmMgSn est présentée sur la figure 3.37, et celle des moments magnétiques déduite des affinements sur la figure 3.30. On observe sur ces figures une mise en ordre magnétique des composés ErMgSn, ErMgPb et TmMgSn respectivement en dessous de 8, 7 et 3,5 K et l'apparition, à plus basse température, des raies magnétiques du vecteur de propagation k_2 correspondant à la première harmonique magnétique. On observe

également la seconde harmonique magnétique (k_3) pour le composé ErMgSn. Les affinements des diffractogrammes n'indiquent aucune évolution thermique de l'angle θ (structure axiale sur tout le domaine ordonné magnétiquement), tandis que la valeur de la composante q_x semble évoluer très faiblement en dessous des T_N respectives, avant de se stabiliser rapidement jusqu'aux températures de mesure les plus basses.

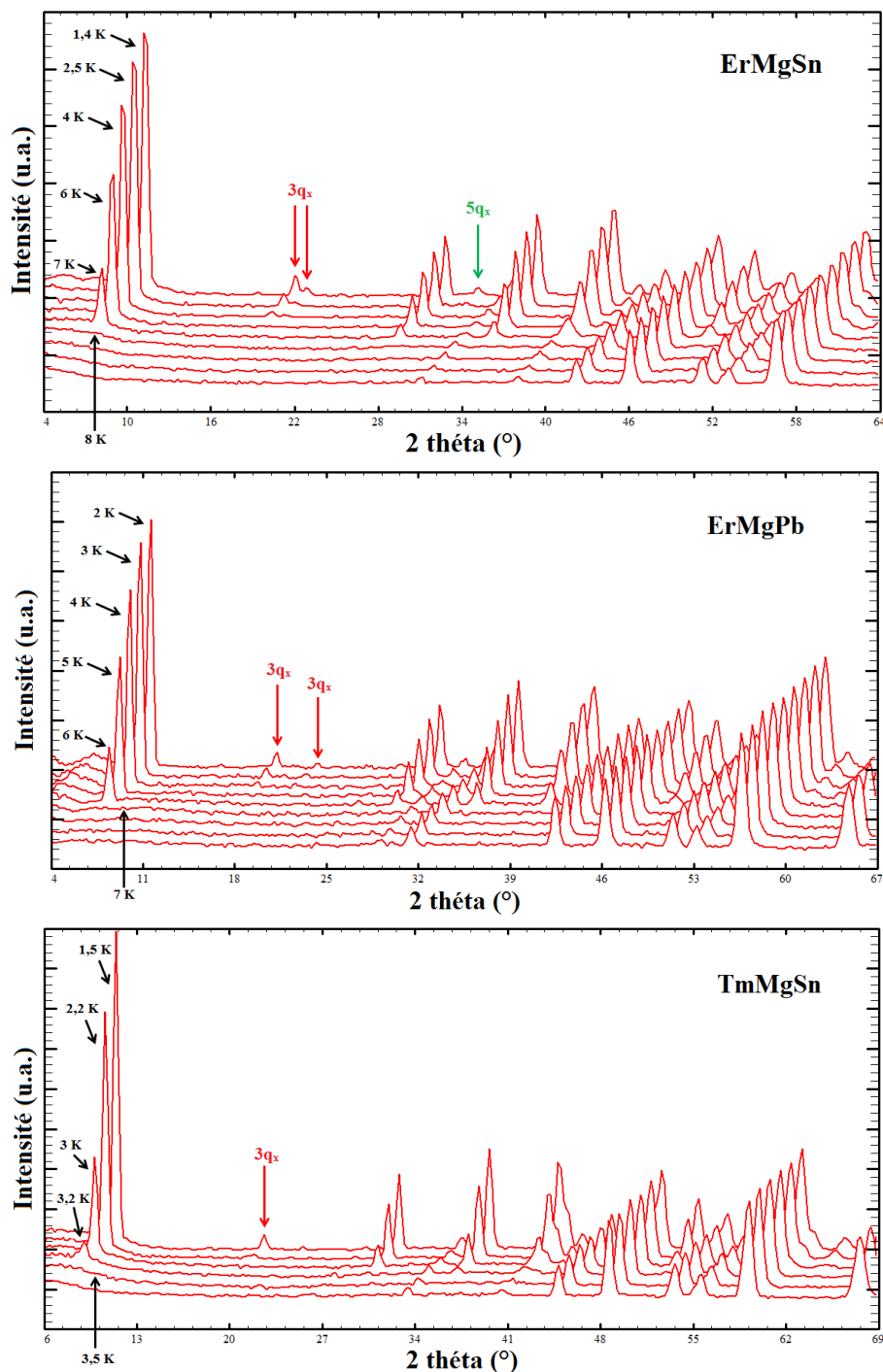


Figure 3.37 : Diffractogrammes neutroniques enregistrés à différentes températures (points fixes) pour les composés ErMgSn, ErMgPb et TmMgSn.

3.5.2.6. Le composé TmMgPb

Les raies de diffraction observées à 8 K correspondent aux pics d'origine nucléaire du composé TmMgPb. Les diffractogrammes mesurés à 2 et 1,4 K présentent de nombreux pics supplémentaires d'origine magnétique (figure 3.38).

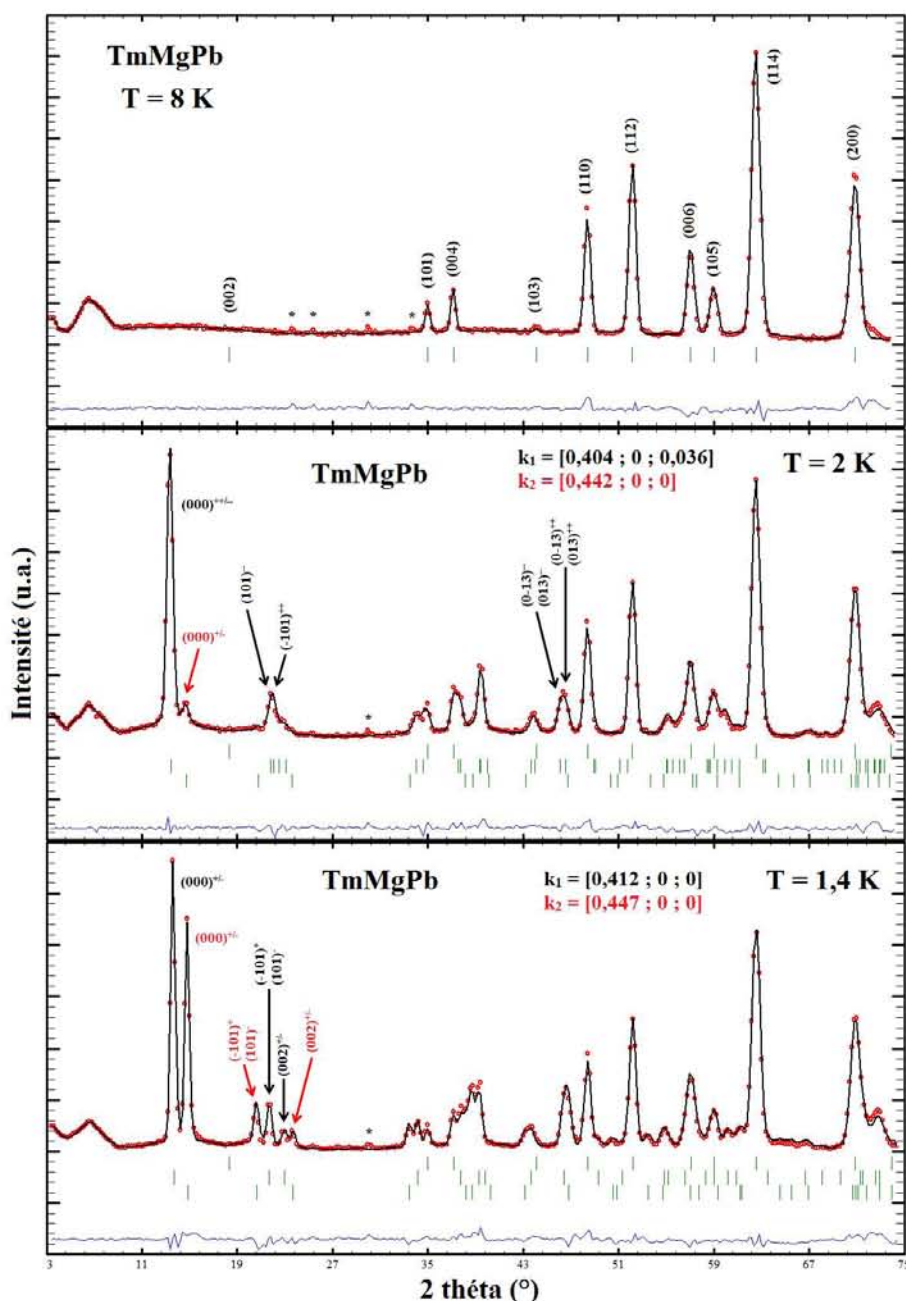


Figure 3.38 : Diffractogrammes neutroniques du composé TmMgPb à 8, 2 et 1,4 K .

Les raies magnétiques observées à 1,4 K peuvent être indexées en introduisant deux vecteurs de propagation $k = [q_x ; 0 ; 0]$ avec $q_x = 0,412(1)$ pour la phase magnétique "1" et $0,447(1)$ pour la phase magnétique "2". Sur le diffractogramme enregistré à 2 K, les intensités

des pics correspondants à la seconde phase magnétique sont nettement réduites et la largeur des raies de la phase magnétique "1" est relativement importante. L'élargissement semble dû à une faible composante q_y ou q_z . Ces résultats confirment la mise en ordre antiferromagnétique à très basse température du composé TmMgPb et suggèrent une structure magnétique incommensurable évoluant avec la température.

Tableau 3.13 : Résultats des affinements neutroniques du composé TmMgPb à 8, 2 et 1,4 K.

TmMgPb			
	8 K	2 K	1,4 K
a (Å)	4,347(2)	4,347(1)	4,347(1)
c (Å)	15,828(5)	15,826(4)	15,824(4)
z_{Tm}	0,333(1)	0,335(1)	0,334(1)
z_{Pb}	0,139(1)	0,140(1)	0,140(2)
<i>Modulation sinusoïdale 1</i>			
θ (°)	-	0	0
$A(q)_{Tm}$	-	5,83(5)	5,70(6)
q_x	-	0,404(1)	0,412(1)
q_z	-	0,036(2)	0
μ_{Tm}^a (μ_B)	-	4,12	4,03
<i>Modulation sinusoïdale 2</i>			
θ (°)	-	0	0
$A(q)_{Tm}$	-	1,65(8)	5,49(6)
q_x	-	0,442(2)	0,447(1)
μ_{Tm}^a (μ_B)	-	1,17	3,88
$\mu_{Tm\ total}^a$ (μ_B)	-	5,29	7,91
R_{Bragg} ; R_f	6,61 ; 4,47	2,78 ; 2,38	3,94 ; 2,80
R_{magn}	- ; -	8,47 ; 21,4	8,85 ; 13,3
R_{wp} ; R_{exp} ; χ^2	2,24 ; 0,82 ; 7,49	2,50 ; 0,74 ; 11,3	3,41 ; 0,47 ; 53,7

^a Moments magnétiques moyens μ_i dans une structure modulée sinusoïdalement en amplitude (*Sine-modulated*) calculés à partir de l'amplitude $A(q)_i$ avec la relation $\mu = A(q)2^{-1/2}$

L'intensité non nulle des raies (hkl) avec $l = 3n$ indique que les moments magnétiques des atomes en position (0, 0, z_R) et (0, 0, $-z_R$) ne sont pas en opposition de phase ($z_R \sim 1/3$). Les meilleurs affinements à 2 et 1,4 K conduisent à des valeurs de l'angle θ de 0°, et à des déphasages quasiment nuls. Ces valeurs de déphasage et leurs erreurs relatives sont du même ordre de grandeur ce qui suggère que les atomes en position (0, 0, z_R) et (0, 0, $-z_R$) ont le même signe et la même valeur d'amplitude. Les résultats des affinements à 8, 2 et 1,4 K sont

rassemblés dans le tableau 3.13. Ces résultats ont été obtenus en considérant un arrangement axial modulé sinusoïdalement en amplitude selon la direction $[100]$ sans déphasage entre les atomes en position $(0, 0, z_R)$ et $(0, 0, -z_R)$. L'absence d'harmoniques magnétiques ($3q_x$) ne permet pas de conclure à une éventuelle structure créneau à très basse température. Une représentation de la structure de la phase magnétique "1" à la température de 1,4 K est montrée sur la figure 3.39. Cette structure est caractérisée par des plans (b,c) ferromagnétiques qui se couplent soit antiferromagnétiquement soit ferromagnétiquement entre eux suivant le déphasage entre la sinusoïde magnétique et la structure nucléaire.

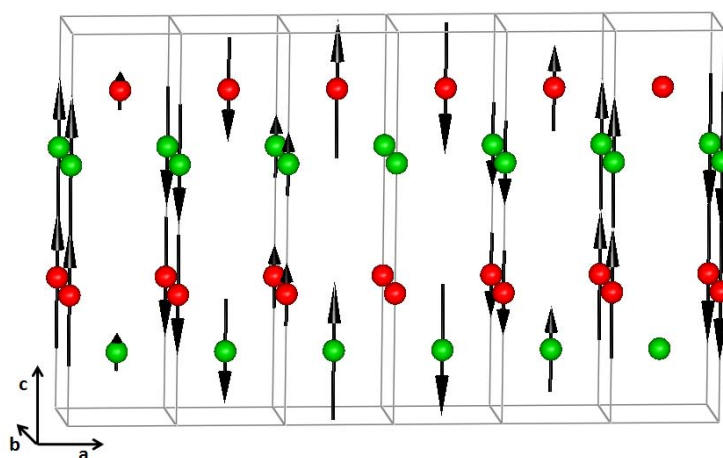


Figure 3.39 : Structure de la phase magnétique "1" à 1,4 K du composé TmMgPb.

Les diffractogrammes du composé TmMgPb enregistrés de manière isotherme à différentes températures sont montrés sur la figure 3.40. On remarque que ce composé s'ordonne magnétiquement en dessous de 3 K. Même si on observe clairement la croissance des pics magnétiques correspondants à la phase magnétique "1" avant ceux de la phase magnétique "2", il n'est pas possible de déterminer la valeur exacte de la température à laquelle cette dernière apparaît.

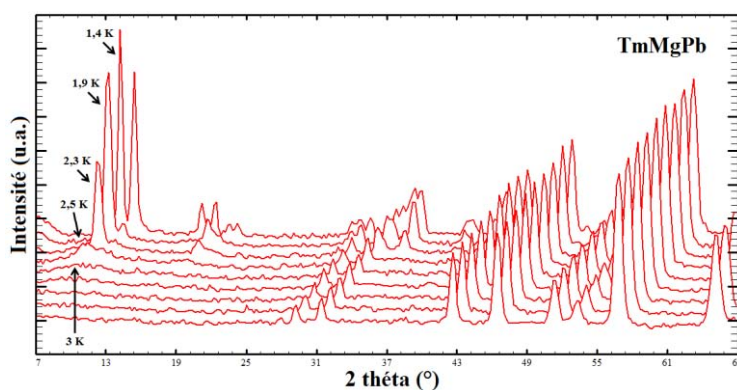


Figure 3.40 : Diffractogrammes neutroniques enregistrés à différentes températures (points fixes) pour le composé TmMgPb.

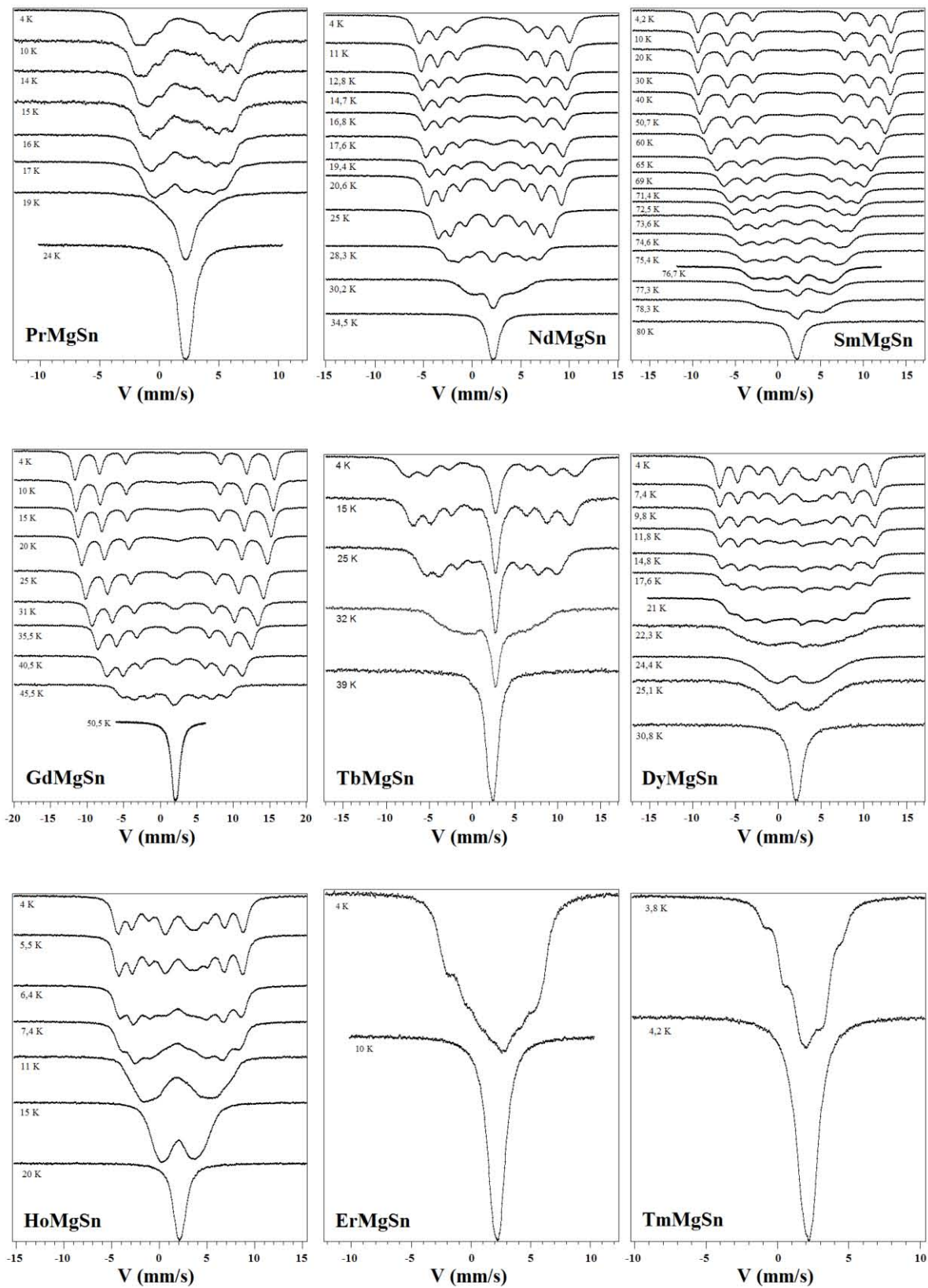


Figure 3.41 : Evolution thermique des spectres Mössbauer (^{119}Sn) des composés RMgSn isotypes de CeScSi .

3.6. Etude par spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn

Les composés RMgSn ($R = \text{Ce-Nd, Sm, Gd-Tm}$) ont été étudiés par spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn du domaine paramagnétique jusqu'à 4 K.

3.6.1. Les composés RMgSn isotopes de CeScSi

3.6.1.1. Domaine paramagnétique ($T > T_N$)

La figure 3.41 présente les spectres enregistrés dans le domaine paramagnétique de chaque phase ($T > T_N$). Les spectres ont été ajustés avec un doublet quadripolaire en accord avec les données structurales. Le tableau 3.14 regroupe l'ensemble des paramètres hyperfins ajustés (B_{hf} et σ_H sont respectivement le champ hyperfin moyen et l'écart-type de la distribution de champ hyperfin définis plus loin). Les largeurs de raies à mi-hauteur Γ sont de $\sim 1,0 \pm 0,06$ mm/s, valeur raisonnable pour l'isotope ^{119}Sn . Les déplacements isomériques sont donnés par rapport à BaSnO_3 , à température ambiante, et valent tous $\sim 2,05 \pm 0,04$ mm/s, valeurs classiques pour des composés intermétalliques [22,23].

Tableau 3.14 : Paramètres hyperfins des composés RMgSn .

Composé	$T > T_N$			$T \sim 4 \text{ K}$			
	IS (mm/s) $\pm 0,04$	EQ (mm/s) $\pm 0,06$	Γ (mm/s) $\pm 0,06$	IS (mm/s) $\pm 0,04$	ε (mm/s) $\pm 0,02$	B_{hf} (kG)	σ_H^* (kG)
PrMgSn	2,09	0,57	1,08	2,07	0,12	59	16
NdMgSn	2,07	0,58	1,02	2,07	0,12	103	24
SmMgSn	2,07	0,55	1,28	2,07	-0,23	159	24
GdMgSn	2,02	0,50	1,02	2,02	0,12	188	41
TbMgSn	2,02	0,49	0,93	2,00	0,14	130	25
DyMgSn	2,03	0,45	1,16	2,00	0,14	92	47
HoMgSn	2,00	0,54	1,02	2,00	0,14	68	35
ErMgSn	2,02	0,58	1,21	2,02	-0,29	39	23
TmMgSn	2,00	0,58	1,38	1,97	-0,28	-	-

* : voir texte

3.6.1.2. Domaine ordonné ($T > T_N$)

L'évolution thermique des spectres Mössbauer de chaque composé est présentée sur la figure 3.41. Les températures de mise en ordre qui s'en déduisent sont en bon accord avec celles déterminées par mesures magnétiques macroscopiques et diffraction des neutrons. Les

spectres des composés ErMgSn et TmMgSn sont mal résolus, compte tenu du fait que leurs T_N sont très proches de la température de mesure.

A 4,2 K, la plupart des spectres montrent la présence d'un sextuplet magnétique aux pics plus ou moins élargis et d'une raie "centrale" décalée vers les vitesses positives qui provient de la présence d'une très faible proportion d'étain métallique β -Sn. Il faut également remarquer la présence d'une raie, très proche de celle de β -Sn dont l'amplitude croît avec la température et qui ne peut donc pas être attribuée à l'impureté (*cf.* ci-dessous).

3.6.1.3. Calcul des distributions de champ magnétique hyperfin

Dans ces conditions, et compte tenu des structures magnétiques modulées en amplitude déduites de la diffraction des neutrons, l'ajustement des spectres Mössbauer d'étain 119 est effectué par une méthode classique de calcul des distributions de champ magnétique hyperfin $P(H)$, la méthode de Hesse-Rübartsch sous contrainte [24]. Il repose sur la description du spectre comme étant une somme de N composantes à six raies de forme lorentzienne, de largeur à mi-hauteur Γ . La distribution calculée est ainsi un histogramme de N pas égaux à ΔH . Chaque composante a un champ hyperfin $H_i = (i - 1/2)\Delta H$ ($i = 1, \dots, N$) et un poids $P(H_i)\Delta H$ qu'il s'agit de déterminer. Ce poids représente la fraction des atomes d'étain dont le champ magnétique hyperfin est compris entre $H_i - \Delta H/2$ et $H_i + \Delta H/2$ ($\sum_{i=1}^N P(H_i)\Delta H = 1$). Mathématiquement, ce problème inverse, qui permet de remonter du spectre à la distribution de champ hyperfin, appartient à la classe des problèmes mal posés, c'est-à-dire que de petits changements du spectre peuvent produire de grandes modifications des distributions résultantes. Des méthodes de régularisation, qui prennent en compte des contraintes très générales sur les distributions calculées ($P(H) \geq 0$) [24], sont alors requises pour le traitement de données expérimentales bruitées. La méthode utilisée dérive ainsi de la méthode des moindres carrés sous contrainte par l'ajout d'un terme de lissage qui est le carré d'une approximation de la dérivée seconde de la distribution cherchée. Le choix du poids du terme de lissage résulte d'un compromis. Il doit être suffisamment grand pour lisser les oscillations excessives qui apparaissent quand le poids est faible et/ou que ΔH est petit, mais pas trop grand pour éviter de distordre les composantes principales de la distribution de manière excessive. L'expérience accumulée au fil des années dans l'utilisation de ces méthodes démontre que les distributions ainsi obtenues sont de très bonnes approximations des distributions théoriques à partir desquelles il est possible d'obtenir des

valeurs précises des distributions de champ hyperfin cumulées $F(H_k) = \sum_{i=1}^k H_i P(H_i) \Delta H$, des champs magnétiques hyperfins moyens, $\langle H \rangle = \sum_{i=1}^N H_i P(H_i) \Delta H$ et des écart-types des distributions de champ, $\sigma_H = (\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2)^{1/2}$ avec $\langle H^2 \rangle = \sum_{i=1}^N H_i^2 P(H_i) \Delta H$.

Le calcul de ces distributions requiert de se donner les autres paramètres hyperfins, c'est-à-dire le déplacement isomérique IS_i , le déplacement quadripolaire ε_i et la largeur de raie Γ de chacun des N sextets élémentaires. L'existence d'un site unique d'étain dans la structure des composés étudiés et la symétrie de ce site ($4mm$) imposent (i) que le déplacement isomérique, $IS_i = IS$ et l'effet quadripolaire, $EQ_i = EQ$ soient les mêmes pour toutes les composantes des spectres, (ii) que le paramètre d'asymétrie η soit égal à zéro pour toutes ces composantes. Dans l'état paramagnétique, des spectres de poudre dont les grains ont des orientations aléatoires ne permettent de déterminer que la valeur absolue de EQ ($\eta = 0$). Si l'angle θ_i entre la direction du champ hyperfin de la $i^{\text{ème}}$ composante et l'axe principal Oz du tenseur gradient de champ électrique, selon l'axe 4, est égal à zéro, alors le déplacement quadripolaire dans l'état magnétique vaut rigoureusement $\varepsilon_i = EQ/2$ alors qu'il vaut $\varepsilon_i = EQ (3\cos^2\theta_i - 1)/4$ au premier ordre en perturbation lorsque θ_i est différent de zéro. Cette approximation du premier ordre s'applique à tous les cas étudiés car l'effet quadripolaire est faible, de l'ordre de 0,5 mm/s (environ une demi-largeur de raie) et que l'interaction quadripolaire est petite devant l'interaction magnétique car le rapport $R = |EQ/g_{3/2}H|$, avec $g_{3/2}(^{119}\text{Sn}) = 0,018 \text{ mm.s}^{-1}.\text{kG}^{-1}$, vaut de l'ordre de 0,3 pour un champ hyperfin de 100 kG.

Chaque composante du spectre se compose alors de six raies numérotées de 1 à 6 en allant des vitesses négatives aux vitesses positives. Les positions des six raies $\nu_i (i = 1, \dots, 6)$ de la composante de champ hyperfin $H_i = (i - 1/2)\Delta H$ sont données au premier ordre par $\nu_i = \alpha_i H_i + \beta_i \varepsilon_i + IS$ ($i = 1, \dots, 6$) où les α_i sont des constantes caractéristiques du noyau de ^{119}Sn , avec $\alpha_6 = -\alpha_1 = 0,06842 \text{ mm.s}^{-1}.\text{kG}^{-1}$, $\alpha_5 = -\alpha_2 = 0,05042 \text{ mm.s}^{-1}.\text{kG}^{-1}$, $\alpha_4 = -\alpha_3 = 0,03242 \text{ mm.s}^{-1}.\text{kG}^{-1}$. Les paramètres β_i valent -1 sauf $\beta_1 = \beta_6 = 1$. Ces relations sont invariantes par le changement de H_i en $-H_i$. Des spectres Mössbauer à champ nul ne permettent pas de déterminer le signe du champ hyperfin, c'est pourquoi le champ déterminé dans ces expériences est la valeur absolue de H_i .

Les spectres des composés étudiés montrent une asymétrie à 4 K : l'intervalle entre les raies ν_1 et ν_2 diffère de l'intervalle entre les raies ν_5 et ν_6 . Cette différence conduit à une valeur bien définie de ε , identique pour toutes les composantes de la distribution de champ hyperfin. L'intervalle $[\nu_1 - \nu_2]$ est plus grand que l'intervalle $[\nu_5 - \nu_6]$ pour les composés SmMgSn ,

ErMgSn et TmMgSn (figure 3.41). La valeur de ε est alors négative ($\sim -0,23$ mm/s pour SmMgSn et $\sim -0,28$ mm/s pour (Er,Tm)MgSn), proche en valeur absolue de la moitié de l'effet quadripolaire $|EQ|/2$ ($\sim -0,28$ mm/s) mesuré dans l'état paramagnétique de ces composés (tableau 3.14).

L'angle θ_i vaut ainsi 0, quel que soit i , et l'effet quadripolaire EQ est négatif. Ce résultat est en accord avec les structures axiales des composés ErMgSn et TmMgSn et permet d'avancer que le composé SmMgSn, non mesuré par diffraction des neutrons, présente également un arrangement magnétique suivant un axe de facile d'aimantation.

Pour les autres composés (Pr, Nd, Gd-Ho), l'intervalle $[\nu_5-\nu_6]$ est plus grand que l'intervalle $[\nu_1-\nu_2]$ (figure 3.41). La valeur de ε est alors positive ($\sim 0,13$ mm/s) et proche du quart de l'effet quadripolaire $|EQ|/4$ ($\sim 0,13$ mm/s) mesuré dans l'état paramagnétique de ces composés (tableau 3.14). Ce fait montre que tous les angles θ_i sont voisins de 90° en accord avec les résultats de la diffraction neutronique. Il permet également d'en déduire que le composé GdMgSn, non mesuré par diffraction des neutrons, présente également un arrangement magnétique suivant un plan de facile d'aimantation.

L'asymétrie observée à 4 K pour un composé donné reste bien visible à toute température inférieure à la température de transition magnétique. Au contraire du bloc des quatre raies extérieures $[\nu_1, \nu_2, \nu_5, \nu_6]$, le bloc formé par les quatre raies centrales de chaque composante $[\nu_2, \nu_3, \nu_4, \nu_5]$ possède une configuration symétrique par rapport au déplacement isomérique IS décalé de $-\varepsilon$. Les ajustements des spectres montrent que les valeurs de IS et de ε restent essentiellement égales à leurs valeurs à $T = 4,2$ K dans les domaines de basses températures explorés. Il ne reste donc plus qu'à se donner la largeur de raie commune Γ . Les caractéristiques du premier état excité du noyau de ^{119}Sn font que cette largeur ne peut pas être inférieure à 0,6 mm/s. Les largeurs expérimentales typiques sont plutôt de l'ordre de 0,8-0,9 mm/s. La largeur Γ peut être augmentée jusqu'à $\sim 1,3$ mm/s pour prendre en compte d'éventuels effets d'épaisseur et l'effet de petites fluctuations de température au voisinage des températures de transition lorsque le champ hyperfin varie rapidement avec la température. La largeur utilisée dans la plupart des ajustements est $\Gamma = 0,60$ mm/s.

Tous les déplacements isomériques sont repérés par rapport à BaSnO₃ à la température ambiante, oxyde dont le déplacement isomérique vaut donc 0 par convention. La plupart des spectres montrent la présence à très basse température d'une raie décalée vers les vitesses positives par rapport au centre du bloc des quatre raies centrales des spectres. Cette raie provient de la présence d'une très faible proportion d'étain métallique $\beta\text{-Sn}$. Le spectre

Mössbauer de β -Sn à la température ambiante se compose d'une raie légèrement élargie ($\Gamma = 0,95$ mm/s) avec un déplacement isomérique de $2,52 \pm 0,03$ mm/s. Ce déplacement isomérique augmente d'environ 0,04 mm/s quand β -Sn est refroidi jusqu'à 77 K [25]. Un effet quadripolaire, $EQ = 0,41 \pm 0,04$ mm/s est mesuré à 11 K. Le spectre de basse température de β -Sn peut être représenté de façon satisfaisante par une raie unique élargie ($\Gamma \sim 1,3$ mm/s). L'étain métallique, β -Sn, a la particularité d'avoir un facteur Lamb-Mössbauer qui est très faible à la température ambiante $f_{LM}(300K) = 0,04 \pm 0,01$ [25], $0,060 \pm 0,002$ [26] et 0,022 pour des nanoparticules de 25 nm de diamètre [26]. Ce facteur augmente très fortement quand la température décroît et vaut $0,715 \pm 0,01$ [25] à 10 K. Dans ces conditions, de l'étain métallique β -Sn, en faible proportion par rapport à une phase de facteur Lamb-Mössbauer classique ($\sim$ qq %), est indétectable à la température ambiante. Il ne devient détectable qu'à très basse température. Au voisinage de 4 K, il devient visible sur les spectres des composés (Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, figure 3.41) et a été pris en compte dans les ajustements des spectres par des distributions de champ magnétique hyperfin.

De plus, quel que soit R, les spectres montrent qu'un pic apparaît au centre du bloc des raies [ν_2 , ν_3 , ν_4 , ν_5] et que sa proportion augmente avec la température (figure 3.41 et Annexe C). Ce pic s'interprète simplement en termes de déformations d'une modulation périodique spatiale de champ hyperfin, essentiellement en forme de créneau à 4 K (un champ unique), qui font apparaître des composantes à bas champ.

Les affinements des spectres des composés RMgSn (Pr, Nd, Sm, Gd-Tm) réalisés selon cette méthode classique de calcul (distributions de champ magnétique hyperfin) sont présentés en annexe C.

La détermination des formes de ces modulations selon le composé et en fonction de la température devra s'appuyer sur les résultats de la diffraction neutronique. Quelques résultats généraux peuvent être donnés dans le cas d'une modulation périodique incommensurable du champ hyperfin de période T_s et d'amplitude H_m . Cette modulation s'écrit $H = H_m f(x)$, avec $f(x) \geq 0$ car on mesure $H = |H_{hyp}|$. L'incommensurabilité entraîne que la distribution de la variable x est uniforme entre 0 et T_s . La distribution de champ hyperfin se déduit alors de celle de x par la relation $P(H) = \frac{1}{T_s} \int_0^{T_s} \delta(H - H_m f(x)) dx$. Si $f(x)$ est telle que $\frac{1}{T_s} \int_0^{T_s} f(x) dx = 1$, alors le champ hyperfin moyen est $\langle H \rangle = H_m$, le moment d'ordre 2 est donné par $\langle H^2 \rangle = \frac{H_m^2}{T_s} \int_0^{T_s} f^2(x) dx$ et l'écart-type vaut $\sigma_H = (\langle H^2 \rangle - H_m^2)^{1/2}$.

Dans le cas particulier d'une onde sinusoïdale incommensurable :

$$H = \frac{\pi H_m}{2} \sin(x) \left(f(x) = \frac{\pi}{2} \sin(x), T_s = \pi \right),$$

le champ maximum, le champ moyen et l'écart-type valent respectivement :

$$H_M = \frac{\pi H_m}{2}, \quad H_m, \quad \sigma_H = H_m \sqrt{\left(\frac{\pi^2}{8} - 1\right)}.$$

La densité de champ magnétique hyperfin s'écrit enfin :

$$P(H) = \frac{2}{\pi \sqrt{H_M^2 - H^2}} \quad (0 \leq H \leq H_M) [27,28].$$

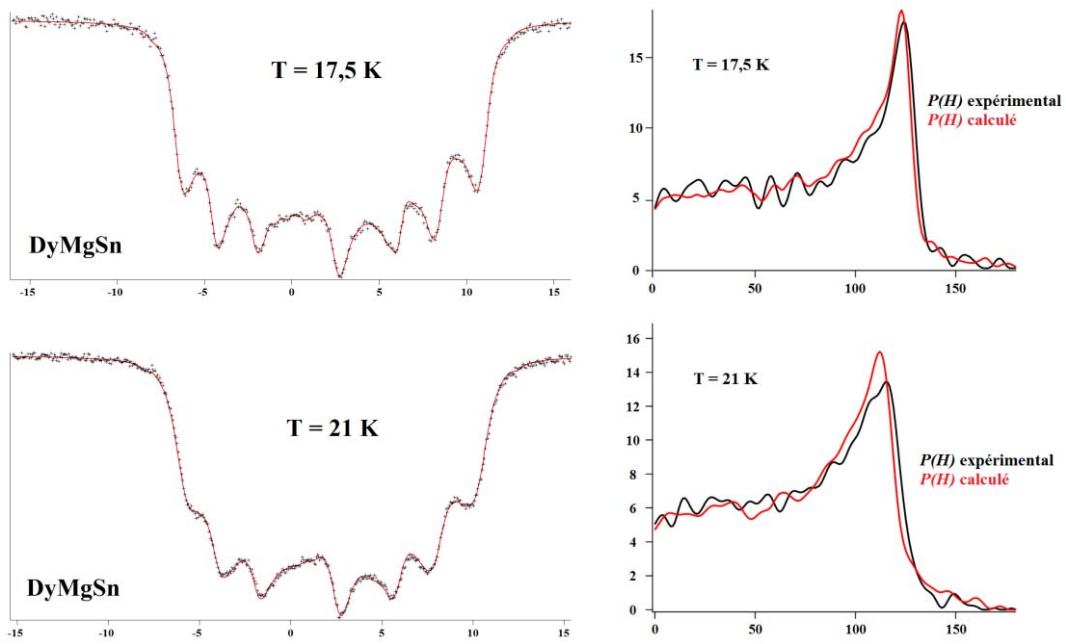


Figure 3.42 : Spectres Mössbauer (^{119}Sn) et distributions de champ magnétique hyperfin du composé DyMgSn à 17,5 et 21 K.

Une telle distribution est totalement déterminée par la seule donnée du champ hyperfin moyen ou du champ hyperfin maximum. Elle donne naissance à une forme de spectre caractéristique qui est celle des spectres de DyMgSn à 17,5 K et à 21 K (figure 3.42). Il n'est pas raisonnable de comparer directement la "densité" calculée par la méthode de Hesse-Rübartsch sous contrainte [24] à la densité théorique qui possède une singularité en $H = H_M$, singularité qui ne peut pas être reproduite numériquement. Les "densités" expérimentales sont en effet des approximations des densités théoriques intégrées sur la largeur d'un pas, intégration qui fait disparaître les éventuelles singularités. La méthode consiste alors à calculer un spectre théorique à partir de la distribution théorique, à le bruite puis à l'ajuster par la méthode qui a servi à ajuster le spectre expérimental. La largeur Γ a été prise

respectivement égale à 1,0 mm/s et à 1,3 mm/s pour la comparaison entre les distributions résultant d'une modulation sinusoïdale incommensurable et les distributions expérimentales à 17,5 K et 21 K. Les champs H_m ont été pris égaux aux champs moyens déterminés expérimentalement $H_m(17,5 \text{ K}) = 125,7 \text{ kG}$ et $H_m(21 \text{ K}) = 115,8 \text{ kG}$. Les déplacements isomériques et quadripolaires sont pris égaux aux valeurs expérimentales. La figure 3.42 montre que les distributions expérimentales sont bien reproduites par ce modèle.

3.6.1.4. Bilan

Deux résultats importants se déduisent de cette étude :

(i) la détermination de la direction de facile aimantation des composés au samarium et au gadolinium dont les structures magnétiques ne peuvent pas être déterminées par diffraction des neutrons à savoir : axiale pour Sm et planaire pour Gd. L'évolution thermique des spectres des composés SmMgSn et GdMgSn suggèrent un arrangement modulé en amplitude et qui tend vers un arrangement de type créneau à 4,2 K comme le montre l'allure des spectres à très basse température de ces composés (figure 3.41 et annexe C) [27,29]. Les structures magnétiques de ces deux composés sont sans doute semblables à celle observée, dans ce travail, pour le composé au néodyme,

(ii) l'existence d'une structure modulée en amplitude (onde de spin complexe), non détectée par la diffraction des neutrons, pour les composés PrMgSn et NdMgSn, au moins au voisinage de la température de Néel.

3.6.1.5. Analyse des valeurs des champs hyperfins

Pour une série de composés isostructuraux, le champ magnétique hyperfin (B_{hf}) est généralement, en première approximation, proportionnel au nombre de spin des atomes de terre rare [30].

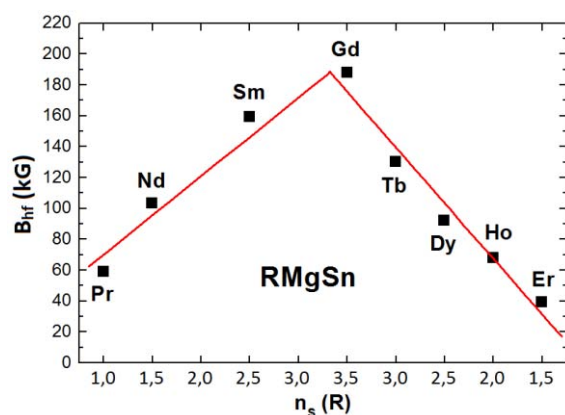


Figure 3.43 : Evolution du champ magnétique hyperfin moyen perçu par les atomes d'étain dans les composés RMgSn isotypes de CeScSi en fonction du nombre de spin de la terre rare. (Remarque : les droites ne sont qu'un guide visuel.)

Pour les composés RMgSn, la valeur maximale du champ magnétique hyperfin augmente progressivement du praséodyme (65 kG) jusqu'au gadolinium (203 kG) puis diminue jusqu'au terbium (tableau 3.14), en relativement bon accord avec le nombre de spin de la terre rare (figure 3.43).

3.6.2. Les composés CeMgSn et PrMgSn isotypes de TiNiSi

3.6.2.1. Le composé CeMgSn

L'évolution thermique des spectres du composé CeMgSn est présentée sur la figure 3.44. La mise en ordre magnétique apparaît entre 15 et 10 K, en bon accord avec celle déterminée par mesures magnétiques macroscopiques ($T_N = 12$ K) et par diffraction des neutrons ($T_N = 13$ K).

Dans l'état paramagnétique, le spectre a été ajusté avec un doublet quadripolaire, en accord avec les données structurales. Le déplacement isomérique (1,97 mm/s) est classique pour un composé intermétallique [22,23]. L'effet quadripolaire ($|EQ| \sim 0,81$ mm/s) est un peu plus élevé que dans la forme CeScSi en accord avec l'environnement plus déformé du site d'étain.

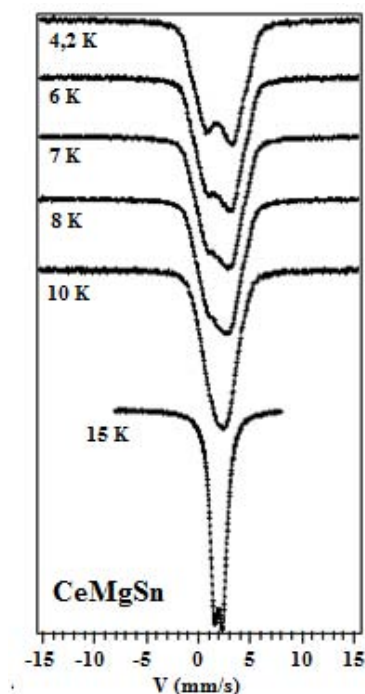


Figure 3.44 : Evolution thermique des spectres Mössbauer du composé CeMgSn isotype de TiNiSi.

Dans le domaine ordonné, compte tenu de la structure magnétique complexe déduite de la diffraction des neutrons, l'ajustement des spectres a été effectué par la méthode de calcul

des distributions de champ magnétique hyperfin $P(H)$ (cf. ci-dessus). Les résultats sont présentés en annexe C et les paramètres hyperfins sont regroupés dans le tableau 3.15.

Tableau 3.15 : Paramètres hyperfins du composé CeMgSn isotype de TiNiSi.

	$T > T_{\text{ordre}}$			$T \sim 4 \text{ K}$			
	IS (mm/s)	EQ (mm/s)	Γ (mm/s)	IS (mm/s)	ε (mm/s)	B_{hf} (kG)	σ_H (kG)
	$\pm 0,04$	$\pm 0,06$	$\pm 0,06$	$\pm 0,04$	$\pm 0,04$		
CeMgSn	1,97	0,81	0,95	1,95	-0,03	25	15

Pour exploiter plus avant ces résultats, il sera nécessaire de connaître l'orientation des axes principaux du tenseur GCE. Dans la structure orthorhombique de CeMgSn, il y a un seul site d'étain en position $4c$, de symétrie ponctuelle $.m..$ Il s'en déduit que deux des axes principaux se situent dans le plan (a,c) tandis que le troisième est dirigé le long de l'axe b sans pour autant savoir lequel est l'axe V_{ZZ} . De plus, le paramètre d'asymétrie η est différent de zéro. Les valeurs de $|EQ|$ et ε (tableau 3.15) démontrent que θ est différent de zéro, $\theta > \sim 42^\circ$ (figure 2 de la référence [31]), la valeur précise de θ dépendant des valeurs de η et de ϕ et du signe de EQ. Ce résultat est en accord avec la structure magnétique déduite de la diffraction des neutrons. Le champ maximum transféré au site Sn par les atomes de cérium est de 40 kG, valeur qui s'inscrit bien sur la courbe de la figure 3.43, en accord avec la coordinence similaire de la terre rare.

3.6.2.2. Le composé PrMgSn (H.T.)

La forme type TiNiSi du composé PrMgSn n'ayant pu être obtenue pure, nous ne présentons ici qu'une rampe thermique mesurée pour le mélange des phases haute et basse température (figure 3.45).

Dans l'état paramagnétique ($T = 60 \text{ K}$), le spectre est caractérisé par un doublet quadripolaire correspondant à la convolution des doublets correspondants aux phases $H.T.$ (TiNiSi) et $B.T.$ (CeScSi) présentent dans l'échantillon en proportion $\sim 50/50$. Il est difficile dans ces conditions de préciser les valeurs de $|EQ|$ et de IS dans le domaine paramagnétique de la forme TiNiSi.

Entre 45 et 25 K, les spectres sont constitués d'un sextuplet aux raies élargies et aux amplitudes anormales (phase $H.T.$) et d'un singulet élargi (phase $B.T.$). Leurs ajustements ont été effectués par la méthode de calcul des distributions de champ magnétique hyperfin $P(H)$

avec $IS = 2,07$ mm/s et $\varepsilon = 0,16$ mm/s pour la forme *H.T.* et les paramètres hyperfins affinés (tableau 3.14) pour la forme *B.T.* (pic central). Les distributions $P(H)$ présentent un épaulement du pic principal du côté des bas champs qui évolue peu avec la température. Si ces distributions s'interprètent en termes de modulations, ces modulations changent peu avec la température, même si elles pourraient varier légèrement autour de 45 K.

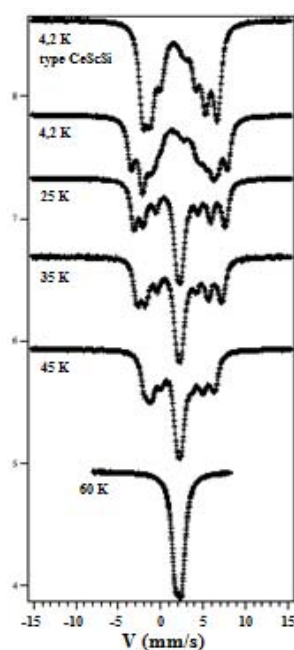


Figure 3.45 : Evolution thermique des spectres Mössbauer du composé PrMgSn mixte (forme *H.T.* TiNiSi et *B.T.* CeScSi).

A 4,2 K, le champ magnétique hyperfin maximum transféré au site d'étain de la forme TiNiSi a été affiné après amincissement du spectre expérimental (Figure 3.46). La valeur obtenue (~ 83 kG) est un peu plus importante que celle observée pour la forme *B.T.* (64 kG) probablement en liaison avec le moment magnétique porté par le praséodyme et déterminé par diffraction des neutrons : $\sim 3 \mu_B$ pour la forme *H.T.* contre $\sim 2,5 \mu_B$ pour la forme *B.T.*. Les résultats des affinements sont présentés en annexe C.

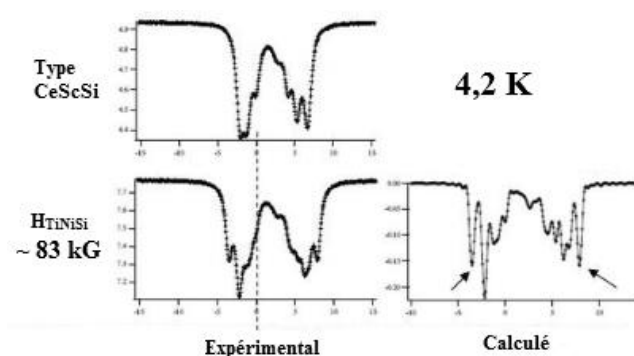


Figure 3.46 : Comparaison des spectres Mössbauer expérimentaux et calculé "aminci" du composé PrMgSn.

3.7. Discussion

3.7.1. Stabilité et cristallographie

La grande stabilité du type structural CeScSi parmi les séries de composés RMgSn et RMgPb semble être due à la forte hybridation des états p de l'étain, s et p du magnésium et d de la terre rare conduisant à des liaisons fortes entre les atomes R et X et entre les atomes T et X. Ceci indique notamment que la stabilité du type CeScSi est basée sur l'existence des polyèdres RX_5 et TX_4 en accord avec la description cristallographique. La valeur constante du rapport c/a des paramètres de maille, que ce soit pour les stannures ou les plombures, indique une adaptation dans les trois directions de l'espace, de la structure CeScSi à la taille de la terre rare. Ceci est particulièrement vrai pour les composés RMgPb, tandis que la présence de composés isotypes de TiNiSi dans la série RMgSn indique que le type structural CeScSi n'est pas le plus favorable lorsque la taille de la terre rare devient trop importante par rapport à celle de l'élément p. Cette transition structurale du type CeScSi vers le type TiNiSi peut être expliquée par un volume de maille plus petit dans la structure TiNiSi qui entraîne une réduction des largeurs de bandes des états électroniques et donc une diminution de l'énergie totale du système.

L'existence du composé PrMgSn dans les deux types structuraux TiNiSi et CeScSi est un résultat cristallographique original observé pour la première fois dans une série de composés intermétalliques ternaires équiatomiques. Ce résultat permet de déduire une valeur critique de la taille de l'élément R pour laquelle cette transition structurale se produit. Dans la série RMgSn, cette valeur correspond à la taille du rayon ionique du praséodyme ($R^{3+} \sim 1,03 \text{ \AA}$).

3.7.2. Propriétés magnétiques

Un des résultats les plus remarquables concerne la mise en ordre antiferromagnétique des composés RMgSn et RMgPb isotypes de CeScSi, alors que les composés cristallisant dans cette structure-type sont pour la plupart ferromagnétiques. En effet, les composés RScSi et RScGe ($R = \text{Nd, Sm, Gd}$) et TbScGe présentent un comportement ferromagnétique avec des températures de mise en ordre particulièrement élevées ($175 \text{ K} < T_C < 354 \text{ K}$) [1,3,32-39], tandis que les composés PrScSi et PrScGe présentent une mise en ordre antiferromagnétique respectivement en dessous de $T_N = 145 \text{ K}$ et $T_N = 140 \text{ K}$ [1,3]. Le composé PrScGe présente également deux transitions magnétiques aux alentours de 82 K et 62 K correspondant à des

structures ferrimagnétiques commensurables de vecteur de propagation $[0, 0, \frac{1}{2}]$ [3]. Les propriétés magnétiques des composés CeScSi et CeScGe sont ambiguës. Certaines études indiquent que ces composés ont un comportement ferromagnétique [40-42], alors que d'autres concluent à un ordre antiferromagnétique [37,41,43,44]. Les composés ternaires GdTiGe et TbTiGe et pseudo-ternaires obtenus par substitution chimique, insertion de carbone ou d'hydrogène, isotypes de CeScSi sont caractérisés par un comportement ferromagnétique [9,13,36,45-47]. Les composés RZrSb (R = Gd-Tm) présentent également un comportement macroscopique ferromagnétique [48] mais avec des températures de mise en ordre nettement inférieures ($T_C \leq 61$ K) à celles rencontrées dans les autres composés de structure CeScSi. La diffraction des neutrons a cependant mis en évidence une structure antiferromagnétique incommensurable hélicoïdale pour le composé ErZrSb [2].

Un autre résultat remarquable concerne la similitude des propriétés magnétiques des composés RMgSn et RMgPb pour lesquels R = Gd-Tm. En effet, les températures de Néel sont identiques pour les terres rares lourdes. Ces températures suivent la relation de de Gennes, indiquant que les interactions magnétiques dominantes, qui déterminent la mise en ordre du sous réseau de terre rare, peuvent être décrites comme des interactions de type R.K.K.Y.. Il est ainsi possible de relier les valeurs de T_N analogues dans ces deux séries de composés à l'existence de distances interatomiques R-R quasiment identiques, associées à des effets électroniques similaires. Les composés SmMgSn et SmMgPb présentent quant à eux les températures de Néel les plus élevées de leur série respective, même si le composé au plomb s'ordonne à une température plus basse que le composé à l'étain. Cette différence de T_N entre les composés RMgSn et RMgPb s'observe également pour les autres terres rares légères. Pour ces composés, les températures de Néel sont supérieures à celles prédites par la relation de de Gennes, indiquant probablement, comme pour les composés RTiGe [13], un fort couplage local entre les électrons $4f$ et les électrons de conduction $5d$ et $6s$. Les composés RMgSn et RMgPb présentent également des températures de Curie paramagnétiques proches de 0 K et des transitions de type métamagnétique pour des champs appliqués relativement faibles, indiquant une compétition entre des interactions ferromagnétiques et antiferromagnétiques.

La similitude des propriétés magnétiques des séries RMgSn et RMgPb s'observe également avec les arrangements magnétiques des composés pour lesquels R = Pr, Nd, Tb-Er. Dans ces séries, on observe une évolution des arrangements magnétiques, d'une structure antiferromagnétique commensurable (R = Pr, Nd) vers une structure incommensurable

modulée suivant une fonction créneau ($R = \text{Dy, Ho, Er}$) en passant par une structure incommensurable modulée sinusoïdalement en amplitude ($R = \text{Tb}$). Des comportements antiferromagnétiques complexes, résultants d'une compétition de couplages ferromagnétiques et antiferromagnétiques, n'avaient été mis en évidence dans la structure CeScSi que pour les composés ErZrSb (structure hélicoïdale) [2] et PrScGe (structure modulée sinusoïdalement en amplitude) [3].

Les composés PrMgX et NdMgX ($X = \text{Sn, Pb}$) sont caractérisés par une structure magnétique antiferromagnétique commensurable suivant la séquence "++--" le long de l'axe c . Les moments magnétiques sont orientés dans la direction $[100]$ et forment un angle θ compris entre 57° et 68° respectivement pour les composés NdMgPb et PrMgSn . Ce type de structure magnétique a déjà été observé entre 140 et 82 K pour le composé PrScGe [3]. Cependant, l'étude par spectrométrie Mössbauer met en évidence, pour les composés PrMgSn et NdMgSn , un arrangement modulé sinusoïdalement en amplitude en dessous de la T_N , qui évolue vers une structure créneau à basse température. Le fait que cette modulation n'ait pas été observée par diffraction des neutrons semble indiquer que le vecteur de propagation de ces composés présente une composante q_α trop petite pour permettre un dédoublement détectable des pics de Bragg d'origine magnétique. Etant donné les fortes similitudes observées entre les composés RMgSn et RMgPb , il est également probable que les composés PrMgPb et NdMgPb présentent un comportement magnétique similaire.

Les composés TbMgSn et TbMgPb présentent, quant à eux, une structure magnétique incommensurable modulée sinusoïdalement en amplitude de T_N jusqu'à 2 K, en accord avec les résultats de la spectrométrie Mössbauer. L'état fondamental du champ électrique cristallin du terbium est un singulet non magnétique (ion non-Kramers), sa structure incommensurable modulée sinusoïdalement en amplitude peut donc être stable jusqu'à 0 K [49,50].

Les composés RMgSn ($R = \text{Dy-Tm}$) et RMgPb ($R = \text{Dy-Er}$) présentent une structure magnétique incommensurable modulée sinusoïdalement en amplitude, qui tend à devenir créneau à basse température. Cette évolution thermique de la structure magnétique est clairement observée avec l'apparition successive des premières harmoniques entières impaires. Ce type de comportement a déjà été observé pour des composés de structures apparentées : NdFeSi_2 (type LaMnSi_2) [30], TbNiSn (type TiNiSi) [51], PrFe_2P_2 (type ThCr_2Si_2) [52] ou CeRuSiH (type CeFeSi) [53]. Pour les composés RMgSn et RMgPb ($R =$

Dy, Ho), cette modulation suivant une fonction créneau est en accord avec l'allure des spectres Mössbauer à 4 K [27,29]. L'état fondamental du champ électrique cristallin des atomes d'erbium étant magnétique (ion Kramers), il implique qu'au zéro absolu les moments magnétiques doivent avoir la même amplitude sur chaque site [49,50]. Ainsi, la structure magnétique des composés ErMgX ($X = \text{Sn, Pb}$) doit devenir créneau à très basse température.

A partir des résultats de la diffraction des neutrons et de la spectrométrie Mössbauer de l'étain 119, l'orientation des moments magnétiques dans les composés RMgSn a pu être déterminée. Pour $R = \text{Pr, Nd, Gd-Ho}$ les moments sont orientés préférentiellement dans le plan (a,b), tandis que pour $R = \text{Sm, Er, Tm}$ ils sont alignés le long de l'axe c . En considérant ces résultats, l'orientation des moments magnétiques déterminés par diffraction des neutrons et la similitude des propriétés magnétiques pour les composés RMgSn et RMgPb , on peut déduire une orientation axiale des moments magnétiques des atomes de samarium et planaire des moments magnétiques des atomes de gadolinium dans les composés au plomb.

Dans les composés isotypes de CeScSi , les atomes R sont sur un site de symétrie $4mm$ et la direction de facile aimantation est essentiellement déterminée par le signe du paramètre de champ cristallin de second ordre donné par la relation $B_2^0 = \alpha_J \langle r^2 \rangle (1 - \sigma_2) A_2^0$ [54], où α_J est le coefficient de Stevens du second ordre de l'ion R^{3+} [55], σ_2 un coefficient d'écrantage et A_2^0 un paramètre qui caractérise le potentiel électrostatique créé par l'environnement. Selon Greedan et Rao [54], une direction de facile aimantation le long de $[001]$ indique que B_2^0 doit être négatif. Ainsi, comme α_J est négatif pour $R = \text{Pr, Nd, Tb-Ho}$ et positif pour $R = \text{Sm, Er, Tm}$, le paramètre A_2^0 doit être négatif, et ce quelle que soit la nature de l'élément X (Sn ou Pb). Pour les composés au gadolinium, le coefficient de Stevens du second ordre étant nul, il ne permet pas de prédire l'orientation des moments magnétiques. Cependant, la spectrométrie Mössbauer a permis de montrer que dans le composé GdMgSn l'orientation des moments est planaire. Etant donné que les propriétés magnétiques des séries RMgSn et RMgPb sont similaires, cette orientation planaire peut être extrapolée au composé GdMgPb .

Dans les deux séries de composés RMgSn et RMgPb , l'orientation des moments magnétiques de la terre rare est inversée par rapport à celle déterminée par diffraction des neutrons pour les composés isostructuraux $\text{TbTi}_{0,85}\text{Mo}_{0,15}\text{Ge}$ [45], RZrSb ($R = \text{Tb-Er}$) [2], TbScGe [3], RTiGeC_x ($R = \text{Tb-Tm}$) [13] et RTiGeB_x ($R = \text{Tb-Er}$, cf. chapitre 4), indiquant une modification du potentiel électrostatique créé par l'environnement et notamment par les atomes du métal de transition.

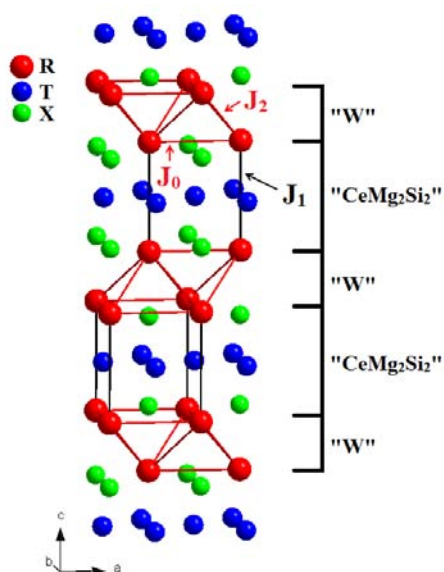


Figure 3.47 : Couplages magnétiques R-R dans les composés RTX isotypes de CeScSi.

Le couplage magnétique J_1 dans le bloc "CeMg₂Si₂" (figure 3.47) dépend de la phase magnétique existant entre les atomes en position $(0, 0, z_R)$ et $(0, 0, -z_R)$. Lorsque les moments magnétiques de ces atomes sont en opposition de phase, le couplage J_1 est exclusivement antiferromagnétique, alors qu'il est exclusivement ferromagnétique lorsque les moments sont en phase. Dans les composés RMgSn et RMgPb isotypes de CeScSi, ce couplage est antiferromagnétique à l'exception du composé TmMgPb (tableau 3.16). L'inversion du signe du couplage J_1 pour ce composé doit provenir d'une modification des interactions de type R.K.K.Y. avec la distance R-R dans les blocs "CeMg₂Si₂".

Tableau 3.16 : Evolution du vecteur de propagation et des couplages magnétiques en fonction de la terre rare dans les composés RMgSn et RMgPb isotypes de CeScSi.

RMgSn	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm
q_x	-	0	0	-	-	0,828	0,830	0,822	0,800	0,795
q_y	-	0	0	-	-	0	0,014	0	0	0
q_z	-	1	1	-	-	0	0	0	0	0
J_2	-	F	F	-	-	F + AF	F + AF	F + AF	F + AF	F + AF
J_0	-	F	F	-	-	F + AF	F + AF	F + AF	F + AF	F + AF
J_1	-	AF	AF	-	-	AF	AF	AF	AF	AF
RMgPb	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm
q_x	0,5	0	0	-	-	0,843	0,841	0,835	0,816	0,412 ; 0,447
q_y	0,5	0	0	-	-	0	0,016	0	0	0 ; 0
q_z	0	1	1	-	-	0	0	0	0	0 ; 0
J_2	F + AF	F	F	-	-	F + AF	F + AF	F + AF	F + AF	F + AF
J_0	AF	F	F	-	-	F + AF	F + AF	F + AF	F + AF	F + AF
J_1	AF	AF	AF	-	-	AF	AF	AF	AF	F

Dans les blocs "W", la nature des couplages J_0 et J_2 (figure 3.47) dépend de la structure magnétique et du vecteur de propagation. La structure magnétique "1" commensurable du composé CeMgPb ($k = [\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; 0]$) conduit à un couplage J_0 exclusivement antiferromagnétique et à un couplage J_2 à la fois ferromagnétique et antiferromagnétique, tandis que celle des composés PrMgX et NdMgX ($X = \text{Sn, Pb}$) ($k = [0; 0; 1]$) conduit à des couplages J_0 et J_2 ferromagnétiques (tableau 3.16). La structure magnétique incommensurable modulée en amplitude des autres composés induit une compétition ferromagnétique – antiferromagnétique des couplages dans le bloc "W". En effet, pour des structures magnétiques modulées en amplitude, l'existence de deux positions d'inversion par maille magnétique engendre une frustration magnétique. La diminution de la composante q_x , avec la taille de la terre rare, induit une diminution de la taille de la maille magnétique (de $\sim 6,4$ à $\sim 4,9$ mailles nucléaires par maille magnétique respectivement pour les composés TbMgPb et TmMgSn) et conduit à une diminution du nombre de couplages ferromagnétiques dans les blocs "W" au profit des couplages antiferromagnétiques (tableau 3.16).

3.8. Conclusions et perspectives

Les composés RMgSn ($R = \text{Pr, Nd, Sm, Gd-Tm}$) et RMgPb ($R = \text{Ce-Nd, Sm, Gd-Tm}$) cristallisent dans la structure-type CeScSi. La grande affinité de ces composés pour cette structure est liée à des liaisons fortes T-X et R-X et à une bonne adaptation de la structure à la taille de l'élément R dans les trois directions de l'espace. La transition structurale du type CeScSi vers le type TiNiSi, observée pour le composé PrMgSn, indique cependant une limite à ces critères.

L'étude des propriétés magnétiques nous a également permis de mettre en évidence les deux premières séries de composés antiferromagnétiques isotypes de CeScSi. Ces composés présentent des comportements magnétiques macroscopiques indiquant une importante compétition entre des couplages ferromagnétiques et antiferromagnétiques : température de Curie paramagnétique proche de 0 K, transition de type métamagnétique.

L'étude de ces composés nous a permis de mettre en évidence des structures magnétiques complexes, pour les composés de structure CeScSi, évoluant avec l'élément R :

(i) Le composé CeMgPb présente deux vecteurs de propagations, $k_1 = [\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; 0]$ et $k_2 = [0,448; \frac{1}{2}; 0]$, conduisant à une maille magnétique environ deux fois plus grande que la

maille cristallographique dans les directions [100] et [010] et modulée sinusoïdalement en amplitude le long de l'axe a .

(ii) Les composés PrMgX et NdMgX ($X = \text{Sn, Pb}$) sont caractérisés par une structure antiferromagnétique commensurable de type "++--" le long de l'axe c .

(iii) Les composés TbMgSn et TbMgPb présentent une structure magnétique incommensurable modulée sinusoïdalement en amplitude jusqu'au zéro absolu dans la direction [100].

(iv) Les composés DyMgSn et DyMgPb sont caractérisés par une structure magnétique incommensurable modulée en amplitude dans les directions [100] et [010]. L'apparition de la première harmonique entière impaire pour le composé DyMgSn et des deux premières pour le composé DyMgPb , indique une mise en ordre antiferromagnétique et une structure de type créneau à très basse température.

(v) Les composés HoMgX , ErMgX et TmMgSn ($X = \text{Sn, Pb}$) présentent une structure magnétique de type créneau suivant la direction [100] justifiée par l'apparition à basse température des premières harmoniques entières impaires $3q_x$ pour les composés ErMgPb et TmMgSn et $3q_x + 5q_x$ pour les composés HoMgX et ErMgSn .

(vi) Le composé TmMgPb présente, à 1,4 K, une structure magnétique incommensurable modulée sinusoïdalement en amplitude dans la direction [100] et caractérisée par deux vecteurs de propagation : $k_1 = [0,412 ; 0 ; 0]$ et $k_2 = [0,447 ; 0 ; 0]$.

Il serait à présent intéressant de confirmer, pour les composés PrMgX et NdMgX ($X = \text{Sn, Pb}$), l'existence d'une structure modulée sinusoïdalement en amplitude. Ceci pourrait être envisagé par diffraction des neutrons sur monocristal ou par mesure de chaleur spécifique. En effet, il a été montré que, dans le cas d'une structure magnétique modulée en amplitude, la discontinuité observée à la température de Néel par mesure de chaleur spécifique était réduite de $(2/3)^\alpha$ (α étant le nombre de vecteur de propagation) par rapport à celle mesurée pour un composé avec des moments magnétiques égaux (structure ferromagnétique, antiferromagnétique simple, hélimagnétique) [50,56].

Une meilleure compréhension de l'évolution du couplage R-R dans les blocs " CeMg_2Si_2 " (J_1) et de l'influence de celui-ci sur les propriétés magnétiques de ces composés, pourrait être envisagée avec la caractérisation de la solution solide $\text{TmMgSn}_{1-x}\text{Pb}_x$.

Enfin, la recherche de nouveaux composés RTX isotypes de CeScSi dans lesquels l'élément T serait un alcalino-terreux (Mg, Ca, Sr, Ba) et l'étude de leurs propriétés

magnétiques pourraient permettre de mieux comprendre le rôle joué par l'élément T sur la stabilité et les couplages magnétiques de cette structure-type.

3.9. Références bibliographiques

- [1] S. Singh, S.K. Dhar, P. Manfrinetti, A. Palenzona, D. Mazzone, J. Magn. Mater. 269 (2004) 113.
- [2] A.V. Morozkin, K. Halich, R. Welter, B. Ouladdiaf, J. Alloys Compd. 393 (2005) 34.
- [3] P. Manfrinetti, A.V. Morozkin, O. Isnard, P. Henry, A. Palenzona, J. Alloys Compd. 450 (2008) 86.
- [4] P. Manfrinetti, A. Provino, K.A. Gschneidner Jr., J. Alloys Compd. 482 (2009) 81.
- [5] A. Provino, K.A. Gschneidner Jr., P. Manfrinetti, J. Alloys Compd. 497 (2010) 131.
- [6] G. Venturini, Doctorat d'état de l'Université Henri Poincaré - Nancy I (1989).
- [7] E. Teatum, K. Gschneidner, J. Waber, *The Crystal Chemistry and Physics of Metal and Alloys*, W.B. Pearson (Ed.), Wiley, New York, 1972.
- [8] P. Villars, K. Cenzual, *Pearson's Crystal Data: Crystal Structure for Inorganic Compounds*, Release 2010/11.
- [9] R. Welter, A. Vernière, G. Venturini, B. Malaman, J. Alloys Compd. 283 (1999) 54.
- [10] I.A. Tskhadadze, V.V. Chernyshev, A.N. Streletskii, V.K. Portnoy, A.V. Leonov, I.A. Sviridov, I.V. Telegina, V.N. Verbetskii, Yu.D. Seropegin, A.V. Morozkin, Mater. Res. Bull. 34 (1999) 1773.
- [11] A.V. Morozkin, L.M. Viting, I.A. Sviridov, I.A. Tskhadadze, J. Alloys Compd. 297 (2000) 168.
- [12] R. Welter, A.V. Morozkin, V. Klosek, A. Vernière, B. Malaman, J. Alloys Compd. 307 (2000) 207.
- [13] V. Klosek, Doctorat de l'Université Henri Poincaré - Nancy I (2002).
- [14] B. Chevalier, W. Hermes, E. Gaudin, R. Pöttgen, J. Phys.: Condens. Matter 22 (2010) 146003.
- [15] P.G. de Gennes, J. Phys. Radium 23 (1962) 510.
- [16] A. Szytula, *Crystal Structures and Magnetic Properties of RTX Rare Earth Intermetallics*, Jagiellonian University Press (1998).
- [17] E. Belorizky, J.P. Gavigan, D. Givord, H.S. Li, Europhys. Lett. 5 (1988) 349.
- [18] E. Belorizky, J.J. Niez, P.M. Levy, Phys. Rev. B 23 (1981) 3360.
- [19] J. Rossat-Mignot, Methods Exp. Phys. C 23 (1987) p121 Academic Press. Inc.
- [20] B. Malaman, G. Venturini, A. Blaise, J.P. Sanchez, G. Amoretti, Phys. Rev. B 47 (1993) 8681.

- [21] P. Schobinger-Papamantellos, M. Kenzelmann, A. Schenck, F.N. Gygax, K.H.J. Buschow, C. Ritter, *Physica B* 349 (2004) 100.
- [22] P.E. Lippens, J. Olivier-Fourcade, J.C. Jumas, *Hyp. Interac.* 126 (2000) 137.
- [23] G. Venturini, B. Malaman, L.K. Perry, D.H. Ryan, *J. Alloys Compd.* 484 (2009) 59.
- [24] G. Le Caër, J.M. Dubois, *J. Phys. E : Sci. Instrum.* 12 (1979) 1083.
- [25] C. Hohenemser, *Phys. Rev.* 139 (1965) A185.
- [26] I.P. Suzdalev, M.Ya Gen, V.I. Gol'danskii, E.F. Makarov, *Soviet Phys. JETP* 24 (1967) 79.
- [27] G. Le Caër, S.M. Dubiel, *J. Magn. Magn. Mater.* 92 (1990) 251.
- [28] J. Cieslak, S.M. Dubiel, *Nucl. Instrum. Meth. B* 95 (1995) 131.
- [29] A. Blachowski, K. Ruebenbauer, J. Zukrowski, K. Rogacki, Z. Bukowski, J. Karpinski, *Phys. Rev. B* 83 (2011) 134410.
- [30] B. Malaman, G. Venturini, G. Le Caër, L. Pontonnier, D. Fruchart, K. Tomala, J.P. Sanchez, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 4700.
- [31] G. Le Caër, J.M. Dubois, L. Häggström, T. Ericsson, *Nucl. Instrum. Meth.* 157 (1978) 127.
- [32] P. Manfrinetti, M. Pani, A. Palenzona, S.K. Dhar, S. Singh, *J. Alloys Compd.* 334 (2002) 9.
- [33] S.A. Nikitin, I.A. Ovtchenkova, Yu.V. Skourski, A.V. Morozkin, *J. Alloys Compd.* 345 (2002) 50.
- [34] S.N. Mishra, S.K. Dhar, *J. Phys.: Condens. Matter* 16 (2004) 635.
- [35] J.M. Cadogan, D.H. Ryan, R. Gagnon, C.J. Voyer, *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 10A916.
- [36] T.I. Ivanova, M.V. Gavrilko, S.A. Nikitin, I.A. Ovchenkova, A.V. Morozkin, D. Badurski, K.P. Skokov, *J. Magn. Magn. Mater.* 300 (2006) 489.
- [37] S.N. Mishra, *J. Phys.: Condens. Matter* 21 (2009) 115601.
- [38] J.M. Cadogan, D.H. Ryan, *Solid State Phen.* 170 (2011) 282.
- [39] S. Couillaud, E. Gaudin, V. Franco, A. Conde, R. Pöttgen, B. Heying, U.Ch. Rodewald, B. Chevalier, *Intermetallics* 19 (2011) 1573.
- [40] P.C. Canfield, J.D. Thompson, Z. Fisk, *J. Appl. Phys.* 70 (1991) 5992.
- [41] Y. Uwatoko, M. Kosaka, T. Sigeoka, *Physica B* 259-261 (1999) 114.
- [42] T. Shigeoka, M. Yokoyama, M. Kosaka, Y. Uwatoko, M. Furugen, S. Ishida, S. Asano, *Physica B* 281-282 (2000) 96.
- [43] Y. Uwatoko, T. Ishii, G. Oomi, H. Takahashi, N. Mori, S. Nimori, G. Kido, J.L. Sarrao, D. Mandrus, Z. Fisk, J.D. Thompson, *Physica B* 237-238 (1997) 207.

- [44] S. Singh, S.K. Dhar, C. Mitra, P. Paulose, P. Manfrinetti, A. Palenzona, J. Phys.: Condens. Matter 13 (2001) 3753.
- [45] A.V. Morozkin, A.I. Kurbakov, V. Klosek, R. Welter, J. Alloys Compd. 315 (2001) 100.
- [46] B. Tyszka, J. Szade, J. Alloys Compd. 354 (2003) 64.
- [47] A.V. Morozkin, R. Nirmala, K. Halich, S.K. Malik, R. Welter, J. Alloys Compd. 392 (2005) 1.
- [48] R. Welter, A.V. Morozkin, K. Halich, J. Magn. Magn. Mater. 257 (2003) 44.
- [49] J. Rossat-Mignot, Methods Exp. Phys. C 23 (1987) p132 Academic Press. Inc.
- [50] D. Gignoux, D. Schmitt, J. Alloys Compd. 326 (2001) 143.
- [51] Y. Andoh, M. Kurisu, S. Kawano, Physica B 237-238 (1997) 575.
- [52] M. Reehuis, G. Kotzyba, W. Jeitschko, M. Hofmann, J. Magn. Magn. Mater. 221 (2000) 307.
- [53] S. Tencé, G. André, E. Gaudin, B. Chevalier, J. Phys.: Condens. Matter 20 (2008) 255239.
- [54] J.E. Greedan, C.N. Rao, J. Solid State Chem. 6 (1973) 387.
- [55] K.W.H. Stevens, Proc. Phys. Soc. (London) A65 (1952) 209.
- [56] J.A. Blanco, D. Gignoux, D. Schmitt, Phys. Rev. B 43 (1991) 13145.

Tableau 4.1 : Paramètres de maille à température ambiante des composés RTiGeB_x (R = Y, Gd-Tm, Lu).

Composé	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	c/a
YTiGeB _x	4,061(1)	15,266(2)	251,8(3)	3,76
GdTiGeB _x	4,076(1)	15,460(2)	256,8(3)	3,79
TbTiGeB _x	4,062(1)	15,321(2)	252,8(3)	3,77
DyTiGeB _x	4,048(1)	15,240(1)	249,7(3)	3,76
HoTiGeB _x	4,042(1)	15,173(2)	247,9(3)	3,75
ErTiGeB _x	4,031(1)	15,127(2)	245,8(3)	3,75
TmTiGeB _x	4,006(1)	15,032(5)	241,2(6)	3,75
LuTiGeB _x	4,001(1)	14,922(3)	238,9(4)	3,73

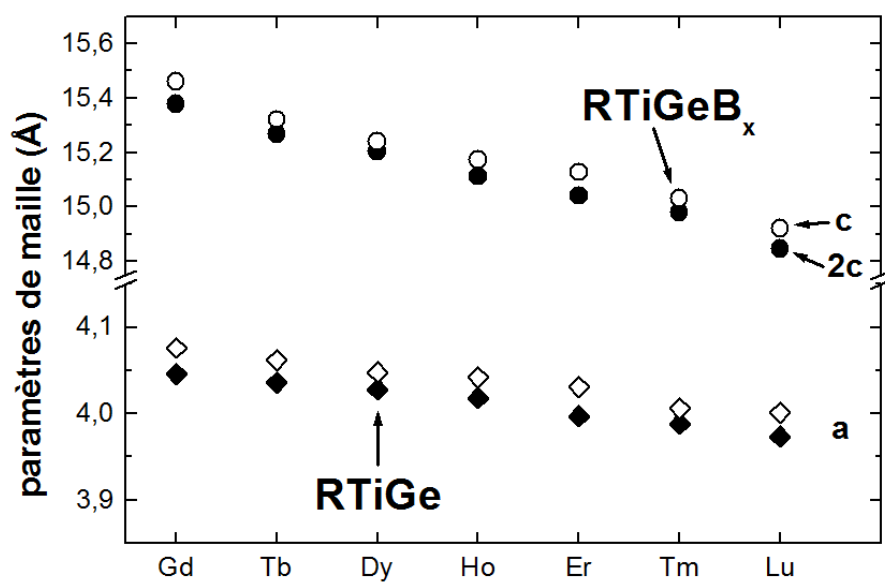


Figure 4.1 : Comparaison des paramètres de maille des composés RTiGe isotypes de CeFeSi (symboles pleins) et RTiGeB_x (symboles ouverts).

Chapitre 4

Etude des composés RTiGeB_x ($R = \text{Y, Gd-Tm, Lu}$)

4.1. Introduction

Parmi les composés intermétalliques ternaires équiatomiques, la série RTiGe est la première famille isotype de CeFeSi stable avec toutes les terres rares ($R = \text{Y, La-Nd, Sm, Gd-Tm, Lu}$). Ces composés présentent une mise en ordre antiferromagnétique à relativement haute température [1-4]. Le composé GdTiGe présente également une forme basse température de structure-type CeScSi caractérisée par un comportement ferromagnétique [3,4]. Des calculs de structures électroniques ont montré que dans cette série de composés, les stabilités relatives des deux types structuraux sont très proches et que le type structural CeScSi peut être stabilisé par l'insertion de carbone. Expérimentalement, les composés RTiGeC_x ($R = \text{Y, Gd-Tm}$ et $0,05 \leq x \leq 0,12$) ont été synthétisés confirmant l'hypothèse théorique. Les mesures magnétiques macroscopiques suggèrent un comportement ferromagnétique, mais une étude par diffraction des neutrons a mis en évidence des interactions magnétiques complexes à basse température, probablement dues à la sous-stœchiométrie sur le site du carbone [4].

Lors de cette étude, nous nous sommes intéressés à l'influence de l'insertion de bore sur les propriétés structurales et magnétiques des composés RTiGe .

4.2. Synthèse et résultats cristallographiques

4.2.1. Synthèse des échantillons

Les échantillons RTiGeB_x ($R = \text{Y, Gd-Tm, Lu}$) ont été élaborés au four à arc à partir d'une composition présentant une faible sur-stœchiométrie en titane afin de limiter la formation d'impuretés magnétiques telles que $\text{R}_5\text{Ge}_3\text{B}_x$. Un recuit des échantillons à 800°C provoque une disparition des composés RTiGeB_x au profit des ternaires RTiGe de structure

CeFeSi et des borures $R_5\text{Ge}_3\text{B}_x$ et $\text{Ti}_5\text{Ge}_3\text{B}_x$, indiquant que ces composés sont métastables. Les caractérisations structurales et magnétiques ont donc été réalisées sur des échantillons à l'état brut de fusion.

Les échantillons "brut de fusion" présentent des phases secondaires, dont le nombre et la nature augmentent avec la diminution du rayon atomique de la terre rare. En effet, les échantillons TbTiGeB_x et DyTiGeB_x contiennent seulement une faible quantité de TiB_2 en impureté, les échantillons YTiGeB_x et HoTiGeB_x contiennent en plus le composé RTiGe de structure CeFeSi correspondant, tandis que l'échantillon ErTiGeB_x contient les composés $\text{Er}_5\text{Ge}_3\text{B}_x$ et ErTiGe isotypes de CeFeSi. L'échantillon GdTiGeB_x semble monophasé mais l'existence du ternaire GdTiGe dans la structure CeScSi ne permet pas de conclure avec certitude à l'insertion de bore dans ce composé. L'élaboration des composés TmTiGeB_x et LuTiGeB_x s'est révélée particulièrement délicate, conduisant à la présence d'impuretés (RTiGe , $R_5\text{Ge}_3\text{B}_x$, $\text{Ti}_5\text{Ge}_3\text{B}_x$) en quantités non négligeables. Enfin, bien que les composés RTiGe isotypes de CeFeSi soient stables sur toute la série des terres rares [1,3,4], les borures correspondants n'existent qu'avec les éléments R de petite taille. En effet, les synthèses effectuées avec les grosses terres rares (La-Sm) aboutissent à la formation des borures TiB_2 , $R_5\text{Ge}_3\text{B}_x$ et $\text{Ti}_5\text{Ge}_3\text{B}_x$, en équilibre avec les composés RTiGe isotypes de CeFeSi.

La nature de ces phases a été vérifiée par des analyses à la microsonde électronique de Castaing. Cette technique d'analyse ne permettant pas de déterminer avec précision la teneur en bore contenue dans les composés RTiGeB_x ($x \leq 0,5$), $R_5\text{Ge}_3\text{B}_x$ et $\text{Ti}_5\text{Ge}_3\text{B}_x$ ($x \leq 1$), des mesures à la microsonde nucléaire ont été réalisées avec les techniques PIXE (*Particle Induced X-ray Emission*), RBS (*Rutherford BackScatering*) et NRA (*Nuclear Reaction Analysis*) (Annexe D). Malheureusement l'inhomogénéité des échantillons n'a pas permis d'obtenir de résultats concluants.

4.2.2. Résultats cristallographiques

L'analyse des diffractogrammes de rayons X montre que les échantillons RTiGeB_x ($R = \text{Y, Gd-Tm, Lu}$) cristallisent dans une structure de groupe d'espace $I4/mmm$. L'affinement des paramètres de maille à température ambiante (tableau 4.1) conduit à des rapports c/a à peu près doubles de ceux obtenus avec les composés RTiGe isotypes de CeFeSi [4] (figure 4.1). Ces résultats suggèrent que les composés RTiGeB_x sont isotypes de YTiGeC_x , qui est une variante de la structure-type CeScSi [4].

Tableau 4.2 : Conditions d'enregistrement des données et d'affinement de la structure du composé GdTiGeB_x.

Unité formulaire	GdTiGe
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	277,74
Radiation	Mo K _α
Symétrie	tétragonal
Groupe d'espace	I4/mmm
a (Å)	4,074(1)
c (Å)	15,438(1)
V (Å ³)	256,23(1)
ρ calculé (g.cm ⁻³)	7,20
Coef. d'abs. linéaire μ (mm ⁻¹)	41,5
Réflexions collectées	209
Réflexions uniques	147
F (000)	482
R _{int} (%)	1,54
Valeur finale de R (%)	2,81
Valeur finale de R _w (%)	2,81

Un affinement sur monocristal de GdTiGeB_x confirme le groupe d'espace *I4/mmm* et conduit à des positions atomiques qui correspondent à celles de la structure CeScSi (tableaux 4.2 et 4.3). Ces résultats sont en accord avec ceux de la référence [5], mais ne permettent malheureusement pas de conclure avec certitude à l'insertion de bore dans cet échantillon.

Tableau 4.3 : Coordonnées atomiques, taux d'occupation (m_j) des sites et paramètres d'agitation thermique anisotrope du composé GdTiGeB_x.

Site	Atome	x	y	z	m _j	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃
GdTiGeB _x (R = 2,81 %)								
4e	Gd	0	0	0,3253(1)	1,0	0,0088(4)	0,0088(4)	0,0102(5)
4c	Ti	0	1/2	0	1,0	0,0138(20)	0,0103(19)	0,0090(14)
4e	Ge	0	0	0,1207(1)	1,0	0,0090(7)	0,0090(7)	0,0095(10)

$$\bar{T}_j = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)] \text{ avec } U_{12} = U_{13} = U_{23} = 0$$

Dans la structure CeScSi, il existe deux sites cristallographiques susceptibles d'accueillir les atomes de bore (figure 4.2). Le site $2a$ en position $(0, 0, 0)$ et le site $2b$ en position $(0, 0, \frac{1}{2})$. Dans le premier, le bore est au centre d'un plan carré de Ti bicapé par des atomes de Ge (octaèdre déformé "Ti₄Ge₂"), tandis que dans le second le bore est localisé au centre du même plan carré de Ti mais bicapé par des atomes R (octaèdre déformé "Ti₄R₂"). En considérant les résultats cristallographiques obtenus sur monocristal avec le composé GdTiGeB_x, on remarque que l'insertion de bore sur le site $2a$ conduit à une distance Ge-B ($d_{\text{Ge-B}} = 1,863 \text{ \AA}$) très inférieure à la somme des rayons métalliques ($\Delta = -21 \%$), tandis que sur le site $2b$ la distance Gd-B ($d_{\text{Gd-B}} = 2,699 \text{ \AA}$) est beaucoup plus proche de la somme des rayons métalliques ($\Delta = -3 \%$). Ces résultats indiquent que, d'un point de vue cristallographique, l'insertion de bore est plus favorable sur le site $2b$.

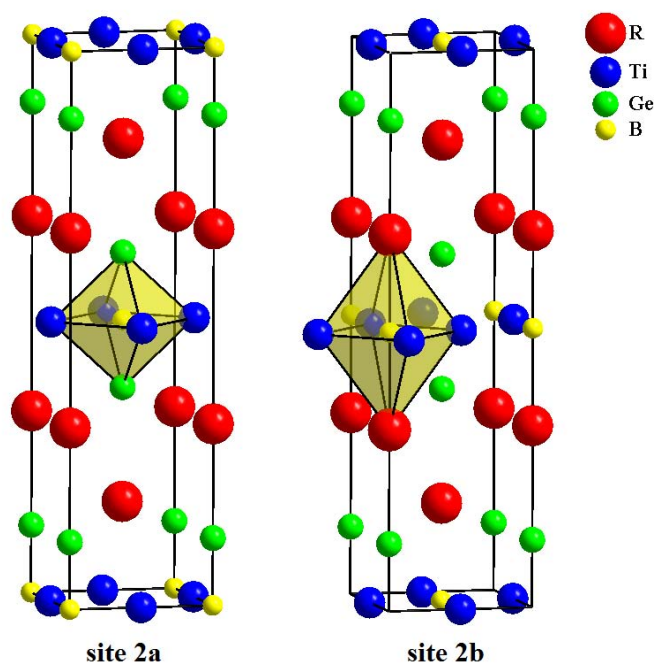


Figure 4.2 : Représentations des polyèdres "Ti₄Ge₂" et "Ti₄R₂" dans les composés RTX isotypes de CeScSi.

Des calculs de structures électroniques (méthode KKR, Annexe B) ont été réalisés pour le composé YTiGeB_x en considérant une augmentation de la concentration en bore sur ces deux sites cristallographiques (figure 4.3).

Ils montrent que la structure-type CeScSi est déstabilisée lorsque le bore est positionné sur le site $2a$ $(0, 0, 0)$ alors qu'elle est stabilisée lorsque le bore se trouve sur le site $2b$ $(0, 0, \frac{1}{2})$. Ces résultats sont en accord avec les observations cristallographiques et avec la localisation des atomes de carbone dans les composés RTiGeC_x [4].

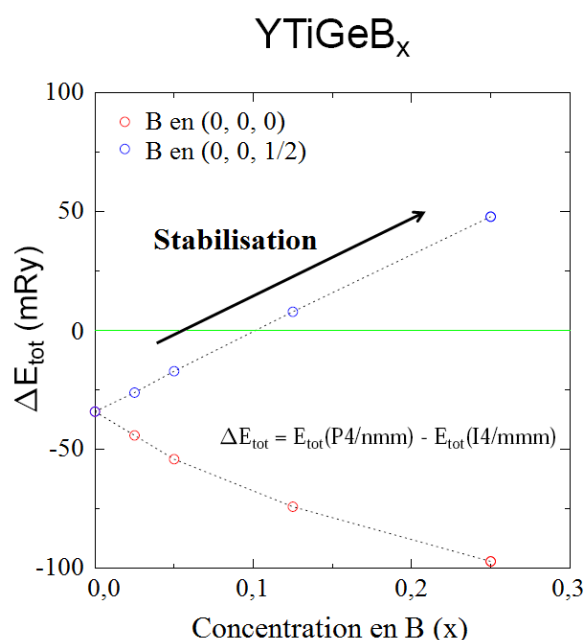


Figure 4.3 : Stabilité de la structure CeScSi en fonction de la concentration et de la localisation des atomes de bore.

4.3. Propriétés magnétiques macroscopiques

4.3.1. Mesures d'aimantation en champ continu

Le composé GdTiGeB_x présente une mise en ordre ferromagnétique à 389 K (figure 4.4). Cette transition magnétique ne peut cependant pas être attribuée, sans ambiguïté, au borure GdTiGeB_x, étant donné que le composé ternaire GdTiGe est isotype de CeScSi et présente également un comportement ferromagnétique ($T_C \sim 370 - 400$ K) [3,4,6].

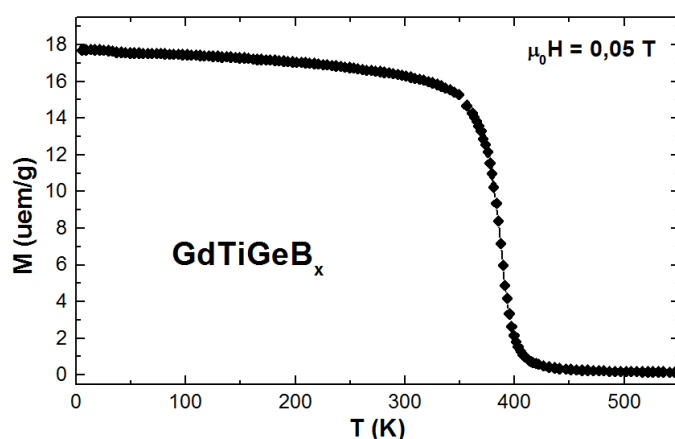


Figure 4.4 : Variation thermique de l'aimantation du composé GdTiGeB_x pour un champ magnétique appliqué de 0,05 T.

Les courbes d'aimantation en fonction de la température des composés RTiGeB_x (R = Tb-Er) sont présentées sur la figure 4.5 et les principales données magnétiques sont rassemblées dans le tableau 4.4. Ces composés présentent une mise en ordre de type

ferromagnétique en dessous de $T_C = 301, 205, 123$ et 56 K respectivement pour $R = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ et Er . L'évolution de la température de Curie de ces composés est en bon accord avec la relation de de Gennes [7].

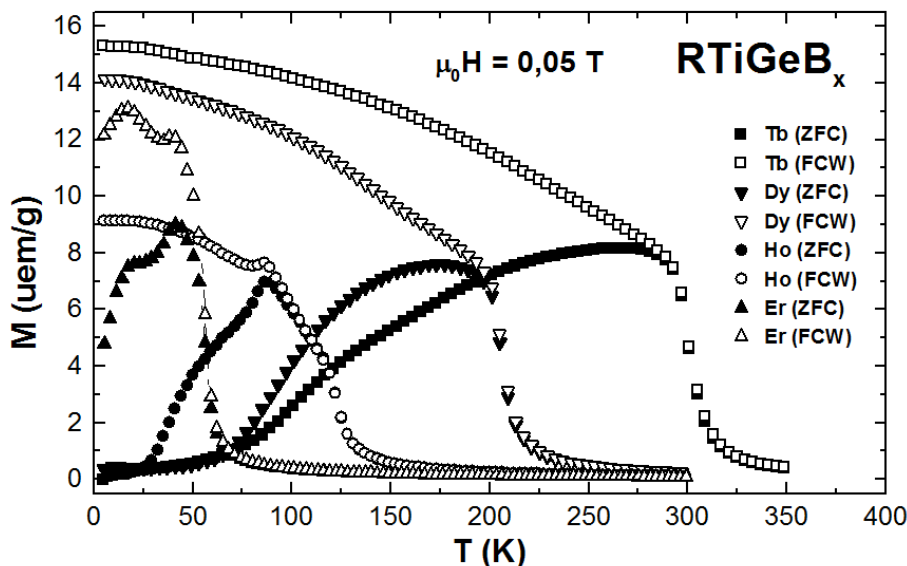


Figure 4.5 : Variation thermique de l'aimantation des composés RTiGeB_x ($R = \text{Tb-Er}$) pour un champ magnétique appliqué de $0,05$ T.

Les anomalies détectées à 86 K sur la courbe du composé à l'holmium et à 39 K sur celle du composé à l'erbium proviennent respectivement des impuretés magnétiques HoTiGe et ErTiGe [3,8,9], tandis que celle détectée vers 16 K sur la courbe du composé ErTiGeB_x pourrait provenir de l'impureté magnétique Er_5Ge_3 [10,11].

Tableau 4.4 : Principales données magnétiques des composés RTiGeB_x ($R = \text{Tb-Er}$).

Composé	$T_C \pm 5$ (K)	$\theta_p \pm 5$ (K)	$m_{\text{eff}} \pm 0,2$ (μ_B)	M_{max} (9T) ($\mu_B/\text{u.f.}$) à 5 K
TbTiGeB_x	301	300	9,8	7,8
DyTiGeB_x	205	201	10,3	8,3
HoTiGeB_x	123	110	10,3	8,1
ErTiGeB_x	56	43	9,7	8,0

Des mesures réalisées en mode *ZFC* (*Zero Field Cooled*) et *FCW* (*Field Cooled Warming*) mettent en évidence une forte irréversibilité de l'aimantation en dessous de T_C ($M_{\text{FC}} > M_{\text{ZFC}}$) et l'absence d'hystérèse thermique. Ce type de comportement indique une large anisotropie magnétocristalline qui peut être la conséquence d'un blocage des parois de

domaine. En effet, en mode ZFC et sous un faible champ magnétique appliqué, le mouvement des parois de domaine peut être entravé par la présence d'impuretés, conduisant à une faible aimantation à basse température, tandis qu'en mode FCW, le champ magnétique est appliqué dans le domaine paramagnétique entraînant un mouvement des parois de domaine dans la direction du champ lors du refroidissement en dessous de T_C , conduisant à une importante valeur de l'aimantation à basse température. Cette forte irréversibilité de l'aimantation peut également provenir de la coexistence d'interactions ferromagnétique et antiferromagnétique ou d'un comportement de type verre de spin [12-15].

La dépendance en température de la susceptibilité dans le domaine paramagnétique suit une loi de type Curie-Weiss. Les valeurs des moments effectifs expérimentaux qui en sont déduites (tableau 4.4) sont en bon accord avec les valeurs théoriques des ions libres R^{3+} indiquant que, dans ces composés, seul l'élément R porte un moment magnétique. Les températures de Curie paramagnétiques sont largement positives et très proches des températures de Curie, confirmant une domination des interactions ferromagnétiques.

Les courbes de première aimantation à 5 K des composés $TbTiGeB_x$, $DyTiGeB_x$ et $HoTiGeB_x$ présentent une faible valeur de l'aimantation à bas champ suivie d'une transition de type métamagnétique pour un champ critique (H_{crit}) respectivement d'environ 0,4, 0,6 et 0,4 T (figure 4.6). L'aimantation de ces composés n'est pas saturée malgré l'application d'un champ de 9 T. La désaimantation met en évidence une forte hystérèse magnétique qui conduit à une importante aimantation rémanente ($M_r = 6,4(1)$, $5,6(1)$ et $4,6(1)$ $\mu_B/u.f.$ respectivement pour $R = Tb$, Dy et Ho). Les courbes d'aimantation mesurées à 25 K montrent un comportement similaire mais avec des valeurs de H_{crit} plus faibles et une réduction de l'hystérèse magnétique et de la valeur de l'aimantation rémanente. Celles mesurées à 270, 180 et 105 K (températures correspondant à la valeur maximale de l'aimantation mesurée en mode ZFC, respectivement pour $R = Tb$, Dy et Ho (figure 4.5)), présentent en revanche un comportement de type ferromagnétique doux au sein duquel l'échange magnétique domine l'anisotropie. Les anomalies détectées sur les courbes à 5 et 25 K du composé $HoTiGeB_x$, pour des champs magnétiques appliqués supérieurs à 2 T, proviennent probablement de l'impureté magnétique $HoTiGe$.

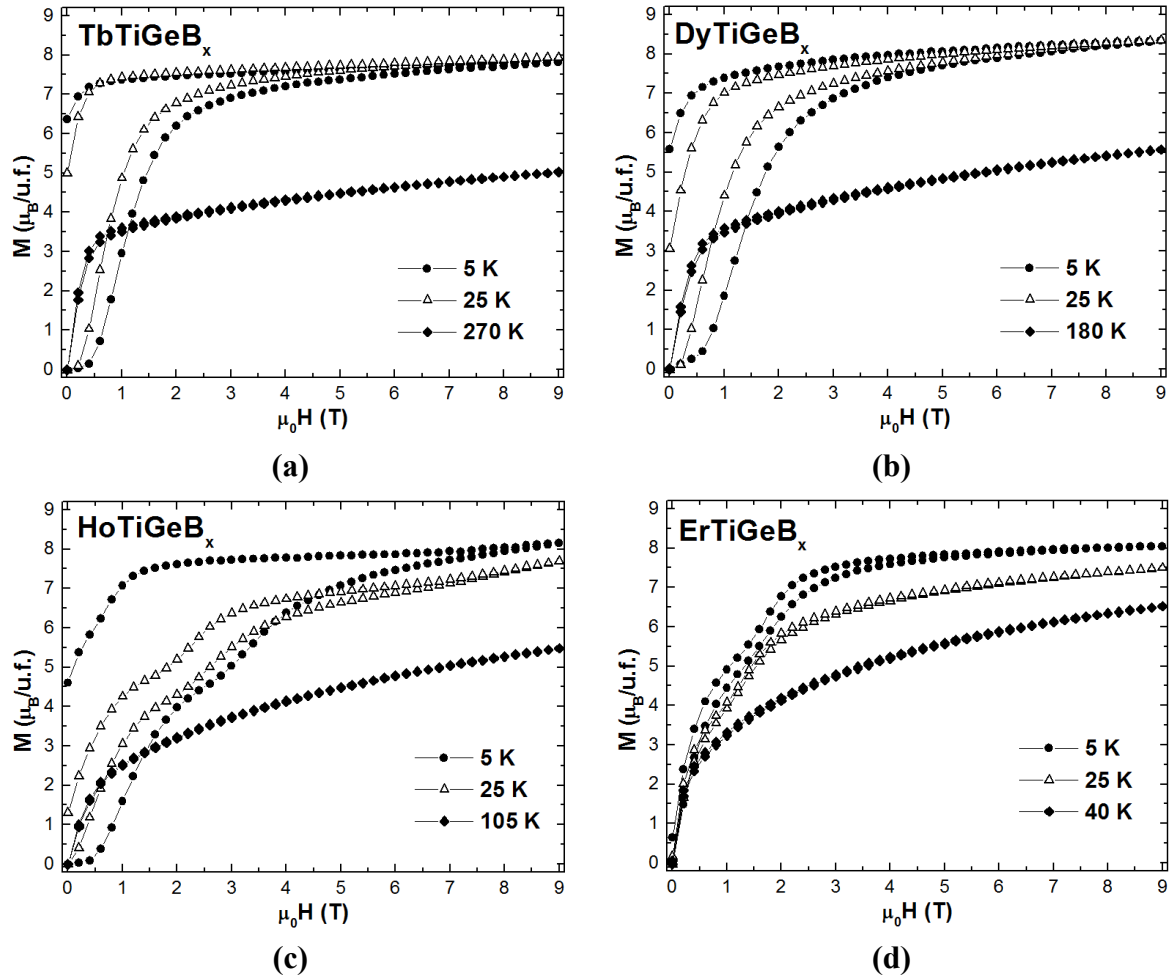


Figure 4.6 : Aimantation isotherme des composés RTiGeB_x ($R = \text{Tb-Er}$) jusqu'à un champ magnétique appliqué de 9 T à différentes températures.

Ces résultats sont en accord avec les mesures thermomagnétiques (figure 4.5) et ne sont pas en contradiction avec un comportement de type ferromagnétique. En effet, la descente en température jusqu'à 5 et 25 K sous champ nul (ZFC) induit un blocage des parois de domaine responsable des faibles valeurs d'aimantation à bas champ. Pour des valeurs de champ magnétique appliqué ($\mu_0 H$) supérieures au champ critique (H_{crit}), les parois de domaine s'alignent entraînant la transition de type métamagnétique (figure 4.6). Ces parois de domaine restent alignées avec le champ lors de la désaimantation, conduisant à une hystérèse magnétique et à une aimantation rémanente. Ces phénomènes magnétiques sont réduits avec l'augmentation de la température (activation thermique des mouvements des parois de domaine) et ne sont plus visibles pour des températures correspondant à la valeur maximale de l'aimantation en mode ZFC (irréversibilité quasiment nulle). L'absence de saturation de l'aimantation à 5 K pour un champ magnétique appliqué de 9 T peut être la conséquence d'un effet de champ cristallin et/ou de l'anisotropie magnétocristalline [16], mais peut également

provenir d'une contribution antiferromagnétique (structure magnétique non colinéaire ou ferrimagnétique) [14,15]. Il a également été montré que ce type de comportement peut être la conséquence d'une frustration magnétique d'un système de spin complexe, associant une mise en ordre ferromagnétique et un comportement de type verre de spin induit par un désordre structural d'atomes non magnétiques [14,15].

Les courbes d'aimantation à 5, 25 et 40 K du composé ErTiGeB_x (figure 4.6 (d)) sont caractéristiques d'un composé ferromagnétique doux au sein duquel l'échange magnétique domine l'anisotropie. On remarque cependant une très faible hystérèse magnétique à 5 K qui conduit à une aimantation rémanente non nulle ($M_r = 0,6 \mu_B$). Cette hystérèse semble indiquer une faible influence de l'anisotropie de la terre rare à très basse température. L'inflexion observée sur les courbes à 5 et 25 K pour $\mu_0 H \sim 1$ T doit certainement provenir de la transition de type métamagnétique du composé ErTiGe [3] présent en impureté dans l'échantillon.

4.3.2. Mesures d'aimantation en champ alternatif

Afin de préciser le comportement magnétique de ces composés, des mesures d'aimantation en champ alternatif ont été effectuées entre 350 et 5 K avec un champ alternatif $H_{AC} = 5$ Oe et des fréquences $\nu = 100, 1000$ et 10000 Hz (figures 4.7 et 4.8).

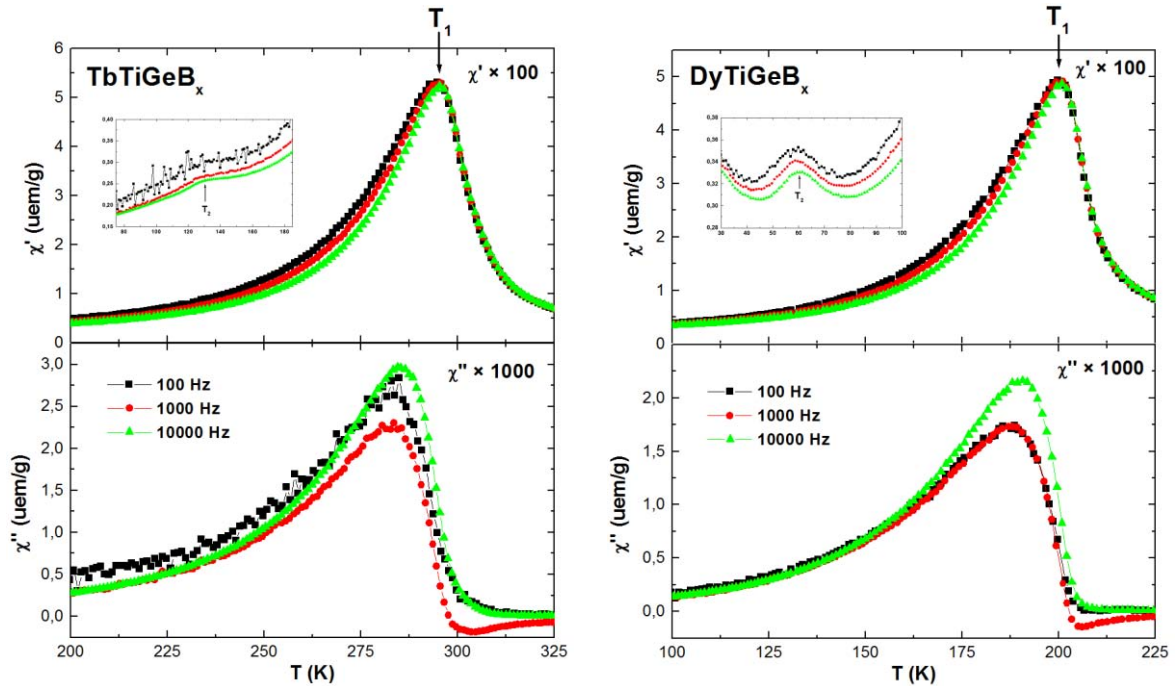


Figure 4.7 : Variation thermique de la partie réelle χ' et imaginaire χ'' de l'aimantation des composés TbTiGeB_x et DyTiGeB_x ($H_{AC} = 5$ Oe ; $\nu = 100, 1000$ et 10000 Hz).

Les courbes de χ' des composés TbTiGeB_x et DyTiGeB_x (figure 4.7) sont caractérisées par une augmentation brutale de l'aimantation correspondant à la mise en ordre du sous réseau R [13] qui conduit à un pic asymétrique dont le maximum se situe respectivement à $T_1 = 295$ et 200 K. Ce maximum ne présente pas clairement de dépendance vis-à-vis de la fréquence. En dessous de T_1 , la diminution de la composante χ' reflète le blocage des parois de domaines, en accord avec l'augmentation du champ coercitif et de la rémanence lorsque la température diminue [12]. Cette diminution de χ' présente une dépendance en fréquence qui peut être due à un mouvement des parois de domaine et une réorientation des domaines magnétiques et/ou à un comportement de type verre de spin [12-14]. On observe également l'existence d'un pic de très faible intensité (encart de la figure 4.7), à $T_2 = 124$ et 60 K respectivement pour les éléments $R = \text{Tb}$ et Dy , qui pourrait correspondre soit à une réorganisation de la structure magnétique soit à la présence d'une impureté magnétique non détectée par DRX.

La composante χ'' présente un signal nul jusqu'à T_C , suivit d'un pic positif qui coïncide avec le déphasage observé sur la courbe de χ' . La valeur positive du signal de χ'' suggère un processus thermiquement activé du mouvement des parois de domaine [12,14,15]. Le maximum de ce pic semble présenter une dépendance en fréquence, mais l'évolution est perturbée par la valeur faiblement négative de χ'' ($\nu = 1000$ Hz) aux alentours de T_C . Cette valeur négative de χ'' semblerait être associée à l'excitation des parois de domaine par le champ magnétique alternatif [12].

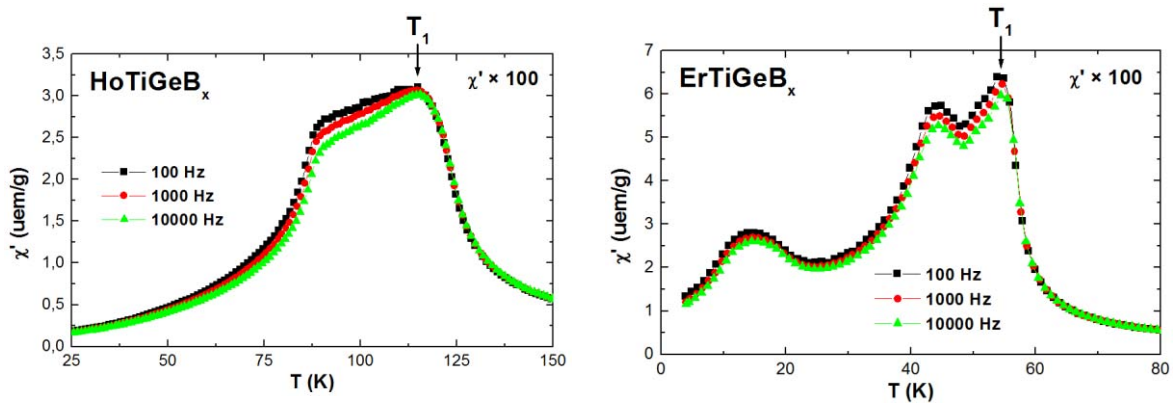


Figure 4.8 : Variation thermique de la partie réelle χ' de l'aimantation des composés HoTiGeB_x et ErTiGeB_x ($H_{AC} = 5$ Oe ; $\nu = 100, 1000$ et 10000 Hz).

Les composés HoTiGeB_x et ErTiGeB_x présentent plusieurs maxima sur les courbes de χ' (figure 4.8) qui correspondent aux mises en ordre magnétique des borures (T_1), des

composés RTiGe et de $\text{Er}_5\text{Ge}_3\text{B}_x$. La présence de ces impuretés ne permet pas de conclure sans ambiguïté à une dépendance en fréquence de la composante χ' .

4.3.3. Effet magnétocalorique

L'aimantation isotherme mesurée entre 205 et 350 K pour le composé TbTiGeB_x et entre 145 et 280 K pour le composé DyTiGeB_x (figure 4.9) montre que l'aimantation n'est pas saturée pour des champs magnétiques appliqués de 5 T et qu'à ces températures il ne persiste qu'une faible aimantation rémanente ($< 0,25 \mu_B/\text{u.f.}$) qui ne devrait pas perturber la caractérisation de l'effet magnétocalorique.

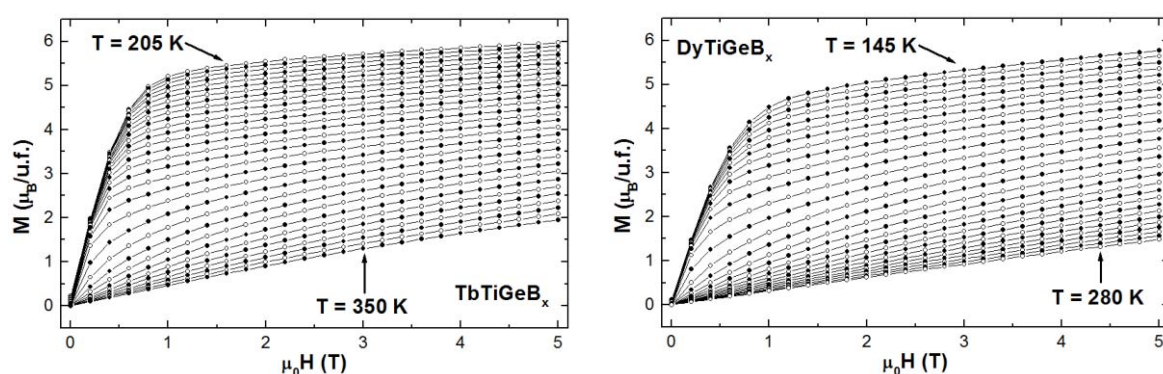


Figure 4.9 : Aimantation isotherme des composés TbTiGeB_x et DyTiGeB_x jusqu'à un champ magnétique appliqué de 5 T.

Les composés TbTiGeB_x et DyTiGeB_x présentent une dépendance thermique de la variation d'entropie magnétique caractérisée par un seul pic (figure 4.10), centré respectivement à 298(5) et 203(5) K, correspondant à la transition paramagnétique-ferromagnétique.

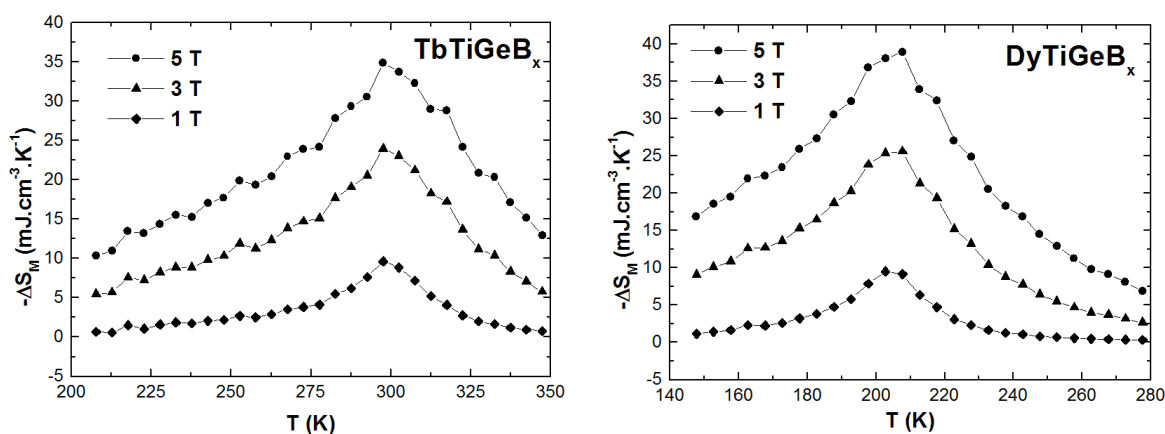


Figure 4.10 : Variation de l'entropie magnétique ($-\Delta S_M$) des composés RTiGeB_x ($R = \text{Tb, Dy}$) pour une variation de champ magnétique appliqué de 1, 3 et 5 T.

Le comportement magnétocalorique est caractéristique d'un matériau du second ordre ($-\Delta S_M$ d'intensité moyenne mais s'étendant sur un large intervalle de température). Les valeurs de $-\Delta S_M^{\max}$ (pour $\mu_0\Delta H = 5$ T) des composés $TbTiGeB_x$ et $DyTiGeB_x$ sont respectivement de 34,9 et 38,9 $\text{mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$ (tableau 4.5), soit environ 45 % de celle du gadolinium métal ($-\Delta S_M^{\max} = 81,4 \text{ mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$ [17]). Ces valeurs sont supérieures à celles mesurées pour les carbures $TbTiGeC_x$ ($-\Delta S_M^{\max} = 25,6 \text{ mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$) et $DyTiGeC_x$ ($-\Delta S_M^{\max} = 33,9 \text{ mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$) [18].

Tableau 4.5 : Maximum de la variation de l'entropie magnétique, pouvoir de refroidissement relatif et capacité de réfrigération pour une variation du champ appliqué de 1, 3 et 5 T des composés $RTiGeB_x$ ($R = Tb, Dy$).

	$-\Delta S_M^{\max}$ ($\text{mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$)			RCP (mJ.cm^{-3})			$q_{Tc \pm 30 \text{ K}}$ (mJ.cm^{-3})		
	1 T	3 T	5 T	1 T	3 T	5 T	1 T	3 T	5 T
$TbTiGeB_x$	9,6	23,9	34,9	335	1549	3131	338	1081	1699
$DyTiGeB_x$	9,5	25,6	38,9	238	1536	3112	313	1132	1850

4.4. Etude par diffraction des neutrons sur poudre

Des diagrammes de diffraction des neutrons ont été enregistrés à 2 K et dans le domaine paramagnétique pour les composés $RTiGeB_x$ ($R = Tb\text{-}Er$). L'interprétation quantitative de ces diffractogrammes est rendue particulièrement difficile par la présence de bore (élément fortement absorbant) et par l'inhomogénéité des échantillons. La présence de dysprosium dans l'échantillon $DyTiGeB_x$ augmente considérablement l'absorption des neutrons et la présence des impuretés $RTiGe$ isotypes de $CeFeSi$ dans les échantillons $HoTiGeB_x$ et $ErTiGeB_x$ limite le nombre de pics de diffraction indépendants. La connaissance du taux de bore contenu dans ces échantillons permettrait de réduire le nombre de paramètres à affiner. Malheureusement les problèmes successifs rencontrés lors des analyses à la microsonde nucléaire ne nous ont pas encore permis de connaître la teneur exacte de cet élément dans nos échantillons. Les diffractogrammes du composé $TbTiGeB_x$ ont pu être correctement affinés, tandis que ceux des autres composés conduisent à des résultats quantitatifs aberrants (moments magnétiques trop importants et/ou teneur en bore négative ou sur-stœchiométrique).

*Remarque : Il a été observé lors des affinements, la présence de pics de diffraction de faible intensité correspondants à une longueur d'onde $\lambda/2 = 1,26 \text{ \AA}$. Ces pics seront distingués sur les diffractogrammes par le symbole *.*

4.4.1. Le composé TbTiGeB_x

Les diffractogrammes du composé TbTiGeB_x enregistrés à 310 et 2 K sont présentés sur la figure 4.11 et les résultats des affinements sont rassemblés dans le tableau 4.6.

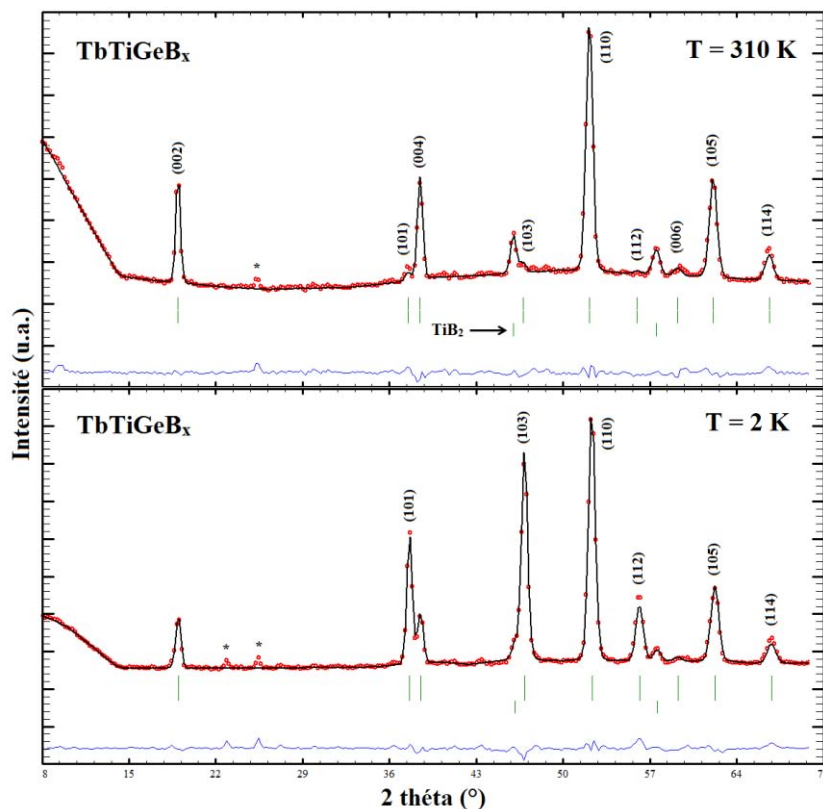


Figure 4.11 :
Diffractogrammes
neutroniques du composé
 TbTiGeB_x à 310 et 2 K.

Le diffractogramme enregistré à 310 K met en évidence les pics de diffraction d'origine nucléaire de la structure CeScSi . On observe également une faible contribution d'origine magnétique et la présence de l'impureté TiB_2 .

Contrairement aux rayons X, la diffraction des neutrons a permis de déterminer la position des atomes de bore dans la structure CeScSi . En effet, la longueur de Fermi du bore ($b = +5,30 \text{ fm}$) permet de distinguer cet élément léger malgré la présence d'éléments lourds tels que le terbium ($b = +7,38 \text{ fm}$) le titane ($b = -3,37 \text{ fm}$) et le germanium ($b = +8,185 \text{ fm}$). Les affinements confirment la localisation du bore sur le site $2b$ ($0, 0, \frac{1}{2}$) et conduisent à un taux d'occupation assez faible ($\sim 0,27(2)$).

Tableau 4.6 : Résultats des affinements neutroniques du composé TbTiGeB_x à 310 et 2 K.

	310 K	2 K
a (Å)	4,056(1)	4,041(1)
c (Å)	15,298(4)	15,285(4)
z _{Tb}	0,329(1)	0,327(1)
z _{Ge}	0,128(1)	0,128(2)
f _{occ} (B)	0,27(2)	0,28(3)
<i>Ferromagnétique</i>		
μ _{Tb} (μ _B)	1,42(11)	9,07(12)
R _{Bragg} ; R _f	2,33 ; 2,39	5,37 ; 3,99
R _{magn}	23,9	5,27
R _{wp} ; R _{exp} ; χ ²	1,84 ; 0,76 ; 5,84	3,42 ; 0,84 ; 16,6

A basse température, les diffractogrammes sont caractérisés par des contributions supplémentaires aux intensités des réflexions nucléaires (*110*), (*105*) et (*114*), ainsi que par l'apparition de nouvelles raies qui s'indexent parfaitement en considérant la maille nucléaire, à savoir les raies (*101*), (*103*) et (*112*). Ce résultat indique un comportement ferromagnétique ou ferrimagnétique, en accord avec les mesures d'aimantation. L'absence de contribution d'origine magnétique aux intensités des réflexions (*00l*) indique que les moments magnétiques des atomes de terbium sont alignés le long de l'axe *c*. Les meilleurs affinements sont obtenus en considérant une structure ferromagnétique colinéaire à l'axe *c* sur tout le domaine de température magnétique. La valeur à 2 K du moment magnétique μ_{Tb} = 9,07(10) μ_B est très proche de celle théorique de l'ion libre Tb³⁺ (9,00 μ_B). L'évolution de la valeur du moment avec la température (figure 4.12) conduit à une T_C d'environ 318(3) K, supérieure à celle mesurée par mesure magnétique macroscopique.

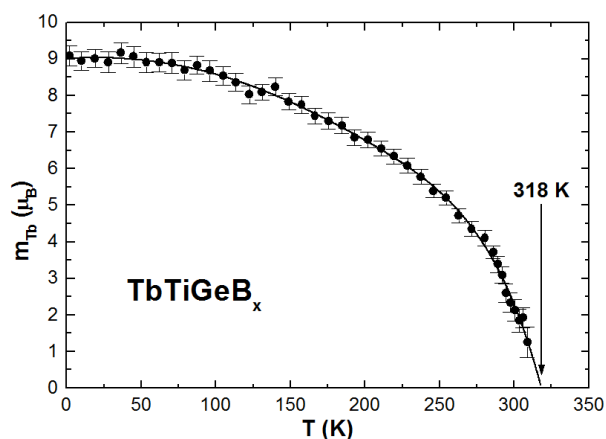


Figure 4.12 : Evolution thermique du moment magnétique du composé TbTiGeB_x.

4.4.2. Les composés DyTiGeB_x , HoTiGeB_x et ErTiGeB_x

Les diffractogrammes enregistrés dans le domaine paramagnétique et à 2 K pour les composés dans lesquels $R = \text{Dy}$, Ho et Er (figure 4.13) mettent en évidence l'apparition à basse température d'une contribution supplémentaire aux intensités de certaines réflexions nucléaires, confirmant un arrangement ferromagnétique ou ferrimagnétique de ces composés.

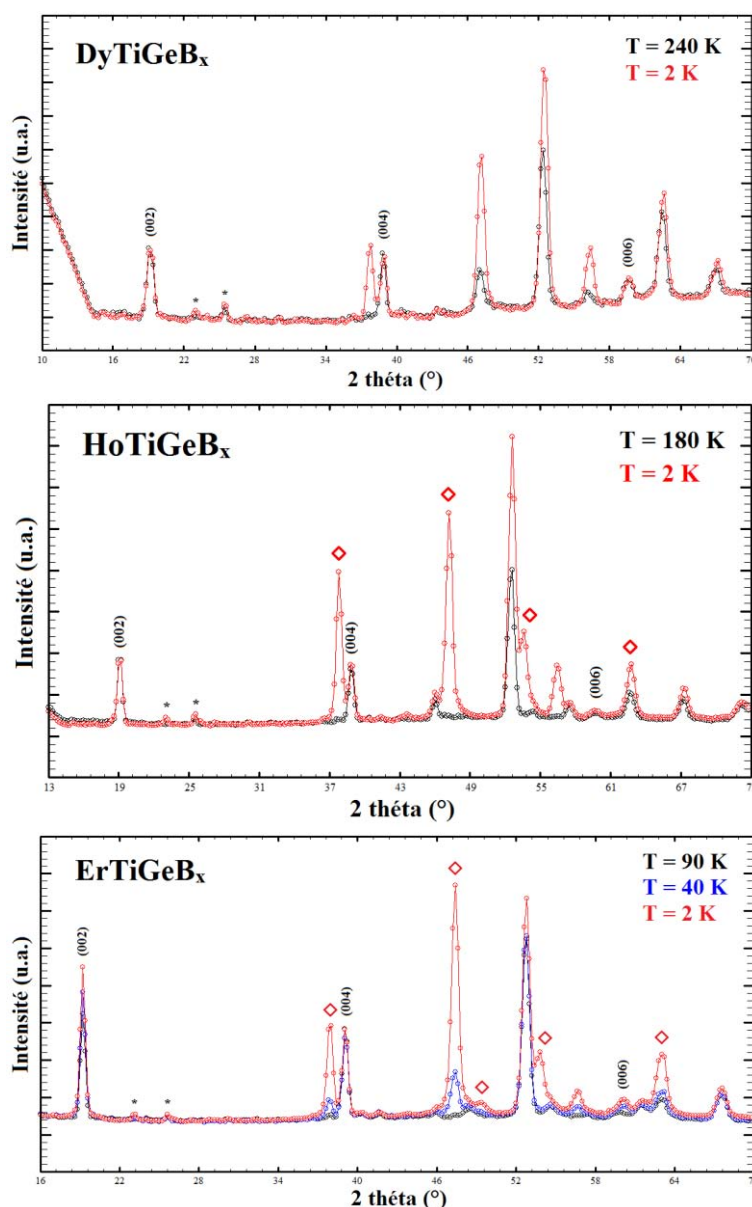


Figure 4.13 : Diffractogrammes neutroniques des composés DyTiGeB_x , HoTiGeB_x et ErTiGeB_x enregistrés dans le domaine paramagnétique et à 2 K.

La présence des composés HoTiGe et ErTiGe respectivement dans les échantillons HoTiGeB_x et ErTiGeB_x est vérifiée par l'observation des pics de diffraction caractéristiques de la structure CeFeSi sur les diffractogrammes enregistrés dans le domaine paramagnétique. En

considérant la structure antiferromagnétique à 2 K des composés HoTiGe et ErTiGe (*les pics de diffraction présentant une contribution magnétique de ces composés sont repérés sur les diffractogrammes de la figure 4.13 par des losanges rouges*), on remarque que les raies nucléaires ($00l$) de la structure CeScSi ne présentent aucune contribution d'origine magnétique pour les composés DyTiGeB_x et HoTiGeB_x, tandis qu'une augmentation de leur intensité est observée pour le composé ErTiGeB_x. Ces observations indiquent que les moments magnétiques des atomes de dysprosium et d'holmium sont alignés le long de l'axe c , alors que ceux des atomes d'erbium ne le sont pas.

Les thermogrammes mettent en évidence une contribution d'origine magnétique en dessous de 115(3) et 52(2) K respectivement pour les composés HoTiGeB_x et ErTiGeB_x, en accord avec les T_C déterminées par mesures macroscopiques. En dessous de 80 et 40 K, on observe la mise en ordre magnétique respective des composés HoTiGe et ErTiGe présents en impuretés dans les échantillons. Ces températures sont en accord avec celles présentées dans la littérature [3,4,8,9,19]. La température de mise en ordre du composé DyTiGeB_x n'a pas pu être vérifiée du fait de l'importante absorption de cet échantillon.

4.5. Discussion

4.5.1. Stabilité et cristallographie

L'insertion de bore dans les composés RTiGe a abouti à la découverte de huit nouveaux borures pseudo-ternaires RTiGeB_x ($R = Y, Gd-Tm, Lu$). Ces nouveaux composés cristallisent dans la structure-type YTiGeC_x [4] qui dérive de la structure CeScSi par une occupation partielle du site $2b$ par les atomes de bore (ou de carbone). L'occupation du site $2b$ a été supposée par des considérations cristallographiques et confirmée par des calculs de structure électronique et par diffraction des neutrons.

Rappelons que la structure CeScSi dérive de la structure CeFeSi par une simple translation $[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0]$ d'une tranche "RX₅" sur deux, induisant un doublement du paramètre de maille c et un mode de réseau I. Ainsi, les deux types structuraux ne diffèrent essentiellement que par la coordination du métal de transition T qui est tétraédrique en CeFeSi et rectangulaire en CeScSi (*cf.* chapitre 2).

Seule la teneur en bore du composé TbTiGeB_x ($x \sim 0,27(2)$) a pu être estimée par diffraction des neutrons. Cependant, la transition structurale CeFeSi-CeScSi des composés RTiGeB_x ($R = Y, Dy-Tm, Lu$) confirme l'insertion de bore dans ces composés.

Enfin, en ce qui concerne le domaine de stabilité de la série des RTiGeB_x , seuls les composés associant un élément R de petite taille ont pu être obtenus. En effet, l'insertion du bore au centre des carrés "Ti₄" dans les composés RTiGe nécessite de déformer les plans (001) de titane et d'augmenter les distances interatomiques Ti-Ti. Or, les composés RTiGe à gros éléments R sont déjà caractérisés par de grandes distances Ti-Ti [4]. Par conséquent, pour $R = \text{La-Nd, Sm}$, l'insertion de bore (ou de carbone) entraîne très probablement une augmentation trop importante des distances interatomiques qui empêche la formation des liaisons covalentes Ti-Ti et déstabilise la structure.

4.5.2. Propriétés magnétiques

Les composés RTiGeB_x ($R = \text{Tb-Tm}$) sont caractérisés par des températures élevées de mise en ordre ferromagnétique du sous-réseau de terre rare. Ces températures suivent la loi de de Gennes [7] (figure 4.14), même si l'absence de données magnétiques précises concernant le composé au gadolinium ne permet pas de tracer la courbe théorique normalisée à $R = \text{Gd}$. L'interaction dominante responsable de la mise en ordre magnétique du sous-réseau R est donc de type R.K.K.Y..

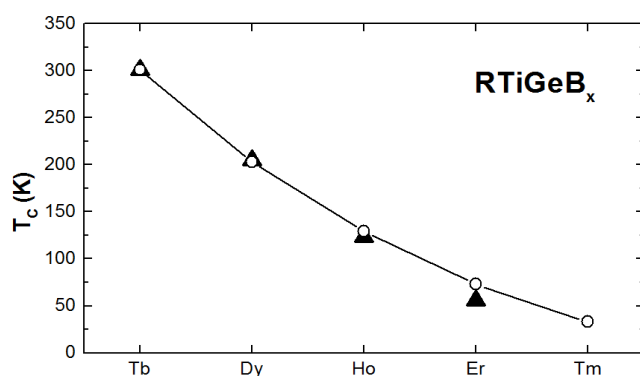


Figure 4.14 : Températures de Curie expérimentales des composés RTiGeB_x (▲, $R = \text{Tb-Tm}$) et relation avec la loi de de Gennes (○, normalisée par rapport au terbium).

Les températures de Curie de ces composés sont très proches de celles des carbures correspondants et supérieures aux T_N des composés RTiGe isotypes de CeFeSi . Ces différentes températures de mise en ordre (pour une même terre rare) peuvent être expliquées par des distances R-R plus courtes dans la structure-type CeScSi que dans la structure CeFeSi . En effet, en considérant les résultats structuraux déterminés par diffraction des neutrons à 310 et 315 K respectivement pour le composé TbTiGeB_x (tableau 4.6) et TbTiGe [19], on obtient des distances R-R identiques dans les blocs "W" (respectivement de 3,75 et de 3,72 Å), mais nettement plus courtes dans le bloc " CeMg_2Si_2 " ($d_{\text{R-R}} = 5,23$ Å) de la structure CeScSi que dans le bloc " BaAl_4 " ($d_{\text{R-R}} = 5,98$ Å) de la structure CeFeSi , dues au rapprochement des blocs

"W" lors de la transition structurale. Cette diminution de la distance R-R peut également expliquer la différence de comportement magnétique entre les composés RTiGe de structure-type CeFeSi et les composés RTiGeB_x isotypes de YTiGeC_x.

Les comportements magnétiques à basse température des composés RTiGeB_x sont complexes. En effet, la différence d'aimantation entre le mode FCW et ZFC, le champ coercitif et l'aimantation rémanente sont d'autant plus importants que la température diminue, indiquant une forte anisotropie magnétocristalline. La transition de type métamagnétique pour de faibles champs critiques ($H_{\text{crit}} < 0,6$ T), la dépendance en fréquence de la composante réelle χ' et la valeur positive de la composante imaginaire χ'' suggèrent que cette anisotropie magnétocristalline est dominée par le mouvement, thermiquement activé, des parois de domaine. A basse température, le blocage des parois de domaine est très probablement favorisé par la présence de bore en insertion. Cependant ces résultats n'excluent pas un comportement de type verre de spin, localisé au niveau des atomes de bore, coexistant avec un comportement global de type ferromagnétique. Ce type de comportement, déjà observé pour des composés intermétalliques, suggère une faible frustration magnétique et un désordre réduit [15,20-22].

L'étude par diffraction des neutrons permet de montrer que le composé TbTiGeB_x présente un arrangement ferromagnétique colinéaire à l'axe *c*. Cet alignement des moments magnétiques suivant l'axe *c* est également observé pour les composés dans lesquels R = Dy et Ho, tandis que pour le composé à l'erbium, les moments magnétiques ne sont pas axiaux mais probablement planaires. Cette évolution de la direction de facile aimantation est similaire aux composés RTiGeC_x et RTiX (X = Si, Ge) isotypes de CeFeSi [4,19,23]. Dans ces quatre séries de composés, les atomes R sont sur un site de symétrie *4mm* et la direction de facile aimantation est essentiellement déterminée par le signe du paramètre de champ cristallin de second ordre donné par la relation $B_2^0 = \alpha_J \langle r^2 \rangle (1 - \sigma_2) A_2^0$ [24], où α_J est le coefficient de Stevens du second ordre de l'ion R³⁺ [25], σ_2 un coefficient d'écrantage et A_2^0 un paramètre qui caractérise le potentiel électrostatique créé par l'environnement. Selon Greedan et Rao [24], une direction de facile aimantation le long de [001] indique que B_2^0 doit être négatif. Ainsi, un alignement des moments magnétiques le long de l'axe *c* lorsque R = Tb, Dy ou Ho ($\alpha_J < 0$) et dans le plan (a,b) lorsque R = Er ($\alpha_J > 0$) indique que le paramètre A_2^0 doit être positif. En considérant que le paramètre A_2^0 reste positif sur toute la série, on peut supposer un

alignement planaire des moments magnétiques des atomes de thulium, du fait de son coefficient de Stevens positif ($\alpha_J > 0$). Cependant, l'existence d'une très faible déviation des moments magnétiques de leur direction de facile aimantation et/ou d'un désordre magnétique local engendré par la présence de bore en quantité sous-stœchiométrique n'est pas exclue.

4.6. Conclusions et perspectives

L'insertion de bore dans les composés RTiGe a permis de stabiliser huit nouveaux composés pseudo-ternaires RTiGeB_x (R = Y, Gd-Tm, Lu et $x < 0,5$). Comme déjà observé avec les carbures RTiGeC_x, cette insertion provoque une transition structurale du type CeFeSi vers le type CeScSi, induisant une modification des propriétés magnétiques, reliée à des distances R-R différentes dans les blocs "CeMg₂Si₂" et "BaAl₄". Les composés RTiGeB_x présentent une mise en ordre de type ferromagnétique du sous-réseau R à haute température, tandis que les composés RTiGe isotypes de CeFeSi sont tous antiferromagnétiques. Ces nouveaux composés mettent en évidence des comportements magnétiques complexes à basse température qui sont principalement dus à une forte anisotropie magnétocristalline, reliée à la sous-stœchiométrie en bore. Une coexistence de la mise en ordre ferromagnétique et d'un comportement local de type verre de spin, localisé au niveau des atomes de bore, peut également être envisagée.

L'inhomogénéité des échantillons, liée à leur métastabilité, n'a pas permis de connaître avec exactitude la teneur en bore, ni de résoudre complètement les structures magnétiques de ces nouveaux composés. Il est donc nécessaire d'améliorer la technique de synthèse afin d'obtenir des échantillons monophasés.

Il serait également intéressant d'étudier l'éventuelle coexistence ferromagnétisme - verre de spin par des mesures de susceptibilité alternative à différents champs magnétiques alternatifs (H_{AC}) superposés ou non à des champs en courant continu (H_{DC}). Afin de mieux comprendre le rôle joué par les atomes de bore (ou de carbone) sur le comportement magnétique complexe observé à basse température, l'étude de l'influence de ces éléments sur les propriétés magnétiques de composés isotypes de CeScSi, tels que les composés RTi_{0,85}Mo_{0,15}Ge, pourrait être envisagée. Ces composés pourraient également présenter un effet magnétocalorique important, comme celui observé pour le composé ErTi_{0,85}Mo_{0,15}Ge isotype de CeScSi ($-\Delta S_M^{\max} \sim 65,1 \text{ mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$) [26].

4.7. Références bibliographiques

- [1] A.V. Morozkin, Yu.D. Seropegin, A.V. Leonov, I.A. Sviridov, I.A. Tskhadadze, S.A. Nikitin, J. Alloys Compd. 267 (1998) L14.
- [2] S.A. Nikitin, I.A. Tskhadadze, I.V. Telegina, A.V. Morozkin, Yu.D. Seropegin, J. Magn. Magn. Mater. 182 (1998) 375.
- [3] R. Welter, A. Vernière, G. Venturini, B. Malaman, J. Alloys Compd. 283 (1999) 54.
- [4] V. Klosek, Doctorat de l'Université Henri Poincaré - Nancy I (2002).
- [5] R. Welter, A.V. Morozkin, V. Klosek, A. Vernière, B. Malaman, J. Alloys Compd. 307 (2000) 207.
- [6] V. Ban, Master de l'Université Henri Poincaré - Nancy I (2007).
- [7] P.G. de Gennes, J. Phys. Radium 23 (1962) 510.
- [8] K. Prokes, O. Tegus, E. Brück, J.C.P. Klaasse, F.R. de Boer, K.H.J. Buschow, J. Alloys Compd. 335 (2002) 62.
- [9] O. Tegus, E. Brück, L. Zhang, Dagula, K.H.J. Buschow, F.R. de Boer, Physica B 319 (2002) 174.
- [10] A.P. Vokhmyanin, Yu. A. Dorofeev, Phys. Solid State 45 (2003) 1735.
- [11] A.V. Morozkin, O. Isnard, P. Henry, P. Manfrinetti, J. Magn. Magn. Mater. 307 (2006) 124.
- [12] E.M. Levin, V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner Jr., J. Appl. Phys. 90 (2001) 6255.
- [13] H. Ahmadvand, H. Salamati, P. Kameli, J. Appl. Phys. 107 (2010) 083913.
- [14] A. Haldar, K.G. Suresh, A.K. Nigam, Europhys. Lett. 91 (2010) 67006.
- [15] N.K. Singh, D. Paudyal, Ya. Mudryk, V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner Jr., Phys. Rev. B 81 (2010) 184414.
- [16] R. Nirmala, Ya. Mudryk, V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner Jr., Phys. Rev. B 76 (2007) 104417.
- [17] K.A. Gschneidner Jr., V.K. Pecharsky, Annu. Rev. Mater. Sci. 30 (2000) 387.
- [18] T. Mazet, Q. Recour, A. Vernière, B. Malaman, *Proceedings of the 2nd International Conference of the IIR on Magnetic Refrigeration at Room Temperature, Thermag II* (2007).
- [19] A. Vernière, V. Klosek, R. Welter, G. Venturini, O. Isnard, B. Malaman, J. Magn. Magn. Mater. 234 (2001) 261.
- [20] A. Chakravarti, R. Ranganathan, S.B. Roy, Phys. Rev. B 46 (1992) 6236.
- [21] A. Szytula, M. Hofmann, B. Penc, M. Slaski, M. Majumdar, E.V. Sampathkumaran, A. Zygmunt, J. Magn. Magn. Mater. 202 (1999) 365.

- [22] S. Rayaprol, R. Pöttgen, Phys. Rev. B 73 (2006) 214403.
- [23] V. Klosek, A. Vernière, B. Ouladdiaf, B. Malaman, J. Magn. Magn. Mater. 246 (2002) 233.
- [24] J.E. Greedan, C.N. Rao, J. Solid State Chem. 6 (1973) 387.
- [25] K.W.H. Stevens, Proc. Phys. Soc. (London) A65 (1952) 209.
- [26] R. Nirmala, S.K. Malik, Europhys. Lett. 80 (2007) 27001.

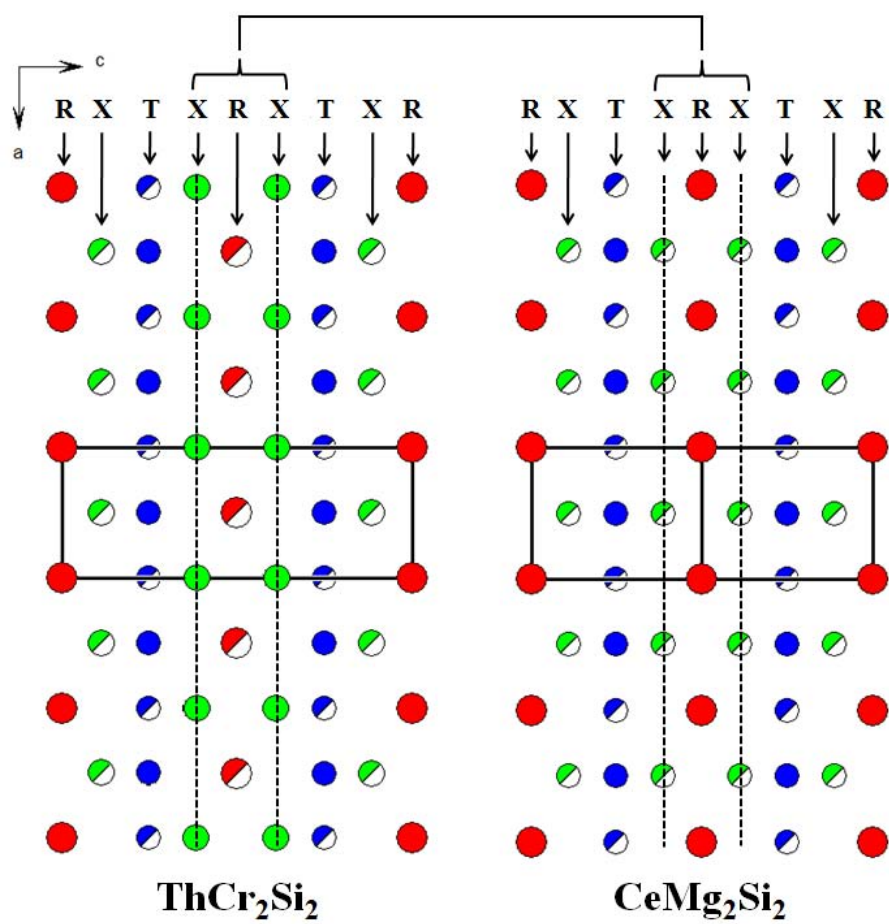


Figure 5.1 : Projection dans le plan (a,c) des structures ThCr₂Si₂ et CeMg₂Si₂.

Chapitre 5

Etude des composés ternaires ThCr_2Si_2 et UCr_2Si_2 et quaternaires $\text{UCr}_2\text{Si}_2\text{C}$ et $\text{RCr}_3\text{Si}_2\text{C}$ ($\text{R} = \text{Y, Gd-Tm, Lu, U}$)

5.1. Introduction

Il a longtemps été considéré que parmi les composés de structure-type ThCr_2Si_2 , seuls les composés au manganèse présentaient une mise en ordre magnétique du sous-réseau de métal de transition. Ainsi, les composés RT_2X_2 (avec $\text{R} = \text{Y, La, Lu}$ et $\text{T} = \text{Fe-Ni}$, $\text{X} = \text{Si, Ge}$) se comportent comme des paramagnétiques de Pauli suggérant que les atomes T ne portent pas de moment magnétique [1,2]. L'absence de moment sur les composés au fer a été de plus parfaitement confirmée par spectrométrie Mössbauer [3,4].

En ce qui concerne la série des composés isotypes RCr_2Si_2 ($\text{R} = \text{Y, Sm, Tb-Lu, Th, U}$), la situation est plus délicate. YCr_2Si_2 a été signalé pour la première fois par Dommann *et al.* comme étant un paramagnétique de Pauli [5]. Une étude par diffraction des neutrons a ensuite mis en évidence un ordre antiferromagnétique du sous-réseau de chrome dans ce composé ($\mu_{\text{Cr}} = 2 \mu_{\text{B}}$), en dessous de $T_{\text{N}} = 730 \text{ K}$ [4,6]. Plus récemment, d'autres études neutroniques ont montré que les composés RCr_2Si_2 ($\text{R} = \text{Tb-Lu}$), considérés également comme des paramagnétiques de Pauli, présentaient un comportement antiferromagnétique à haute température ($T_{\text{N}} \sim 600 \text{ K}$) dû à une mise en ordre du sous-réseau de chrome tandis que le sous-réseau de lanthanide s'ordonnait antiferromagnétiquement à très basse température ($< 5 \text{ K}$) [7-9]. La diffraction apparaissait clairement comme étant le seul outil permettant la détermination des propriétés magnétiques de ce type de composés.

Le composé UCr_2Si_2 cristallise également dans la structure-type ThCr_2Si_2 et présente une transition structurale à $T_{\text{t}} = 210 \text{ K}$ vers une structure triclinique de groupe d'espace $P-1$. [10]. Étonnamment, dans ce composé, selon T.D. Matsuda *et al.* [10,11] le chrome ne

porterait pas de moment magnétique alors que le sous-réseau d'uranium s'ordonnerait antiferromagnétiquement en dessous de 27 K. Les propriétés magnétiques du composé ThCr_2Si_2 lui-même n'avaient fait l'objet que d'une étude par mesures macroscopiques, avec des conclusions assez improbables. En effet, L. Omejec *et al.* signalaient un comportement antiferromagnétique à partir du calcul de la température de Curie paramagnétique estimée à -1700 K [12].

Afin de parfaire nos connaissances du magnétisme du sous-réseau de chrome dans la série des isotypes RCr_2Si_2 , nous avons décidé de réétudier, par diffraction des neutrons, les propriétés magnétiques des composés UCr_2Si_2 et ThCr_2Si_2 . La mise en évidence d'un ordre magnétique dans le composé type ThCr_2Si_2 pouvait s'avérer un résultat remarquable. De plus, l'absence d'ordre magnétique sur le sous-réseau de chrome dans le composé à l'uranium nous paraissait surprenante. Ces composés présentaient, en outre, l'intérêt d'étendre l'étude de cette série, limitée jusqu'à présent à la seule valence +III, aux éléments R de valence supérieure.

Les composés quaternaires $\text{RCr}_2\text{Si}_2\text{C}$ (avec $\text{R} = \text{Y}, \text{La-Sm}, \text{Gd-Er}$) cristallisent dans la structure-type $\text{CeCr}_2\text{Si}_2\text{C}$, une variante du type structural CeMg_2Si_2 (groupe d'espace $P4/mmm$), dans lequel le site *1b* est totalement rempli par des atomes de carbone [13-15]. Ce type structural est étroitement relié au type ThCr_2Si_2 par une simple translation $[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0]$ d'une couche X-R-X sur deux (figure 5.1) et il conserve le même sous-réseau de chrome. Les propriétés magnétiques de ces quaternaires ont été étudiées par diffraction des neutrons. Ils présentent une mise en ordre ferromagnétique du sous-réseau de terre rare à basse température ($T_C \leq 30$ K) pour $\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd-Dy}$ [6,15-17] mais se caractérisent par une surprenante disparition du moment magnétique sur le sous-réseau de chrome. Des calculs de structure électronique ont permis de montrer que les liaisons fortement covalentes entre le chrome et le carbone induisent une faible densité des états *d* du chrome au niveau de Fermi conduisant à une perte du magnétisme du sous-réseau de chrome et un changement de signe du couplage R-R [6,15]. Nous avons élargi cette série de quaternaires au composé à l'uranium par l'élaboration du nouvel isotype $\text{UCr}_2\text{Si}_2\text{C}$ dont nous avons étudié le comportement magnétique, des deux sous-réseaux U et Cr, à l'aide de la diffraction des neutrons.

Enfin, lors de nos essais de synthèse de ce composé, nous avons mis en évidence une nouvelle série de composés quaternaires de stœchiométrie $\text{RCr}_3\text{Si}_2\text{C}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Gd-Tm}, \text{Lu}, \text{U}$). Leur analyse structurale est largement décrite à la fin de ce chapitre.

5.2. Synthèse et pureté des échantillons

5.2.1. Synthèse

Les échantillons UCr_2Si_2 , $\text{UCr}_2\text{Si}_2\text{C}$ et $\text{RCr}_3\text{Si}_2\text{C}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Gd-Tm}, \text{Lu}, \text{U}$) ont été élaborés, au laboratoire, par fusion inductive haute fréquence. Le composé ThCr_2Si_2 a été élaboré à l'Institut des éléments transuraniens de Karlsruhe par P. Boulet.

Afin d'éviter la présence d'impuretés ferromagnétiques $\text{RCr}_2\text{Si}_2\text{C}$, les échantillons $\text{RCr}_3\text{Si}_2\text{C}$ ont été synthétisés à partir de la composition initiale $\text{R}_3\text{Cr}_{11}\text{Si}_8\text{C}_4$ ($\text{RCr}_{3,66}\text{Si}_{2,66}\text{C}_{1,33}$). Un essai de tirage par la méthode Czochralski a permis l'élaboration d'un monocristal du composé $\text{YCr}_3\text{Si}_2\text{C}$ en équilibre avec l'alliage en fusion, indiquant que ce composé, et probablement la série $\text{RCr}_3\text{Si}_2\text{C}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Gd-Tm}, \text{Lu}, \text{U}$), est à fusion congruente.

5.2.2. Pureté des échantillons

A l'exception du composé $\text{UCr}_2\text{Si}_2\text{C}$, qui a été recuit plusieurs semaines à 1100°C , tous ces composés ont été étudiés à l'état brut de fusion par diffraction des rayons X et analysés à la microsonde électronique de Castaing. La stœchiométrie en carbone des carbures a été confirmée lors de nos études par diffraction des neutrons.

Les analyses montrent que :

- (i) l'échantillon ThCr_2Si_2 contient de l'oxyde de thorium ThO_2 en impureté ($< 5\%$),
- (ii) l'échantillon UCr_2Si_2 est pur,
- (iii) l'échantillon $\text{UCr}_2\text{Si}_2\text{C}$ contient de très faibles quantités de $\text{UCr}_3\text{Si}_2\text{C}$ et $\text{Cr}_5\text{Si}_3\text{C}$ en impureté (quelques %),
- (iv) les échantillons $\text{R}_3\text{Cr}_{11}\text{Si}_8\text{C}_4$ sont relativement homogènes en composition et sont exempts d'impuretés magnétiques à l'exception de celui au gadolinium contenant le composé $\text{GdCr}_2\text{Si}_2\text{C}$,
- (v) les essais de synthèse des composés $\text{RCr}_3\text{Si}_2\text{C}$ avec les terres rares légères ($\text{R} = \text{Ce-Nd}, \text{Sm}$) aboutissent à la formation des composés $\text{RCr}_2\text{Si}_2\text{C}$ et $\text{Cr}_5\text{Si}_3\text{C}$.

5.3. Etude du composé ThCr_2Si_2

5.3.1. Caractérisation structurale

Le diffractogramme de rayons X (figure 5.2) enregistré à 300 K confirme que le composé ThCr_2Si_2 cristallise dans une maille quadratique ($I4/mmm$) de paramètres de maille $a = 4,046(1) \text{ \AA}$, $c = 10,579(1) \text{ \AA}$ et $V = 173,1(1) \text{ \AA}^3$. La coordonnée z de l'atome de silicium s'affine à 0,380. On remarque sur la figure 5.2 les pics de diffraction correspondant à l'impureté ThO_2 .

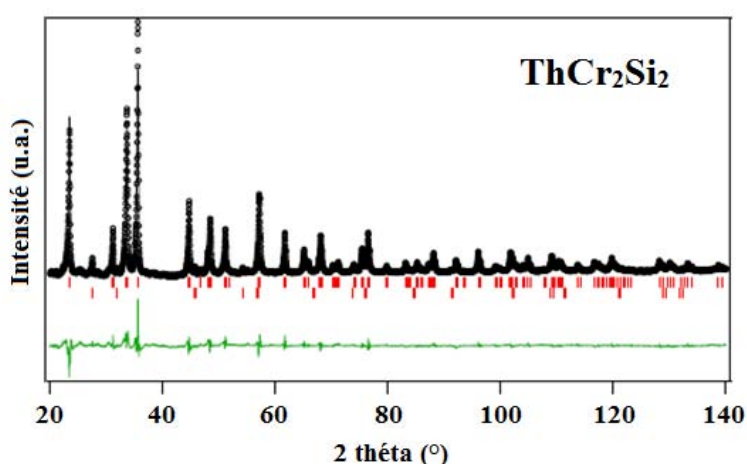


Figure 5.2 : Diffractogramme de rayons X du composé ThCr_2Si_2 à 300 K ($\lambda_{\text{CuK}\alpha}$).

La structure type ThCr_2Si_2 est rappelée sur la figure 5.3. Elle est constituée de plans carrés denses d'atomes de chrome ($d_{\text{Cr-Cr}} = 2,86 \text{ \AA}$) en coordination tétraédrique de silicium ($d_{\text{Cr-Si}} = 2,44 \text{ \AA}$). Ces tranches " CrSi_4 " s'empilent dans la direction c en alternance avec des plans d'atomes de thorium ($d_{\text{Th-Th}} = 4,05 \text{ \AA}$) selon la séquence " $\text{Th-Si-Cr}_2\text{-Si-Th}$ " (bloc " BaAl_4 ").

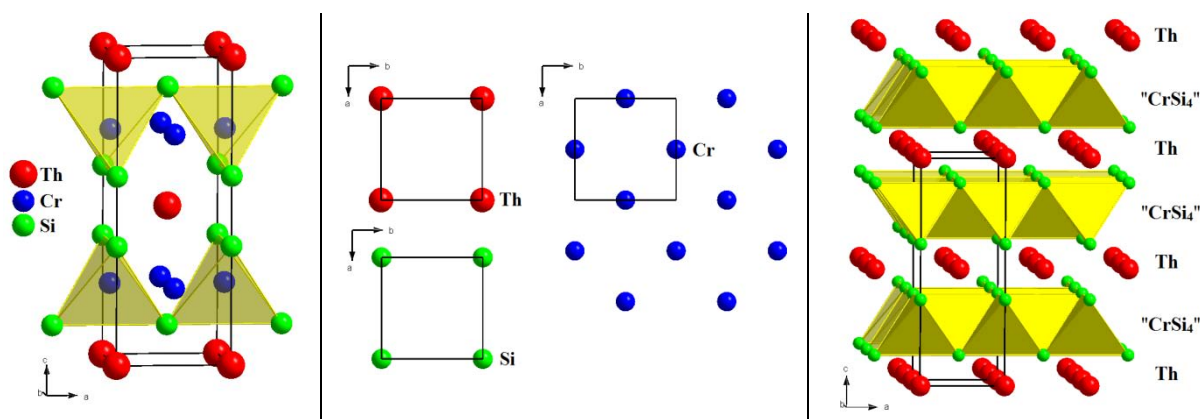


Figure 5.3 : Structure de ThCr_2Si_2 (à gauche), plans de Th, Si et Cr_2 (au centre) et séquence d'empilement des blocs " CrSi_4 " (à droite).

5.3.2. Propriétés magnétiques

5.3.2.1. Etude par mesures magnétiques macroscopiques

Le composé ThCr_2Si_2 présente un comportement de type paramagnétique de Pauli entre 5 et 300 K (figure 5.4).

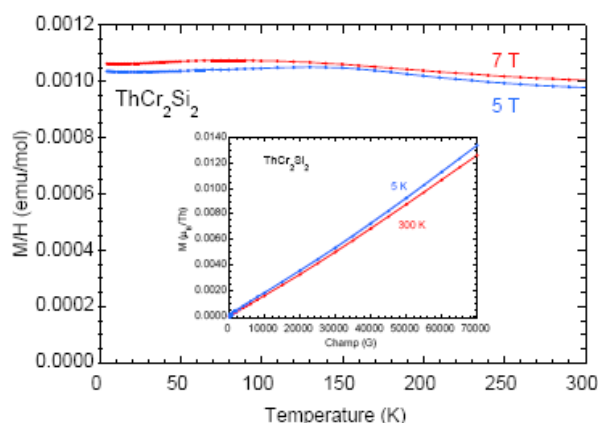


Figure 5.4 : Variation thermique de l'aimantation du composé ThCr_2Si_2 entre 300 et 5 K.

Dans une très ancienne publication, L. Omejec *et al.* [12] avaient suggéré que le composé ThCr_2Si_2 présentait une mise en ordre antiferromagnétique du sous-réseau de chrome à partir du calcul de la température de Curie paramagnétique, évaluée à -1700 K. Plus récemment, le comportement paramagnétique de Pauli du composé isotype YCr_2Si_2 avait été démenti par I. Ijjaali [4], lequel, par diffraction des neutrons, avaient clairement montré que ce composé s'ordonne antiferromagnétiquement à $T_N = 730$ K ($\mu_{\text{Cr}} = 1,98 \mu_B$) [4]. Il nous a alors paru judicieux de réétudier le composé ThCr_2Si_2 par diffraction des neutrons.

5.3.2.2. Etude par diffraction des neutrons

Le composé ThCr_2Si_2 a été mesuré par O. Isnard de l'Institut Néel, en collaboration avec B. Malaman, sur le diffractomètre D1B (ILL).

Les diffractogrammes enregistrés sont similaires sur tout l'intervalle de température exploré (300 – 2 K). On observe les pics de Bragg d'origine nucléaire de la structure ThCr_2Si_2 mais également une contribution d'origine magnétique aux intensités des réflexions nucléaires (hkl) avec $h + k = 2n + 1$ (figure 5.5), indiquant une mise en ordre magnétique anti-C du sous-réseau de chrome. En effet, la position spéciale $4d$ de l'atome de chrome impose un mode de Bravais I et C pour cet atome. Ce résultat implique un arrangement antiferromagnétique des moments magnétiques des atomes de chrome dans chaque plan (001).

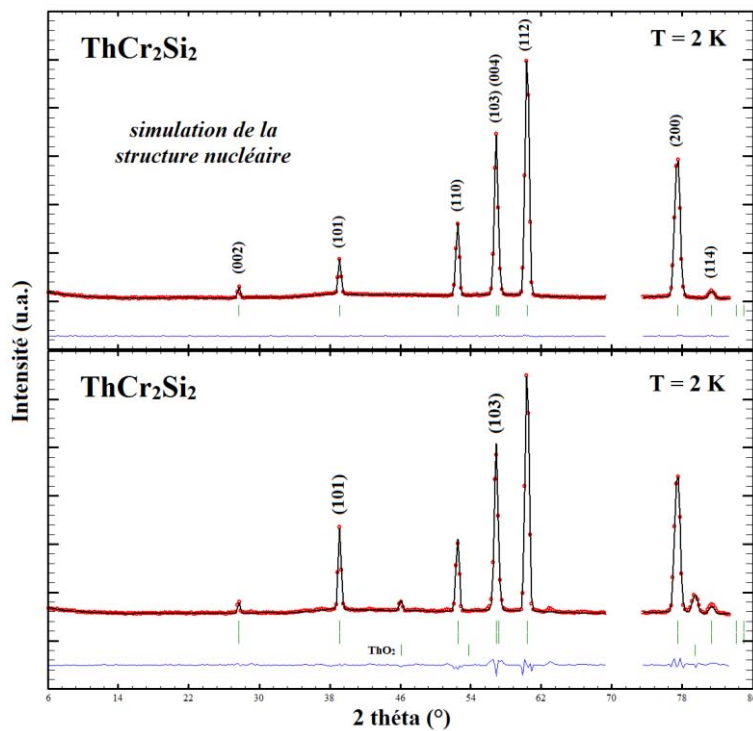


Figure 5.5 : Diffractogrammes neutroniques du composé ThCr_2Si_2 à 2 K : simulation de la structure nucléaire (en haut) et diffractogramme expérimental (en bas).

Les meilleurs affinements conduisent à la structure magnétique représentée sur la figure 5.6. Ce type de structure magnétique, identique à celui observé pour le composé YCr_2Si_2 , est appelé *AFl* (*AntiFerromagnetic layer*) [18]. Elle se caractérise par un empilement de plans antiferromagnétiques de Cr, les moments magnétiques des atomes de chrome étant couplés antiferromagnétiquement avec leurs premiers voisins situés dans chaque plan adjacent le long de l'axe c , en accord avec le mode de réseau I (figure 5.6).

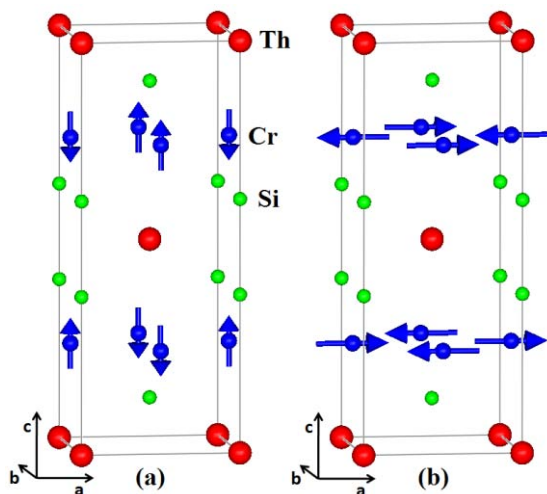


Figure 5.6 : Structure magnétique de type *AFl* du composé ThCr_2Si_2 : (a) moments orientés le long de l'axe c ; (b) dans le plan (a,b).

Les seules réflexions magnétiques observées, (101) et (103) , ne permettent cependant pas de conclure à une orientation axiale ou planaire des moments magnétiques. En effet, quelle que soit la direction de facile aimantation des moments du chrome, les affinements (tableau 5.1) conduisent à un facteur de confiance similaire avec cependant des amplitudes différentes du moment magnétique : $\mu_{Cr} = 1,30(4) \mu_B$ (axial) ou $\mu_{Cr} = 1,84(6) \mu_B$ (planaire). Un phénomène analogue avait été observé lors de l'étude du composé YCr_2Si_2 . Des calculs de structure électronique par la méthode KKR avaient permis de montrer que ce composé est d'anisotropie axiale. Comme nous le verrons plus loin, des calculs similaires, menés sur le composé $ThCr_2Si_2$ n'ont malheureusement pas permis une conclusion aussi tranchée.

Les affinements réalisés à 300 K conduisent à des valeurs de moment très légèrement inférieures à celles déterminées à 2 K (tableau 5.1). La température de transition T_N , non détectée par mesures de susceptibilité, semble donc largement supérieure à la température ambiante et une étude à haute température sera nécessaire pour la déterminer avec précision.

Tableau 5.1 : Résultats des affinements neutroniques du composé $ThCr_2Si_2$ à 300 et 2 K.

	300 K		2 K	
	// c	// a	// c	// a
a (Å)	4,031(1)	4,031(1)	4,029(1)	4,029(1)
c (Å)	10,546(3)	10,546(3)	10,528(3)	10,528(3)
z_{Si}	0,384(1)	0,386(1)	0,384(1)	0,386(1)
<i>AFI</i>				
$\mu_{Cr} (\mu_B)$	1,25(4)	1,78(6)	1,30(4)	1,84(6)
$R_{Bragg} ; R_f$	2,86 ; 2,23	2,87 ; 2,44	3,37 ; 3,32	3,46 ; 3,54
R_{magn}	11,3	9,37	0,773	1,54
$R_{wp} ; R_{exp} ; \chi^2$	3,38 ; 0,81 ; 17,4	3,42 ; 0,81 ; 17,8	3,16 ; 0,82 ; 14,9	3,22 ; 0,82 ; 15,5

5.4. Etude des composés UCr_2Si_2 et UCr_2Si_2C

5.4.1. Caractérisation structurale

5.4.1.1. Etude par diffraction sur monocristal

Des monocristaux des composés UCr_2Si_2 et UCr_2Si_2C , extraits des lingots à l'état brut de fusion, ont été caractérisés par diffraction des rayons X à température ambiante. Les

conditions d'enregistrement des données et d'affinement des structures sont rassemblées dans le tableau 5.2.

Tableau 5.2 : Conditions d'enregistrement des données et d'affinement des structures pour les composés UCr_2Si_2 et $\text{UCr}_2\text{Si}_2\text{C}$.

Unité formulaireire	UCr_2Si_2	$\text{UCr}_2\text{Si}_2\text{C}$
Masse molaire (g.mol^{-1})	398,19	410,20
Radiation	Mo K_α	Mo K_α
Symétrie	quadratique	quadratique
Groupe d'espace	I4/mmm	P4/mmm
a (Å)	3,9134(2)	3,9801(1)
c (Å)	10,4980(9)	5,1543(2)
V (Å ³)	160,77(4)	81,651(12)
Z	2	1
ρ calculée (g.cm^{-3})	8,22	8,34
Intervalle en θ	3,9° - 32,2°	4° - 32,5°
Coef. d'abs. linéaire μ (mm^{-1})	33,3	65,3
Réflexions collectées	614	1244
Réflexions uniques	104	116
F (000)	168	174
R_{int} (%)	1,67	8,46
Valeur finale de R (%)	2,53	3,45
Valeur finale de R_w (%)	2,53	3,62

Tableau 5.3 : Coordonnées atomiques, taux d'occupation des sites (m_j) et paramètres d'agitation thermique isotrope des composés UCr_2Si_2 et $\text{UCr}_2\text{Si}_2\text{C}$.

Site	Atome	x	y	z	m_j	B_{eq} (Å ²)
UCr_2Si_2 (R = 2,53 %)						
2a	U	0	0	0	1,0	0,0035(3)
4d	Cr	0	1/2	1/4	1,0	0,0077(6)
4e	Si	0	0	0,386(1)	1,0	0,0067(9)
$\text{UCr}_2\text{Si}_2\text{C}$ (R = 3,45 %)						
1a	U	0	0	0	1,0	-
2e	Cr	0	1/2	1/2	1,0	0,0020(5)
2h	Si	1/2	1/2	0,224(2)	1,0	0,0018(8)
1b	C	0	0	1/2	1,0	-

Les résultats confirment la cristallisation du composé UCr_2Si_2 dans la structure-type ThCr_2Si_2 ($I4/mmm$) [19], où les atomes U, Cr et Si occupent respectivement les sites cristallographiques $2a$, $4d$ et $4e$. Le nouveau composé $\text{UCr}_2\text{Si}_2\text{C}$ cristallise quant à lui dans la structure type $\text{CeCr}_2\text{Si}_2\text{C}$ ($P4/mmm$) [13], où les atomes de U, Cr, Si et C occupent respectivement les sites cristallographiques $1a$, $2e$, $2h$ et $1b$. Les résultats des affinements sont rassemblés dans le tableau 5.3. Ces deux types structuraux ne diffèrent que par la coordination "TX₄" du métal de transition T : coordination tétraédrique dans ThCr_2Si_2 et plan rectangulaire dans $\text{CeCr}_2\text{Si}_2\text{C}$ (figure 5.7), le réseau plan carré du chrome restant inchangé.

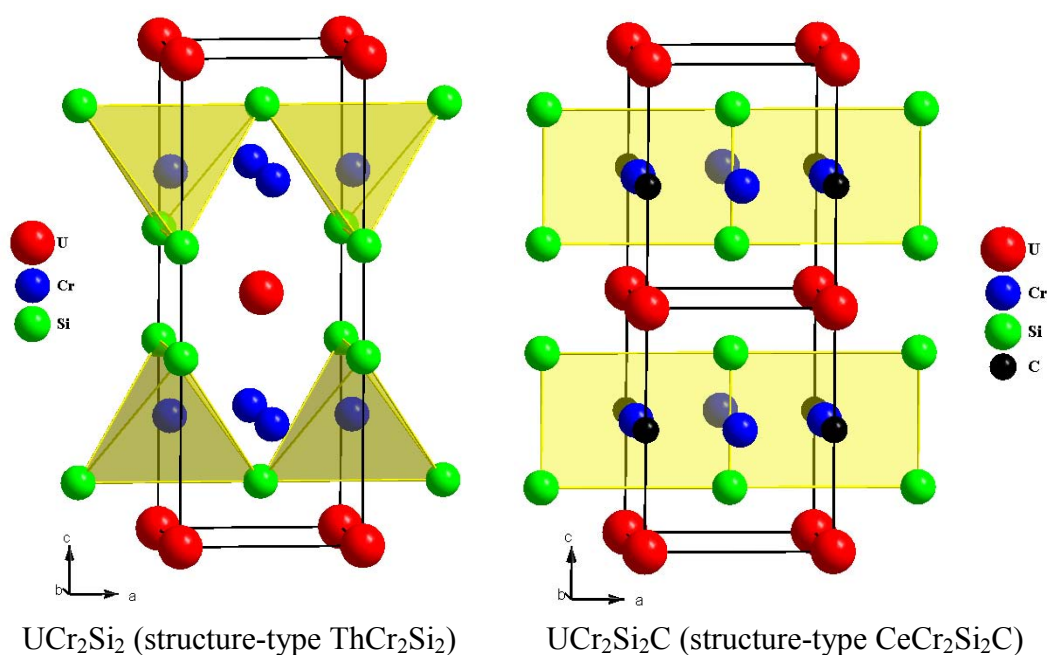


Figure 5.7 : Coordination du métal de transition T dans les composés UCr_2Si_2 et $\text{UCr}_2\text{Si}_2\text{C}$.

La comparaison entre les paramètres de maille (a et c) des composés UCr_2Si_2 et $\text{UCr}_2\text{Si}_2\text{C}$ montre que l'insertion de carbone au sein des plan carrés de chrome entraîne une augmentation du paramètre a de +1,7 %. A l'inverse, le paramètre c du composé $\text{UCr}_2\text{Si}_2\text{C}$ est inférieur à la moitié de celui de UCr_2Si_2 (-1,8 %). Ces observations sont en accord avec les résultats précédemment obtenus pour les autres composés des séries RCr_2Si_2 et $\text{RCr}_2\text{Si}_2\text{C}$ ($R = \text{Sm, Gd-Er}$) [15].

Les distances interatomiques et leurs dilatations relatives (Δ) sont regroupées dans le tableau 5.4. La stabilité du composé UCr_2Si_2 semble reposer principalement sur les liaisons fortes Cr-Si ($\Delta = -9,6$ %) et Si-Si ($\Delta = -9,3$ %). L'insertion de carbone conduit en plus à la

création de liaisons courtes Cr-C ($\Delta = -12,6 \%$), alors que les distances Si-C ($\Delta = +41,1 \%$) sont très importantes. Ce résultat suggère que la stabilité de la structure $\text{CeCr}_2\text{Si}_2\text{C}$ repose essentiellement sur l'existence de liaisons covalentes Cr-C, en accord avec les résultats cristallographiques pour les composés $\text{RCr}_2\text{Si}_2\text{C}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{La}, \text{Sm}$) [15].

Tableau 5.4 : Principales distances interatomiques (Å) et dilatations relatives correspondantes dans les composés UCr_2Si_2 et $\text{UCr}_2\text{Si}_2\text{C}$.

UCr_2Si_2				$\text{UCr}_2\text{Si}_2\text{C}$			
		d_{inter} (Å)	Δ (%)			d_{inter} (Å)	Δ (%)
U	4 U	3,9134(1)	+25,4	U	4 U	3,9801(1)	+27,6
	8 Cr	3,2736(1)	+12,1		8 Cr	3,2561(1)	+11,5
	8 Si	3,0149(1)	+4,7		8 Si	3,0420(1)	+5,7
					2 C	2,5772(1)	+4,1
Cr	4 Cr	2,7672(1)	+1,7	Cr	4 Cr	2,8144(1)	+3,5
	4 Si	2,4222(1)	-9,6		4 Si	2,4462(1)	-8,7
					2 C	1,9901(1)	-12,6
Si	1 Si	2,3935(1)	-9,3	Si	1 Si	2,3091(1)	-12,5
					8 C	3,1535(1)	+41,1

$\Delta_{ij} = (100[d_{ij} - (r_i + r_j)]) / (r_i + r_j)$ avec d_{ij} la distance interatomique et r_i, r_j , les rayons métalliques évalués en référence [20].

V. Klosek a montré également l'existence de liaisons covalentes entre les atomes de lanthanide et de carbone entraînant la contraction du paramètre c par rapport à la moitié de ceux des composés RCr_2Si_2 correspondants [15]. En effet, les dilatations relatives des distances R-C et R-Si sont négatives pour les composés $\text{YCr}_2\text{Si}_2\text{C}$, $\text{LaCr}_2\text{Si}_2\text{C}$ et $\text{SmCr}_2\text{Si}_2\text{C}$ ($\Delta \sim -3,5\%$ et $\Delta \sim -2,0 \%$ respectivement). Le composé $\text{UCr}_2\text{Si}_2\text{C}$ présente le paramètre c et le rapport c/a (1,295) les plus petits de la série $\text{RCr}_2\text{Si}_2\text{C}$. Cependant, les dilatations relatives des distances R-C et R-Si sont positives (respectivement $\Delta = +4,1 \%$ et $\Delta = +5,7 \%$) suggérant que dans ce composé, la contraction du paramètre c semble plutôt être le résultat de liaisons fortes dans le bloc Si-(Cr,C)-Si, que de liaisons covalentes entre les atomes d'uranium et de carbone.

5.4.1.2. Etude par diffraction sur poudre du composé UCr_2Si_2

Le composé UCr_2Si_2 présente une transition structurale à basse température comme le montrent les diffractogrammes de rayons X sur poudre réalisés à température ambiante et à 150 K (figure 5.8).

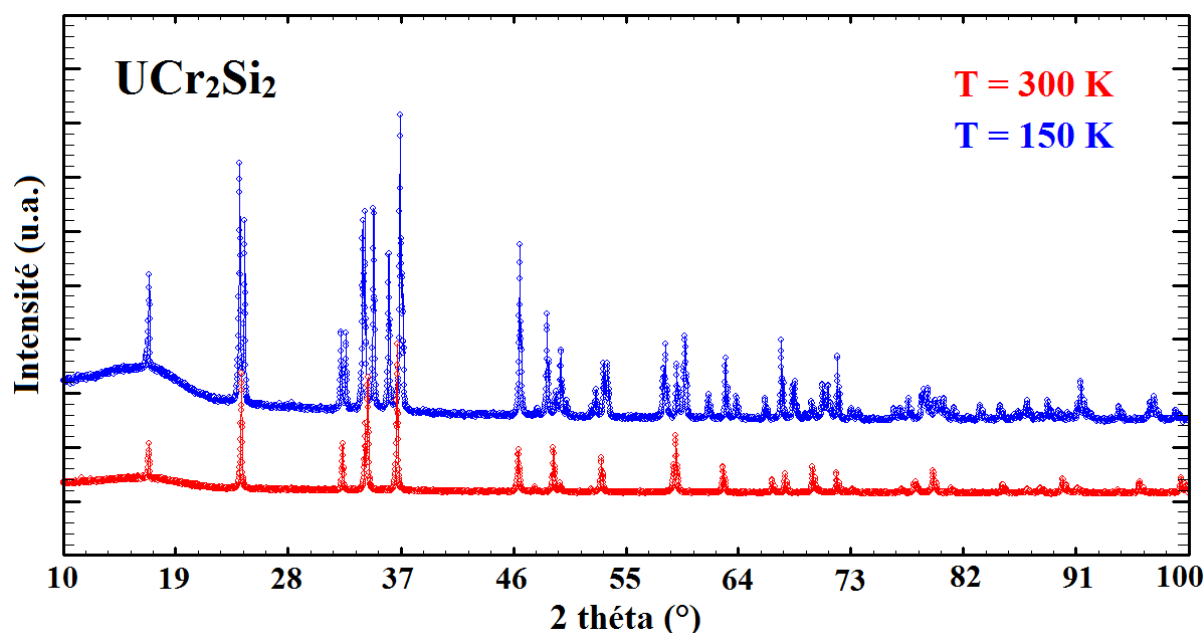


Figure 5.8 : Diffractogrammes de rayons X du composé UCr_2Si_2 à 300 et 150 K ($\lambda_{\text{CuK}\alpha}$).

La forme haute température cristallise dans la structure-type ThCr_2Si_2 ($I4/mmm$) (tableau 5.5), alors que la forme basse température présente un "dédoubllement" des pics de diffraction, caractérisant une perte des éléments de symétrie. Ce résultat est en accord avec les résultats antérieurs [10,11]. Ces auteurs indexent le diffractogramme de la forme basse température en considérant une structure triclinique ($P-1$, maille 1 de la figure 5.9) conduisant à une légère déformation de la maille élémentaire ThCr_2Si_2 . Dans cette structure, les atomes de chrome et de silicium se trouvent sur des positions générales et sont indépendants les uns des autres, tandis que les atomes d'uranium en position $(0; 0; 0)$ et $(\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; \frac{1}{2})$ restent contraints par un pseudo-mode de réseau I .

Tableau 5.5 : Paramètres de maille à température ambiante des composés ThCr_2Si_2 , UCr_2Si_2 et $\text{UCr}_2\text{Si}_2\text{C}$.

Composé	groupe d'espace	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)
ThCr_2Si_2	$I4/mmm$	4,046(1)	10,579(1)	173,1(1)
UCr_2Si_2	$I4/mmm$	3,909(1)	10,500(1)	160,4(1)
$\text{UCr}_2\text{Si}_2\text{C}$	$P4/mmm$	3,980(1)	5,158(1)	81,7(1)

La structure cristallographique de ce composé peut également être affinée en considérant : (i) une maille triclinique ($P-1$, maille 2) de volume deux fois plus petit, (ii) une maille monoclinique ($C2/m$, maille 3) de volume deux fois plus grand, (iii) une maille monoclinique ($C2/m$, maille 4) de volume identique à la maille 1 (figure 5.9).

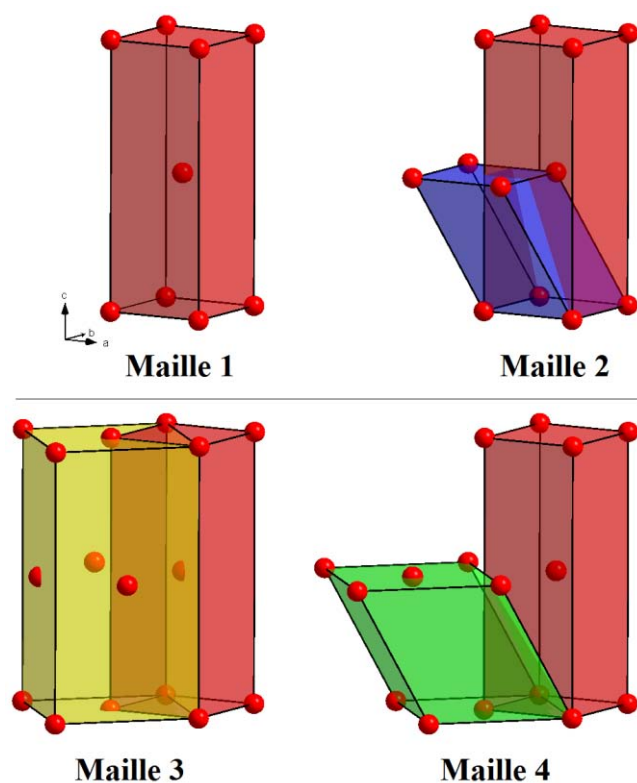


Figure 5.9 : Représentation des différentes mailles envisageables pour la forme basse température du composé UCr_2Si_2 .

Ces mailles de plus haute symétrie ou de volume plus restreint conduisent à des affinements équivalents tout en permettant de limiter le nombre d'atomes par maille et de paramètres à affiner. Les paramètres et les positions atomiques de ces mailles sont rassemblés dans les tableaux 5.6 et 5.7.

Tableau 5.6 : Paramètres de maille à 150 K du composé UCr_2Si_2 suivant la maille considérée.

UCr_2Si_2	Maille 1	Maille 2	Maille 3	Maille 4
système	triclinique	triclinique	monoclinique	monoclinique
groupe d'espace	P-1	P-1	C2/m	C2/m
a	3,904(1)	3,904(1)	5,553(1)	5,553(1)
b	3,901(1)	3,901(1)	5,485(1)	5,484(1)
c	10,500(1)	5,852(1)	10,500(1)	5,852(1)
α	91,44(1)	108,36(1)	90	90
β	88,56(1)	108,37(1)	92,02(1)	116,28(1)
γ	90,71(1)	89,29(1)	90	90
$V (\text{\AA}^3)$	159,8(1)	79,9(1)	319,6(1)	159,8(1)
$R_{\text{Bragg}} ; R_{\text{f}}$	2,04 ; 1,64	2,02 ; 1,38	2,18 ; 1,97	2,07 ; 1,53
$R_{\text{wp}} ; R_{\text{exp}} ; \chi^2$	4,41 ; 2,03 ; 4,70	4,35 ; 2,03 ; 4,58	4,57 ; 2,03 ; 5,04	4,50 ; 2,03 ; 4,90

Tableau 5.7 : Positions atomiques du composé UCr_2Si_2 affinées à 150 K suivant la maille considérée.

Site	Atome	x	y	z
Maille 1				
1a	U	0	0	0
1h	U	1/2	1/2	1/2
2i	Cr	0,026(5)	0,475(5)	0,256(3)
2i	Cr	0,527(6)	0,070(6)	0,254(3)
2i	Si	0,993(9)	0,969(9)	0,375(3)
2i	Si	0,553(7)	0,519(8)	0,893(3)
Maille 2				
1a	U	0	0	0
2i	Cr	0,196(2)	0,747(2)	0,493(3)
2i	Si	0,580(4)	0,624(4)	0,234(2)
Maille 3				
2a	U	0	0	0
2d	U	0	1/2	1/2
8j	Cr	0,223(2)	0,225(1)	0,251(2)
4i	Si	0,527(4)	0	0,106(2)
4i	Si	0,005(4)	0	0,628(2)
Maille 4				
2a	U	0	0	0
4h	Cr	0	0,224(1)	1/2
4i	Si	0,398(2)	0	0,765(2)

Ces résultats montrent que la forme basse température du composé UCr_2Si_2 correspond à une très faible déformation de la maille haute température de structure-type ThCr_2Si_2 ($P-1$, maille 1), mais peut être affinée dans une maille monoclinique de plus haute symétrie ($C2/m$, maille 4), permettant notamment de limiter le nombre d'atomes par maille et de paramètres affinables.

5.4.2. Propriétés magnétiques

5.4.2.1. Etude par mesures magnétiques macroscopiques

Le composé UCr_2Si_2 présente une mise en ordre antiferromagnétique à basse température ($T_N = 30(2)$ K, figure 5.10), en accord avec les résultats des références [10,11,21,22].

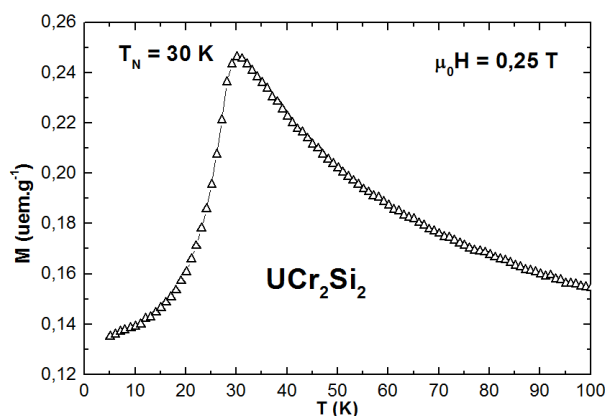


Figure 5.10 : Variation thermique de l'aimantation du composé UCr_2Si_2 (mode ZFC).

Les mesures d'aimantation à 25 et 20 K mettent en évidence une transition de type métamagnétique respectivement pour un champ critique (H_{crit}) d'environ 4 et 6 T qui conduit à une valeur d'aimantation maximale à 9 T d'environ 0,4 $\mu_B/u.f.$, tandis qu'à 5 K aucune transition de ce type n'est observée conduisant à une valeur M_{max} de 0,09 $\mu_B/u.f.$ (figure 5.11). Ces résultats suggèrent un arrangement antiferromagnétique du sous-réseau d'uranium en dessous de 30 K.

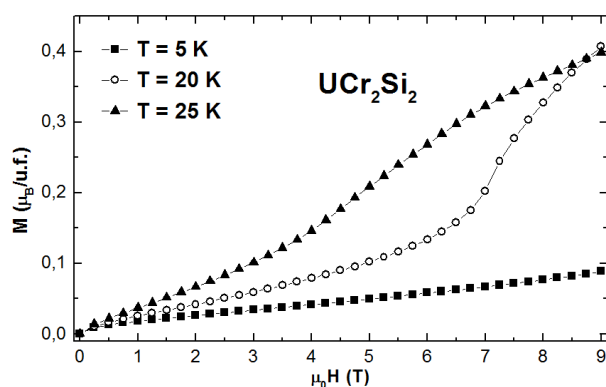


Figure 5.11 : Variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué à 5, 20 et 25 K du composé UCr_2Si_2 .

Le composé UCr_2Si_2C présente quant à lui un comportement de type paramagnétique de Pauli entre 5 et 300 K.

5.4.2.2. Etude par diffraction des neutrons

Les composés UCr_2Si_2 et UCr_2Si_2C ont été caractérisés par diffraction des neutrons entre 300 et 2 K sur le diffractomètre D1B (ILL).

*Remarque : Il a été observé lors des affinements, la présence de pics de diffraction de faible intensité correspondants à une longueur d'onde $\lambda/2 = 1,26$ Å. Ces pics seront distingués sur les diffractogrammes par le symbole *.*

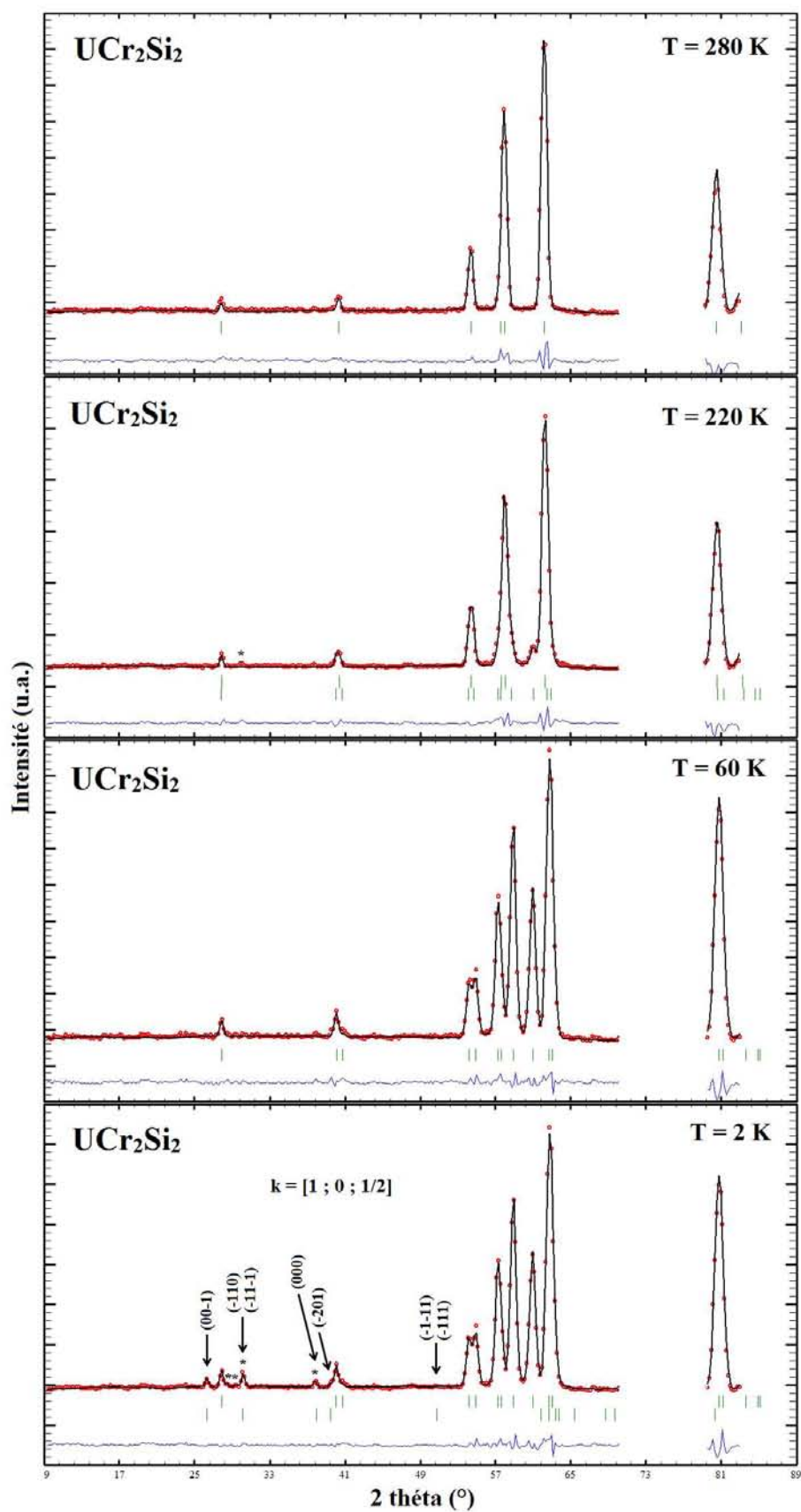


Figure 5.12 : Diffractogrammes neutroniques du composé UCr_2Si_2 à 280, 220, 60 et 2 K.

Le composé UCr_2Si_2

Le diffractogramme du composé UCr_2Si_2 enregistré à 280 K ne comporte que les pics d'origine nucléaire, indiquant que dans ce composé les atomes de chrome ne portent pas de moment magnétique à haute température, tandis que celui enregistré à 220 K présente un mélange des raies nucléaires de la forme haute température ($I4/mmm$) et de la forme basse température (affinée en considérant la maille 4 de groupe d'espace $C2/m$, figure 5.12 et tableau 5.8). Cette transition structurale débute en dessous de 227 K et est totale à 194 K (figure 5.13), en accord avec les études précédentes [10,11]. Le diffractogramme enregistré à 2 K présente des raies supplémentaires d'origine magnétique (figure 5.12) indiquant une mise en ordre antiferromagnétique du composé UCr_2Si_2 à basse température, en accord avec les résultats magnétiques.

Tableau 5.8 : Résultats des affinements neutroniques de la forme haute température ($I4/mmm$) du composé UCr_2Si_2 à 280 et 220 K.

	280 K	220 K
a (Å)	3,901(2)	3,898(2)
c (Å)	10,477(6)	10,461(6)
z_{Si}	0,387(1)	0,386(1)
R_{Bragg} ; R_f	6,62 ; 4,71	5,00 ; 3,31
R_{wp} ; R_{exp} ; χ^2	2,65 ; 0,86 ; 9,44	2,17 ; 0,55 ; 15,3

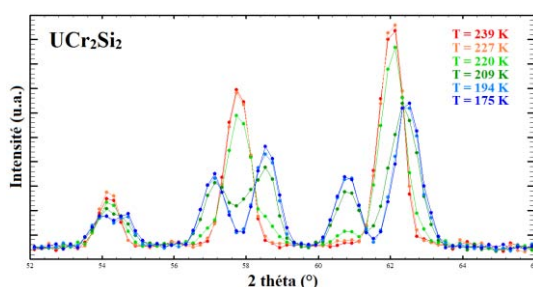


Figure 5.13 : Transition structurale du composé UCr_2Si_2 .

L'affinement de la structure magnétique à 2 K de ce composé (forme $B.T.$) à été réalisé en considérant le groupe d'espace $C-1$. Les raies magnétiques peuvent être indexées en considérant le vecteur de propagation $k = [1 ; 0 ; \frac{1}{2}]$. L'intensité non nulle des raies (hkl) avec $h + k = 2n + 1$ indique que la structure magnétique est anti-C, conduisant à un arrangement antiferromagnétique des moments des atomes d'uranium dans les plans (001). Le meilleur affinement est obtenu en considérant les moments alignés perpendiculairement au plan (a,b)

(i.e. dans la maille 1, $\mu_{Cr} // c$) et conduit à une valeur de 0,66(5) μ_B à 2 K (tableau 5.9), en accord avec les références [10,11]. La structure magnétique du composé UCr_2Si_2 est représentée sur la figure 5.14.

Tableau 5.9 : Résultats des affinements neutroniques de la forme basse température ($C2/m$) du composé UCr_2Si_2 à 220, 60 et 2 K.

	220 K	60 K	2 K
a (Å)	5,542(3)	5,539(2)	5,540(1)
b (Å)	5,485(5)	5,468(2)	5,468(1)
c (Å)	5,846(5)	5,831(3)	5,830(2)
β (°)	116,39(6)	116,24(2)	116,24(1)
y_{Cr}	0,181(7)	0,217(2)	0,219(2)
x_{Si}	0,391(6)	0,400(2)	0,400(1)
z_{Si}	0,797(6)	0,775(1)	0,774(1)
μ_U (μ_B)	-	-	0,66(5)
R_{Bragg} ; R_f	8,80 ; 5,19	4,50 ; 2,96	3,40 ; 8,39
R_{magn}	-	-	26,3
R_{wp} ; R_{exp} ; χ^2	2,17 ; 0,55 ; 15,3	1,83 ; 0,59 ; 9,77	1,61 ; 0,29 ; 30,2

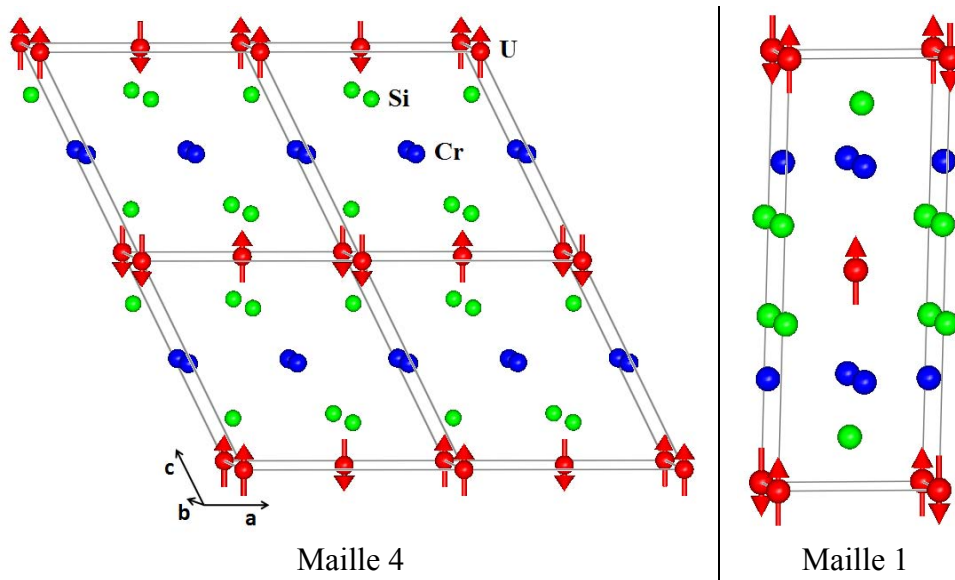


Figure 5.14 : Structure magnétique à 2 K du composé UCr_2Si_2 .

Le composé UCr_2Si_2C

Les diffractogrammes neutroniques du composé UCr_2Si_2C n'évoluent pas sur l'intervalle de température étudié (300 – 2 K). Ils présentent les pics de Bragg d'origine

nucléaire du composé et de l'impureté $\text{UCr}_3\text{Si}_2\text{C}$ (cf. chapitre 5.6). On observe également une contribution magnétique à l'intensité de la réflexion (101) (figure 5.15), réflexion dont le facteur de structure nucléaire est pratiquement nul. Ce résultat implique une mise en ordre anti-C et un arrangement antiferromagnétique des moments magnétiques dans les plans (001) du sous-réseau de chrome, identique à celui observé dans le composé ThCr_2Si_2 .

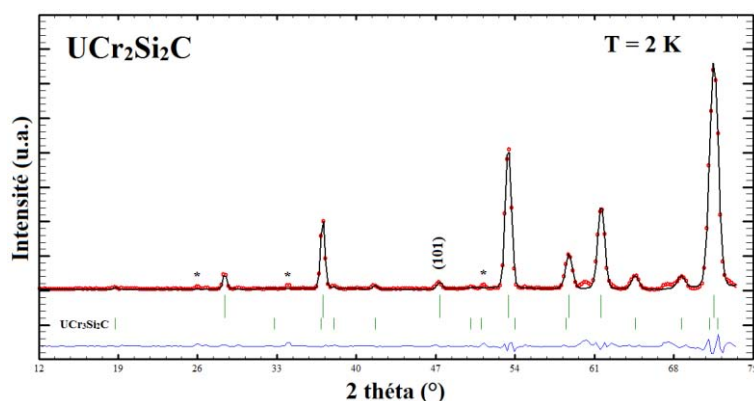


Figure 5.15 : Diffractogramme neutronique du composé $\text{UCr}_2\text{Si}_2\text{C}$ à 2 K.

La structure magnétique se caractérise par un empilement de plans antiferromagnétiques de Cr, identiques à ceux du composé ThCr_2Si_2 , mais cette fois les moments magnétiques des atomes de chrome sont couplés ferromagnétiquement avec leurs premiers voisins situés dans chaque plan adjacent le long de l'axe c , en accord avec le mode de réseau P (figure 5.16).

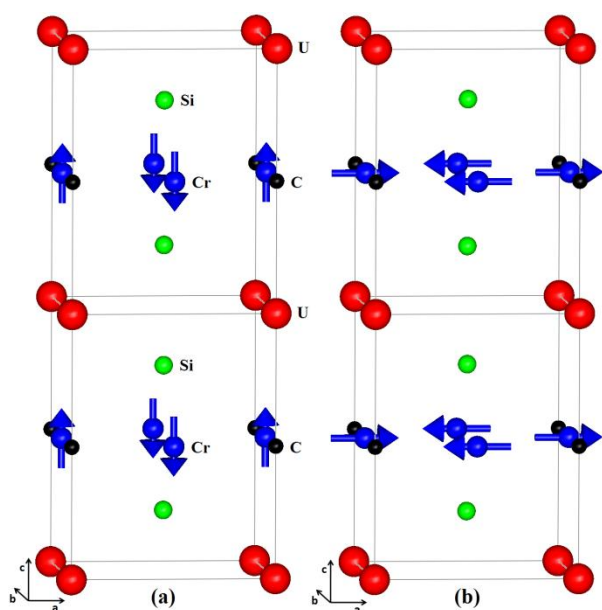


Figure 5.16 : Structure magnétique de type AFl du composé $\text{UCr}_2\text{Si}_2\text{C}$:
(a) moments orientés le long de l'axe c
(b) dans le plan (a,b) .

Comme dans le cas du composé ThCr_2Si_2 , quelle que soit la direction de facile aimantation des moments du chrome, les affinements conduisent au même facteur de confiance avec des amplitudes du moment magnétique très voisines : $\mu_{\text{Cr}} = 0,59(6) \mu_{\text{B}}$ (axial) ou $\mu_{\text{Cr}} = 0,67(6) \mu_{\text{B}}$ (planaire) (tableau 5.10).

Aucun ordre magnétique n'a pu être détecté sur le sous-réseau d'uranium. Dans ce composé les sous-réseaux de R et de Cr se comportent donc à l'inverse de ce qui est observé dans la série des composés $\text{RCr}_2\text{Si}_2\text{C}$ (R = lanthanide).

Tableau 5.10 : Résultats des affinements neutroniques du composé $\text{UCr}_2\text{Si}_2\text{C}$ à 300 et 2 K.

	300 K		2 K	
	// c	// a	// c	// a
a (Å)	3,969(1)	3,969(1)	3,964(2)	3,965(2)
c (Å)	5,146(1)	5,146(1)	5,135(1)	5,135(1)
z_{Si}	0,229(3)	0,225(3)	0,227(3)	0,223(3)
f_{occ} (C)	0,93	0,96	0,93	0,96
<i>AFI</i>				
μ_{Cr} (μ_{B})	0,58(6)	0,66(6)	0,59(6)	0,67(6)
R_{Bragg} ; R_{f}	2,44 ; 2,18	2,38 ; 1,96	2,86 ; 2,61	3,12 ; 2,53
R_{magn}	12,4	11,9	11,9	9,48
R_{wp} ; R_{exp} ; χ^2	3,27 ; 0,63 ; 27,4	3,46 ; 0,63 ; 27,3	3,51 ; 0,38 ; 86,2	3,50 ; 0,38 ; 85,7

Les affinements réalisés à 300 K conduisent à des valeurs de moment très légèrement inférieures à celles déterminées à 2 K (tableau 5.10). La température de transition T_{N} , non détectée par mesures de susceptibilité, semble donc être largement supérieure à la température ambiante malgré la faible amplitude des moments magnétiques impliqués. Une étude à haute température sera nécessaire pour déterminer avec précision cette température de mise en ordre du sous-réseau de chrome.

5.5. Bilan et discussion

Le premier résultat important de cette étude est la mise en évidence et la caractérisation d'un ordre magnétique du sous-réseau de chrome dans le composé ThCr_2Si_2 . Les affinements montrent que dans ce composé, les moments magnétiques des atomes de chrome portent un moment pratiquement saturé dès 300 K indiquant une mise en ordre antiferromagnétique à haute température ($T_{\text{N}} \gg 300 \text{ K}$), comme pour les isotypes RCr_2Si_2 où R est un lanthanide.

Le mode *AFI* (plans antiferromagnétiques de métal T), observé pour ce composé, a été mis en évidence pour la première fois par B. Malaman *et al.* dans les composés CaMn_2Ge_2 et BaMn_2Ge_2 [18] puis par I. Ijjaali dans les composés RCr_2Si_2 [4]. Ces auteurs avaient montré l'influence de la distance intraplanaire sur le signe du couplage dans les plans (001) : *i.e.* $d_{\text{intra}} > (<)$ à 2,85 Å implique des plans antiferromagnétiques (ferromagnétiques). Ce critère métrique défini pour les composés au manganèse [23] semble s'appliquer au composé ThCr_2Si_2 ($d_{\text{intra}} = 2,86$ Å) mais pas aux autres composés RCr_2Si_2 ($< 2,80$ Å). On peut bien sur imaginer un simple décalage de la distance critique vers de plus faibles valeurs de distances interatomiques Cr-Cr, phénomène qui pourrait être lié à des effets électroniques. La mise en évidence de plans de chrome ferromagnétiques dans un composé isotype de stœchiométrie 1-2-2, encore à découvrir, permettrait de lever cette hypothèse.

L'orientation des moments magnétiques du chrome dans le composé ThCr_2Si_2 n'a pas pu être déterminée par diffraction des neutrons. Afin de préciser l'anisotropie magnétique de ce matériau, des calculs de structure électronique ont été réalisés, par J. Tobola, en considérant (i) les moments du chrome le long de l'axe c et (ii) dans le plan (a,b). Ce sont des calculs très longs et très complexes, compte tenu de la présence de thorium (élément 5f) dans le composé. Les premiers résultats, qui demandent encore à être affinés, conduisent à une valeur du moment magnétique par atome de chrome pratiquement similaire pour les deux orientations considérées : respectivement 1,45 et 1,42 μ_B . Cependant, la densité d'états au niveau de Fermi est beaucoup plus faible lorsque les moments sont alignés le long de l'axe c , $n(E_F)_c = 22,6 \text{ Ry}^{-1}$, contre $n(E_F)_{a,b} = 49,4 \text{ Ry}^{-1}$ lorsqu'ils sont orientés dans le plan (a,b), suggérant une probable orientation axiale des moments magnétiques du chrome comme dans les composés isotypes YCr_2Si_2 , TbCr_2Si_2 , HoCr_2Si_2 et ErCr_2Si_2 [4,8,9,24].

La transition structurale à basse température ($T_t \sim 210 \text{ K}$) du composé UCr_2Si_2 [10,11] a été confirmée par diffraction des rayons X et des neutrons sur poudre. T.D. Matsuda *et al.* interprètent cette transition comme une légère déformation de la structure haute température ThCr_2Si_2 , conduisant à une maille triclinique de groupe d'espace $P-1$. Notre étude montre que ce composé peut parfaitement s'analyser avec une maille de plus haute symétrie (groupe d'espace $C2/m$). De plus, cette maille monoclinique présente l'avantage de réduire le nombre d'atomes par maille et donc de positions atomiques affinables, ce qui autorise de meilleurs affinements compte tenu du peu de données disponibles.

Les mesures par diffraction des neutrons semblent confirmer l'absence d'ordre magnétique sur le sous-réseau de chrome [10,11,21] (à la sensibilité des neutrons près, *i.e.* $\mu_{Cr} < 0,4 \mu_B$). Ce résultat est surprenant mais pourrait être corrélé à la diminution de l'amplitude de μ_{Cr} avec la valence croissante de l'élément R associé : Y^{+III} ($\mu_{Cr} = 2 \mu_B$), Th^{+IV} ($\mu_{Cr} = 1,3 \mu_B$) et U^{+IV} ($\mu_{Cr} < 0,4 \mu_B$). Il serait intéressant d'étudier le composé $Ca^{+II}Cr_2Si_2$, malheureusement nos essais de synthèse ont jusqu'à présent échoués. Nos mesures confirment également l'arrangement antiferromagnétique de type *AFl* du sous-réseau d'uranium à basse température ($T_N = 30$ K), [10,11]. Cette mise en ordre magnétique du sous-réseau d'uranium est en accord avec la distance U-U, de l'ordre de 3,89 Å à 2 K, supérieure à la limite de Hill ($\sim 3,5$ Å [25]), indiquant que les orbitales *5f* des atomes d'uranium ne se recouvrent pas et qu'un ordre magnétique est possible [26].

La découverte du nouveau composé quaternaire UCr_2Si_2C permet d'élargir la famille de composés de structure-type $CeCr_2Si_2C$. La diffraction des neutrons met en évidence un ordre magnétique du sous-réseau de chrome dans ces plans, identique à celui observé dans le composé $ThCr_2Si_2$ (*AFl*) avec cependant une amplitude de moment relativement faible ($\mu_{Cr} = 0,6 \mu_B$). Ce dernier résultat pourrait laisser supposer un ordre magnétique sur le sous-réseau de chrome dans le composé UCr_2Si_2 avec une valeur de moment en dessous de la sensibilité des neutrons.

Dans UCr_2Si_2C les atomes de chrome se couplent ferromagnétiquement entre premiers voisins le long de l'axe *c*, tandis qu'ils s'arrangent antiferromagnétiquement dans les composés RCr_2Si_2 (*cf.* $ThCr_2Si_2$). Ce changement du signe du couplage interplanare des plans de chrome dans la direction *c* est probablement corrélé à la nature des chemins d'échange, différents dans ces composés. Malgré une distance U-U, de l'ordre de 3,98 Å à 2 K, supérieure à la limite de Hill ($\sim 3,5$ Å [25]) l'absence d'ordre sur le sous-réseau d'uranium reste inexplicée. Le résultat le plus surprenant reste néanmoins le comportement magnétique de ce composé UCr_2Si_2C totalement à l'inverse de celui observé dans les isotypes RCr_2Si_2C où R est un lanthanide.

Afin de comprendre les comportements paradoxaux observés dans ces deux séries RCr_2Si_2 et RCr_2Si_2C ($R = 4f$ et $5f$), des calculs de structures électroniques, basés sur une nouvelle formulation des équations KKR étendues aux « systèmes relativistes », sont actuellement en cours, en collaboration avec J. Tobola.

5.6. Etude des nouveaux composés quaternaires RCr₃Si₂C (R = Y, Gd-Tm, Lu, U)

Les composés RCr₃Si₂C ont été observés pour la première fois en impuretés dans des composés RCr₂Si₂C et ont été stabilisés avec R = Y, Gd-Tm, Lu et U.

5.6.1. Caractérisation structurale

La résolution de la structure cristallographique de ces nouveaux matériaux a été entreprise par diffraction sur monocristal pour les composés YCr₃Si₂C et TmCr₃Si₂C. Les conditions d'enregistrement des données et d'affinement des structures sont rassemblées dans le tableau 5.11.

Tableau 5.11 : Conditions d'enregistrement des données et d'affinement des structures pour les composés YCr₃Si₂C et TmCr₃Si₂C.

Unité formulaire	YCr ₃ Si ₂ C	TmCr ₃ Si ₂ C
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	313,08	393,10
Radiation	Mo K _α	Mo K _α
Symétrie	hexagonal	hexagonal
Groupe d'espace	P6/mmm	P6/mmm
a (Å)	9,0334(20)	8,954(3)
c (Å)	3,9899(9)	3,9916(12)
V (Å ³)	281,965(108)	277,15(18)
Z	3	3
ρ calculée (g.cm ⁻³)	5,53	7,06
Intervalle en θ	-	4,5° - 32,7°
Coef. d'abs. linéaire μ (mm ⁻¹)	24,9	33,9
Réflexions collectées / uniques	551 / 199	4711 / 236
F (000)	435	525
R _{int} (%)	2,17	4,97
Valeur finale de R (%)	4,22	3,55
Valeur finale de R _w (%)	5,24	3,29

Les mesures de diffraction sur monocristal indiquent que ces nouveaux composés cristallisent dans le groupe d'espace *P6/mmm* avec les paramètres de maille $a = 9,0334(20)$ Å et $c = 3,9899(9)$ Å pour YCr₃Si₂C et $a = 8,954(3)$ Å et $c = 3,9916(12)$ Å pour TmCr₃Si₂C

(tableau 5.11). Les résultats des affinements indiquent que les atomes de terre rare occupent totalement le site $2d$ ($\frac{1}{3}$; $\frac{2}{3}$; $\frac{1}{2}$) et partiellement les sites $1a$ (0 ; 0 ; 0) et $2e$ (0 ; 0 ; $\sim 0,30$). Les atomes de chrome occupent totalement les sites $6k$ ($\sim 0,28$; 0 ; $\frac{1}{2}$) et $3f$ ($\frac{1}{2}$; 0 ; 0), les atomes de silicium le site $6l$ ($\sim 0,19$; $\sim 0,38$; 0) et les atomes de carbone le site $3g$ ($\frac{1}{2}$; 0 ; $\frac{1}{2}$) (tableau 5.12). Les affinements, réalisés en considérant une teneur stœchiométrique en carbone, n'indiquent aucun désordre sur les sites du chrome et du silicium. L'affinement des taux d'occupation des sites $1a$ et $2e$ conduit à une faible sous-stœchiométrie en thulium ($\text{Tm}_{0,90}\text{Cr}_3\text{Si}_2\text{C}$) mais pas en yttrium. Cette sous-stœchiométrie pourrait cependant être due à la présence d'une faible teneur en élément R entre les sites $1a$ et $2e$.

Tableau 5.12 : Coordonnées atomiques, taux d'occupation (m_j) des sites et paramètres d'agitation thermique anisotrope des composés $\text{YCr}_3\text{Si}_2\text{C}$ et $\text{TmCr}_3\text{Si}_2\text{C}$.

Site	Atome	x	y	z	m_j	U_{11}	U_{33}	U_{12}
$\text{YCr}_3\text{Si}_2\text{C}$ (R = 3,76 %)								
2d	Y(1)	1/3	2/3	1/2	1,0	$2U_{12}$	0,0052(10)	0,0027(4)
1a	Y(2)	0	0	0	0,78(2)	$2U_{12}$	0,0383(29)	0,0062(7)
2e	Y(3)	0	0	0,296(4)	0,13(2)	-	-	-
6k	Cr(1)	0,285(1)	0	1/2	1,0	0,0064(7)	0,0031(9)	0,0017(4)
3f	Cr(2)	1/2	0	0	1,0	0,0057(9)	0,0023(12)	0,0021(6)
6l	Si	0,187(1)	2x	0	1,0	0,0060(11)	0,0080(16)	0,0036(7)
3g	C	1/2	0	1/2	1,0	-	-	-
$\text{TmCr}_3\text{Si}_2\text{C}$ (R = 3,78 %)								
2d	Tm(1)	1/3	2/3	1/2	1,0	$2U_{12}$	0,0056(5)	0,0017(2)
1a	Tm(2)	0	0	0	0,59(2)	$2U_{12}$	0,0226(18)	0,0018(5)
2e	Tm(3)	0	0	0,297(4)	0,06(2)	-	-	-
6k	Cr(1)	0,284(1)	0	1/2	1,0	0,0048(7)	0,0068(10)	0,0017(5)
3f	Cr(2)	1/2	0	0	1,0	0,0061(10)	0,0047(14)	0,0025(7)
6l	Si	0,188(1)	2x	0	1,0	0,0038(12)	0,0079(17)	0,0025(9)
3g	C	1/2	0	1/2	1,0	-	-	-

$$\bar{T}_j = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)] \text{ avec } U_{22} = 2U_{12} \text{ et } U_{13} = U_{23} = 0$$

Afin de comprendre la stabilité des composés $\text{RCr}_3\text{Si}_2\text{C}$ (les composés RCr_3Si_2 n'existant pas) et l'influence de la délocalisation des atomes R du site $1a$ vers le site $2e$, des calculs de structures électroniques (méthode KKR) ont été entrepris pour les composés YCr_3Si_2 et $\text{YCr}_3\text{Si}_2\text{C}$ en considérant : (i) le site $1a$ totalement rempli et le site $2e$ vide (type 1),

(ii) le site $2e$ à demi rempli et le site $1a$ vide (type 2), les autres éléments restant inchangés. Les valeurs d'énergie totale par unité formulaire et les densités au niveau de Fermi des différents éléments sont rassemblées dans le tableau 5.13.

Tableau 5.13 : Résultats des calculs de structure électronique pour les composés YCr_3Si_2 et $\text{YCr}_3\text{Si}_2\text{C}$.

	YCr_3Si_2		$\text{YCr}_3\text{Si}_2\text{C}$	
	Type 1	Type 2	Type 1	Type 2
Energie totale (Ry/u.f.)	-14066,42381	-14066,22147	-14140,77510	-14140,49727
$n(E_F)$ (Ry ⁻¹ /u.f.)	118,96	152,09	106,31	110,39
$n(E_F)$ Y ($2d$)	3,539	4,412	2,645	2,833
$n(E_F)$ Y ($1a$)	1,073	-	0,3692	-
$n(E_F)$ Y ($2e$)	-	2,531	-	2,150
$n(E_F)$ Cr ($6k$)	6,976	9,476	7,930	8,202
$n(E_F)$ Cr ($3f$)	14,78	18,11	11,19	10,65
$n(E_F)$ Si ($6l$)	0,8203	0,8758	0,5669	0,5667
$n(E_F)$ C ($3g$)	-	-	0,3970	0,3942

L'occupation du site $1a$ et du site $2e$, par les atomes de terre rare, dans une seule et même maille élémentaire est stériquement impossible. Il faut donc envisager, dans ces composés, une répartition statistique des atomes R soit sur un site soit sur l'autre. Les résultats des calculs de structure électronique pour le composé $\text{YCr}_3\text{Si}_2\text{C}$ indiquent que la structure est nettement plus stable lorsque les atomes d'yttrium sont localisés sur le site $1a$ ($E_{\text{tot}} = -14140,77510$ Ry/u.f.) plutôt que sur le site $2e$ ($E_{\text{tot}} = -14140,49727$ Ry/u.f.). Cette différence d'énergie totale ($\Delta E = -0,27783$ Ry/u.f.) est en accord avec l'occupation préférentielle du site $1a$ ($m_j = 0,78(2)$) comparée à celle du site $2e$ ($m_j = 0,13(2)$) (tableau 5.12). Cette tendance se vérifie également avec le composé hypothétique YCr_3Si_2 . Il n'est pas exclu que l'occupation partielle des deux sites, avec une préférence pour le site de haute symétrie $1a$, conduise à une stabilité plus importante des composés $\text{RCr}_3\text{Si}_2\text{C}$. Ceci pourrait expliquer les résultats cristallographiques obtenus par affinement sur monocristal.

La position et le taux d'occupation des atomes de carbone ne peuvent pas être déterminés avec exactitude par diffraction des rayons X étant donné la présence des autres éléments beaucoup plus riches en électrons, mais ont pu être vérifiés par diffraction des neutrons. La longueur de Fermi du carbone ($b = +6,648$ fm) permet de distinguer cet élément malgré la présence d'éléments lourds tels que les terres rares ($+7,07 \leq b \leq +8,61$ fm,

respectivement pour Tm et U), le chrome ($b = +3,635 \text{ fm}$) et le silicium ($b = +4,159 \text{ fm}$). La localisation des atomes de carbone sur le site $3g$ a ainsi été confirmée et l'affinement du taux d'occupation indique un site totalement rempli.

Les calculs de structure électronique montrent que le niveau de Fermi des composés YCr_3Si_2 et $\text{YCr}_3\text{Si}_2\text{C}$ (type 1) est proche d'un minimum d'énergie (figure 5.17), les densités d'états à cette énergie ne sont cependant pas très différentes (tableau 5.13). L'absence des composés RCr_3Si_2 et l'existence des carbures correspondants ne peut donc pas s'expliquer simplement par la densité d'états au niveau de Fermi. On remarque sur la figure 5.17, pour des énergies comprises entre $-0,4$ et $-0,2 \text{ Ry}$, un recouvrement important des orbitales du carbone avec celles des atomes $\text{Cr}(3f)$, $\text{Y}(2d)$ et $\text{Cr}(6k)$, indiquant la formation de liaisons fortes entre ces éléments. Ce résultat laisse supposer que la structure est stabilisée par le carbone et les liaisons qu'il forme avec les autres éléments.

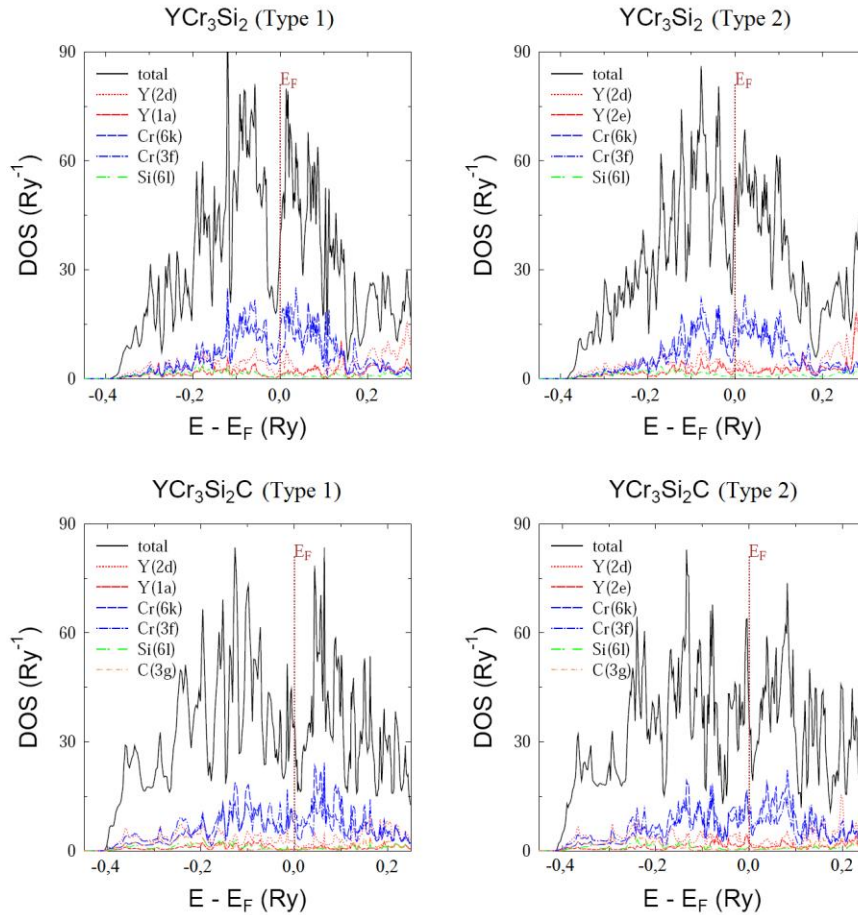


Figure 5.17 : Courbes de densité d'états des composés YCr_3Si_2 (en haut) et $\text{YCr}_3\text{Si}_2\text{C}$ (en bas) dans les types 1 (à gauche) et 2 (à droite).

Tableau 5.14 : Résultats des calculs de structure électronique
pour les composés YCo_3Ga_2 et $\text{YCr}_3\text{Si}_2\text{C}$.

	YCo_3Ga_2		$\text{YCr}_3\text{Si}_2\text{C}$	
	Type 1	Type 3	Type 1	Type 3
Energie totale (Ry/u.f.)	-22628,70648	-22628,78486	-14140,77510	-14140,51072
$n(E_F)$ ($\text{Ry}^{-1}/\text{u.f.}$)	192,56	140,02	106,31	127,62
$n(E_F)$ Y (2d)	3,586	3,215	2,645	2,107
$n(E_F)$ Y (1a)	3,016	1,674	0,3692	1,567
$n(E_F)$ Co/Cr (6k)	15,29	-	7,930	-
$n(E_F)$ Ga/Si (6k)	-	1,112	-	0,8688
$n(E_F)$ Co/Cr (3f)	22,21	15,67	11,19	4,016
$n(E_F)$ Ga/Si (6l)	1,216	-	0,5669	-
$n(E_F)$ Co/Cr (6l)	-	10,39	-	13,40
$n(E_F)$ C (3g)	-	-	0,3970	1,169

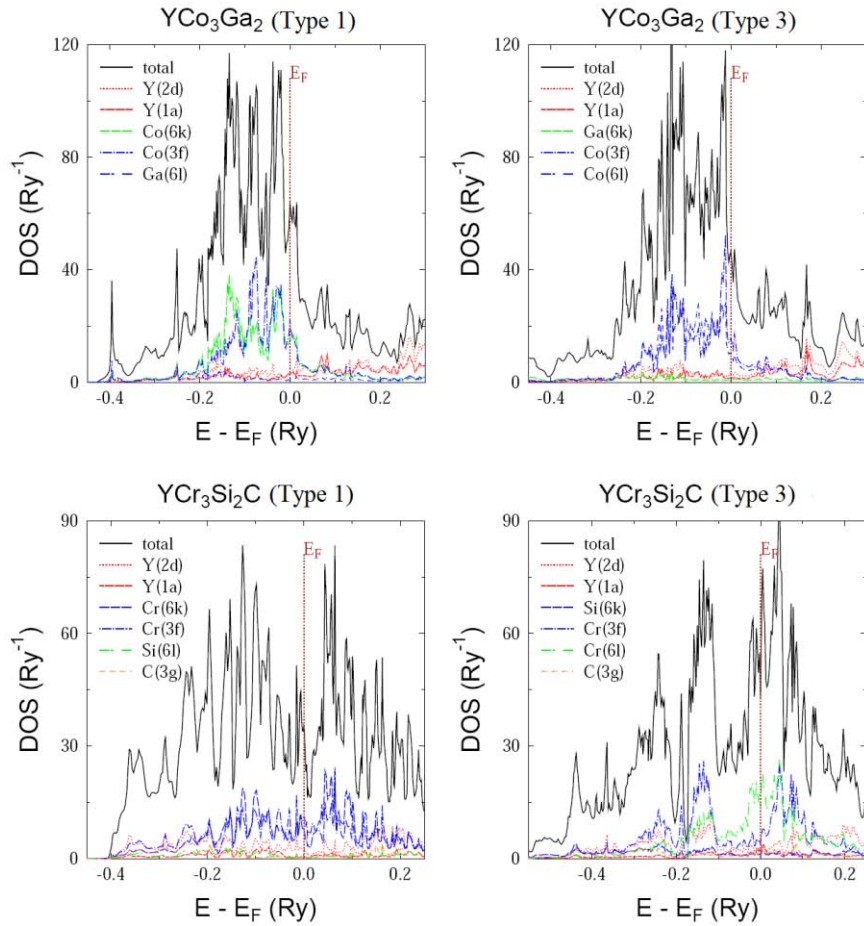


Figure 5.18 : Courbes de densité d'états des composés YCo_3Ga_2 (en haut) et $\text{YCr}_3\text{Si}_2\text{C}$ (en bas) dans les types 1 (à gauche) et 3 (à droite).

La structure cristallographique des composés $\text{RCr}_3\text{Si}_2\text{C}$ est très proche du type structural YCo_3Ga_2 [27]. Dans la structure-type YCo_3Ga_2 le métal de transition occupe le site cristallographique $6l$ et l'élément p occupe le site $6k$, alors que c'est l'inverse dans les composés $\text{RCr}_3\text{Si}_2\text{C}$. Des calculs de structure électronique ont donc été réalisés pour les composés $\text{YCr}_3\text{Si}_2\text{C}$ et YCo_3Ga_2 afin de comprendre l'inversion de site cristallographique en considérant : (i) le site $6k$ occupé par le métal de transition et le site $6l$ par l'élément p (type 1), (ii) le site $6k$ occupé par l'élément p et le site $6l$ par le métal de transition (type 3), les autres éléments restants inchangés. Les valeurs d'énergie totale par unité formulaire et les densités au niveau de Fermi des différents éléments sont rassemblées dans le tableau 5.14 et les courbes de densité d'états sont présentées sur la figure 5.18.

On remarque que le composé YCo_3Ga_2 présente une densité d'états au niveau de Fermi et une énergie totale du système plus faible dans le type 3 que dans le type 1 (figure 5.18 et tableau 5.14), suggérant une plus grande stabilité de la structure lorsque le site $6k$ est occupé par les atomes de gallium et le site $6l$ par les atomes de cobalt.

L'occupation du site $6k$ par les atomes de silicium et du site $6l$ par les atomes de chrome (type 3) induit une profonde modification des courbes de densités d'états du composé $\text{YCr}_3\text{Si}_2\text{C}$. En effet, le niveau de Fermi de ce composé ne se trouve plus à proximité d'un minimum d'énergie (type 1) mais sur un pic de densité d'états (type 3) et l'énergie totale du système est fortement augmentée lorsque l'occupation des sites $6k$ et $6l$ est inversé (figure 5.18 et tableau 5.14). On remarque sur la figure 5.19 que l'absence de stabilité du composé $\text{YCr}_3\text{Si}_2\text{C}$ dans le type 3 est due à la position du niveau de Fermi sur une très forte densité d'états non liants des atomes de chrome occupant le site $6l$ et dans une moindre mesure des atomes d'yttrium (site $1a$) et de carbone (site $3g$).

Ces résultats permettent d'expliquer l'inversion de l'occupation des sites $6k$ et $6l$ entre les composés YCo_3Ga_2 et $\text{YCr}_3\text{Si}_2\text{C}$ et de conclure à la mise en évidence d'un nouveau type structural pour les composés $\text{RCr}_3\text{Si}_2\text{C}$.

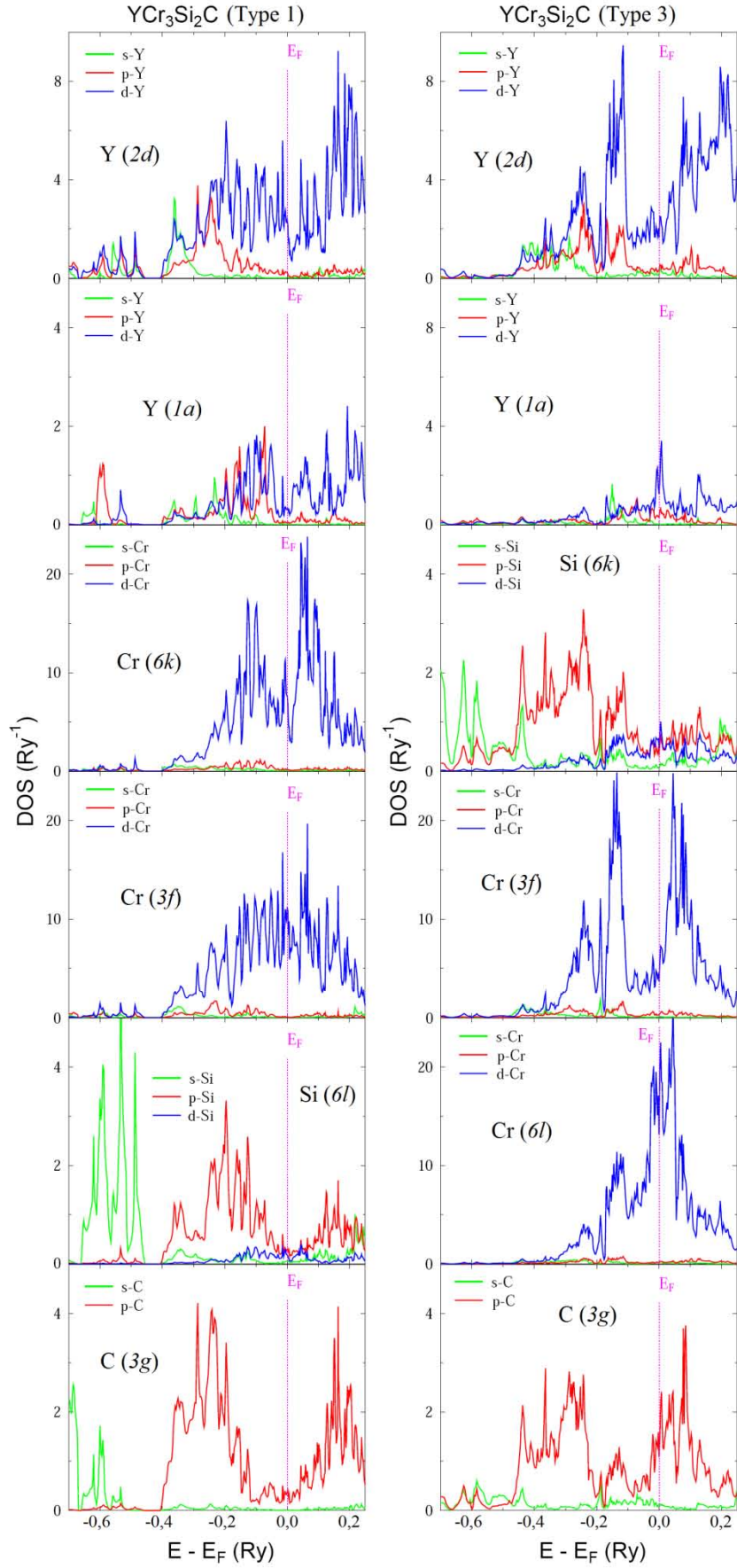


Figure 5.19 : Courbes de densité d'états du composé $\text{YCr}_3\text{Si}_2\text{C}$ dans le type 1 (à gauche) et dans le type 3 (à droite).

5.6.2. Cristallochimie

La cristallographie de ces nouveaux carbures a été étudiée en considérant le site $1a$ totalement rempli et le site $2e$ totalement inoccupé.

Dans cette nouvelle structure-type, les atomes sont soit en position $z = 0$, soit en position $z = \frac{1}{2}$ (tableau 5.12). Cette structure peut donc être décrite à partir de deux plans d'atomes qui s'empilent suivant l'axe c (figure 5.20). Le premier plan atomique ($z = 0$) contient les atomes de terres rares R(2), de chrome Cr(2) et de silicium (figure 5.20 (a)) alors que le second plan atomique ($z = \frac{1}{2}$) contient les atomes de terres rares R(1), de chrome Cr(1) et de carbone (figure 5.20 (b)). L'analyse des distances interatomiques et de leurs dilatations relatives (tableau 5.15) indique que la stabilité du plan en $z = 0$ est reliée aux liaisons courtes Cr(2)-Si ($\Delta = -8,1 \%$; $\Delta = -9,1 \%$, respectivement pour $\text{YCr}_3\text{Si}_2\text{C}$ et $\text{TmCr}_3\text{Si}_2\text{C}$) et R(2)-Si ($\Delta = -4,8 \%$; $\Delta = -4,9 \%$) (figure 5.21 (a)), alors que celle du plan en $z = \frac{1}{2}$, est due aux liaisons Cr(1)-C ($\Delta = -15,1 \%$; $\Delta = -15,0 \%$), Cr(1)-Cr(1) ($\Delta = -5,0 \%$; $\Delta = -6,5 \%$) et R(1)-C ($\Delta = -2,6 \%$; $\Delta = -3,0 \%$) (figure 5.21 (b)).

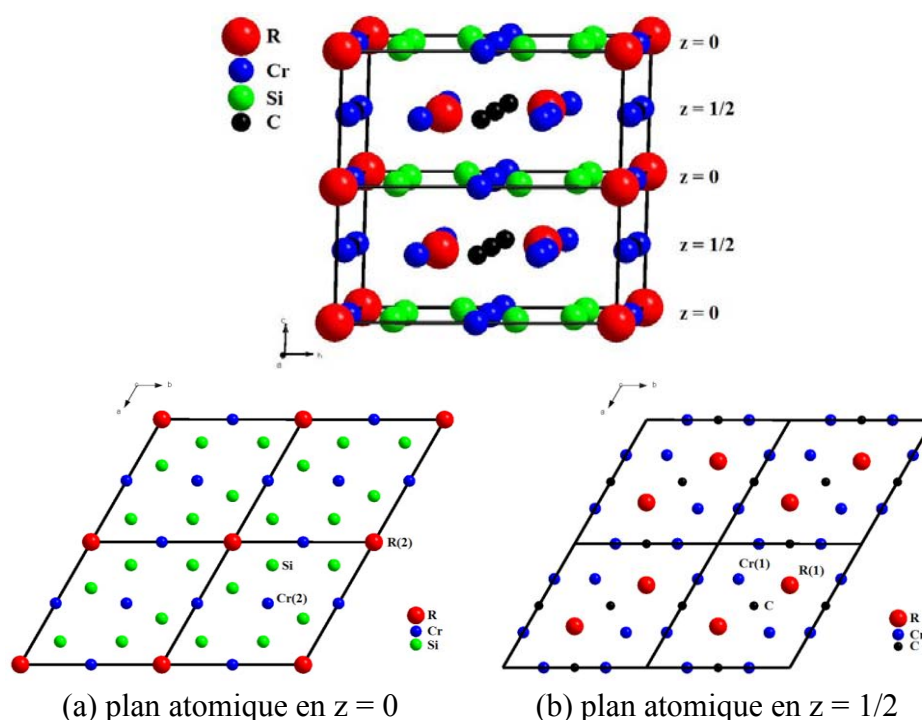


Figure 5.20 : Structure des composés $\text{RCr}_3\text{Si}_2\text{C}$ en 3 dimensions (en haut) et en projection dans le plan (a,b) (en bas).

Tableau 5.15 : Principales distances interatomiques (Å) et dilatations relatives correspondantes dans les composés YCr₃Si₂C et TmCr₃Si₂C.

YCr ₃ Si ₂ C				TmCr ₃ Si ₂ C			
		d _{inter} (Å)	Δ (%)			d _{inter} (Å)	Δ (%)
R(1)	2 R(1)	3,9899(9)	+13,2	R(1)	2 R(1)	3,9916(12)	+14,2
	6 Cr(1)	3,2461(2)	+4,0		6 Cr(1)	3,2283(1)	+3,9
	6 Cr(2)	3,2833(1)	+5,2		6 Cr(2)	3,2656(2)	+5,1
	6 Si	3,0309(2)	-1,6		6 Si	3,0106(2)	-1,8
	3 C	2,6077(2)	-2,6		3 C	2,5848(2)	-3,0
R(2)	2 R(2)	3,9899(9)	+13,2	R(2)	2 R(2)	3,9916(12)	+14,2
	12 Cr(1)	3,2641(1)	+4,6		12 Cr(1)	3,2326(1)	+4,0
	6 Si	2,9337(1)	-4,8		6 Si	2,9157(1)	-4,9
Cr(1)	2 Cr(1)	2,5836(1)	-5,0	Cr(1)	2 Cr(1)	2,5429(1)	-6,5
	2 Cr(2)	2,7779(1)	+2,1		2 Cr(2)	2,7792(1)	+2,2
	4 Si	2,4766(1)	-7,6		4 Si	2,4716(1)	-7,7
	2 C	1,9332(1)	-15,1		2 C	1,9341(1)	-15,0
Cr(2)	4 Si	2,4610(1)	-8,1	Cr(2)	4 Si	2,4363(1)	-9,1
	2 C	1,9950(1)	-12,3		2 C	1,9958(1)	-12,3
Si	2 Si	2,9337(1)	+11,2		2 Si	2,9157(1)	+10,5

$\Delta_{ij} = (100[d_{ij} - (r_i + r_j)] / (r_i + r_j))$ avec d_{ij} la distance interatomique et r_i , r_j , les rayons métalliques évalués en référence [28].

Ces deux plans atomiques sont reliés entre eux par les liaisons fortes Cr(2)-C ($\Delta = -12,3\%$; $\Delta = -12,3\%$), Cr(1)-Si ($\Delta = -7,6\%$; $\Delta = -7,7\%$) et R(1)-Si ($\Delta = -1,6\%$; $\Delta = -1,8\%$) (figure 5.22). On remarque que les liaisons les plus fortes sont formées entre les atomes de chrome (Cr(1) et Cr(2)) et les atomes de carbone d'une part et de silicium d'autre part, mais pas avec les atomes R. Il est également important de noter que les atomes de carbone forment des liaisons fortement covalentes avec les atomes de chrome Cr(1) et Cr(2), mais pas avec les atomes de silicium. En effet les distances Si-C valent 3,1680 Å et 3,1494 Å, respectivement pour le composé YCr₃Si₂C et TmCr₃Si₂C, conduisant à des dilatations relatives de +41,7 % et +40,9 %. Ces résultats suggèrent une affinité du carbone plus importante avec le chrome qu'avec le silicium en accord avec les calculs de structure électronique et pourraient expliquer l'inversion des sites cristallographiques entre le métal de transition et l'élément p en comparaison avec la structure type YCo₃Ga₂. Ces valeurs de distances interatomiques indiquent des liaisons fortes à la fois dans les plans atomiques (figure 5.21 (a) et 5.21 (b)) mais également entre ces plans (figure 5.22), suggérant une stabilité tridimensionnelle de cette structure.

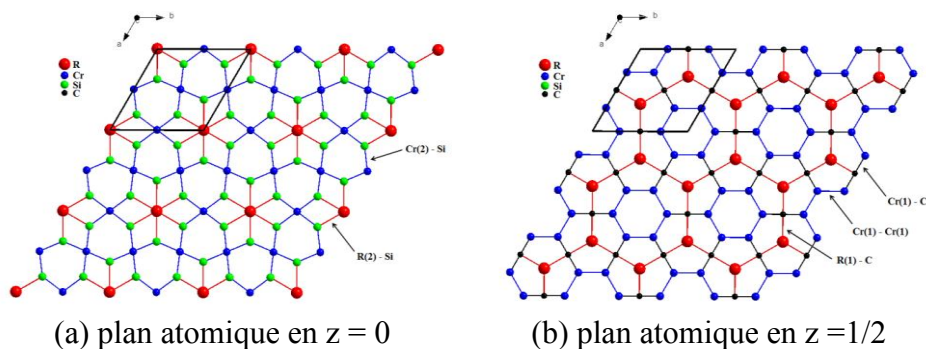


Figure 5.21 : Liaisons fortes dans les plans atomiques des composés $\text{RCr}_3\text{Si}_2\text{C}$.

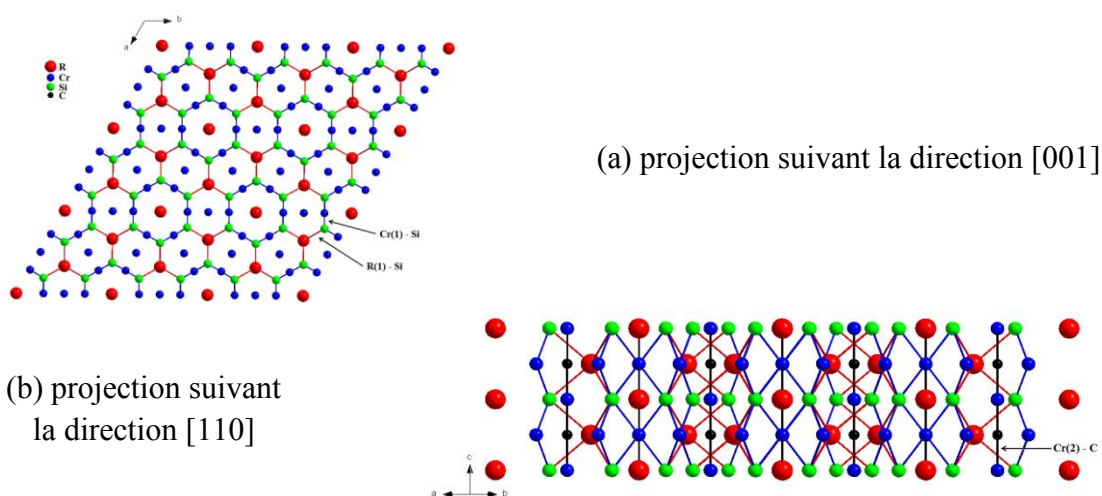


Figure 5.22 : Liaisons fortes entre plans atomiques des composés $\text{RCr}_3\text{Si}_2\text{C}$.

Cette structure peut également être décrite à partir des polyèdres de coordination des différents éléments. Ces polyèdres sont déterminés à partir des résultats des calculs de distances interatomiques donnés dans le tableau 5.15 et sont représentés en figure 5.23.

Les atomes de carbone sont localisés au centre d'un plan carré légèrement distordu d'atomes $\text{Cr}(1)$ et $\text{Cr}(2)$, bicapé par des atomes $\text{R}(1)$ (figure 5.23 (a)). Les atomes de silicium sont au centre d'un polyèdre complexe formé par 4 atomes $\text{Cr}(1)$, 2 atomes $\text{Cr}(2)$, 2 atomes $\text{R}(1)$ et 1 atome $\text{R}(2)$ (figure 5.23 (b)). Les atomes de $\text{Cr}(1)$ se trouvent au centre d'un plan carré d'atomes Si capé par un atome C d'un côté et par deux atomes $\text{Cr}(1)$ de l'autre côté (figure 5.23 (c)), tandis que les atomes de $\text{Cr}(2)$ sont au centre d'un octaèdre déformé dont la base est formée par des atomes de Si et les sommets par des atomes de C (figure 5.23 (d)). Enfin, les atomes $\text{R}(1)$ sont localisés au centre d'un prisme trigonal d'atomes Si tricappé par des atomes C (figure 5.23 (e)) et les atomes $\text{R}(2)$ dans un prisme hexagonal de $\text{Cr}(1)$ hexacappé par des atomes Si (figure 5.23 (f)).

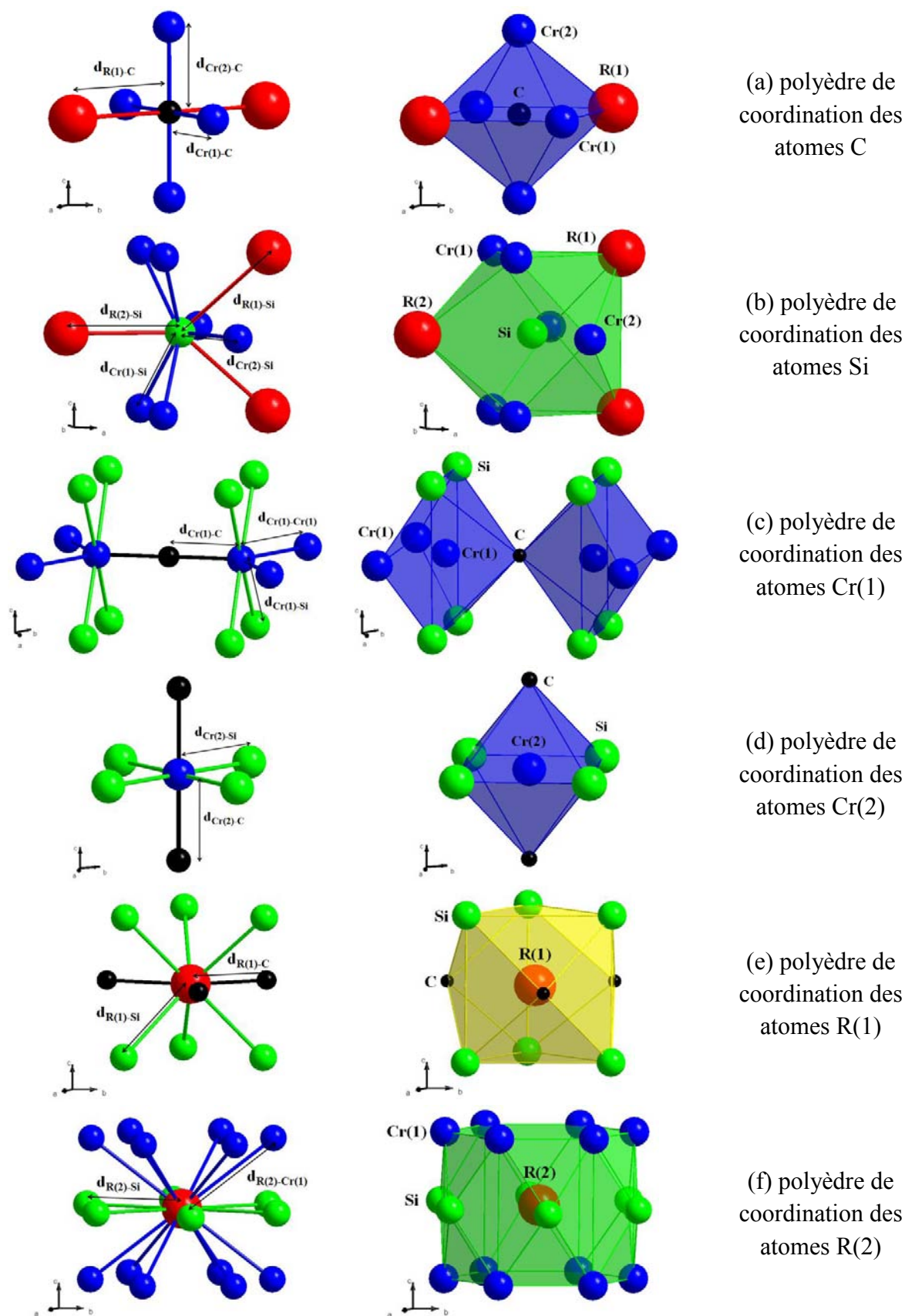


Figure 5.23 : Polyèdres de coordination des atomes C, Si, Cr et R dans les composés $\text{RCr}_3\text{Si}_2\text{C}$.

En considérant l'arrangement tridimensionnel des polyèdres de coordination des atomes Cr(2) et R(1), on remarque la présence de tunnels formés par les atomes de Si et de Cr(1) dans lesquels se trouvent les atomes R(2) (figure 5.24). Ces atomes ne sont soumis à aucune contrainte stérique le long de l'axe c et ils n'interagissent fortement qu'avec les atomes de silicium. En effet, les liaisons R(2)-Cr(1), prises en considération dans le polyèdre de coordination (figure 5.23 (f)), ne sont pas véritablement des liaisons fortes ($\Delta = +4,6 \%$ et $+4,0 \%$ respectivement pour le composé $\text{YCr}_3\text{Si}_2\text{C}$ et $\text{TmCr}_3\text{Si}_2\text{C}$). De plus, on remarque sur la figure 5.22 que ces atomes ne participent pas aux liaisons fortes entre plans atomiques. Ces observations peuvent expliquer la délocalisation partielle des atomes de terres rares R(2) du site de haute symétrie $1a$ vers une position de plus basse symétrie comme le site $2e$ considéré lors des affinements sur monocristal. La possibilité d'une importante agitation anisotrope dirigée le long de l'axe c n'est cependant pas exclue, mais conduirait probablement à une diminution des liaisons R(1)-Si et donc à une déstabilisation de la structure.

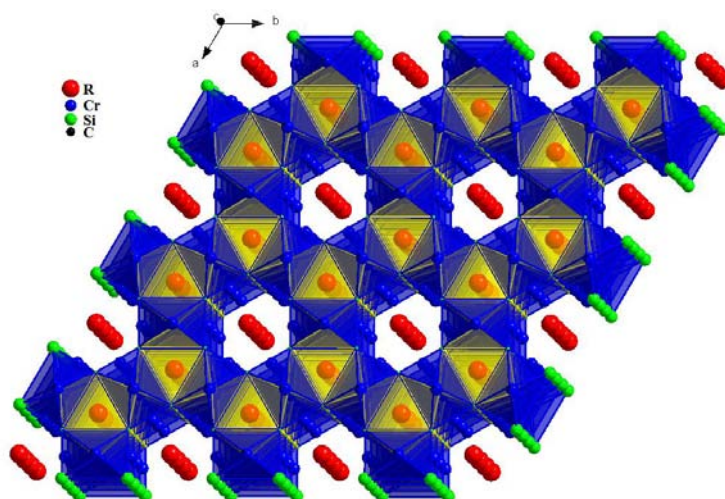


Figure 5.24 : Mise en évidence des tunnels de Si et de Cr(1) centrés par les atomes R(2) dans les composés $\text{RCr}_3\text{Si}_2\text{C}$.

5.6.3. Etude par diffraction sur poudre

Neuf nouveaux composés $\text{RCr}_3\text{Si}_2\text{C}$ avec $\text{R} = \text{Y}, \text{Gd-Tm}, \text{Lu}$ et U ont été synthétisés et caractérisés par diffraction des rayons X sur poudre à température ambiante. Ces diffractogrammes ont été correctement affinés par isotypie à la structure cristallographique déterminée sur monocristal. Une répartition des atomes R(2) sur les sites $1a$ et $2e$ ainsi qu'une sous stœchiométrie en terre rare sur ces sites ont été considérées. Un exemple d'affinement est présenté sur la figure 5.25 pour le composé $\text{TbCr}_3\text{Si}_2\text{C}$.

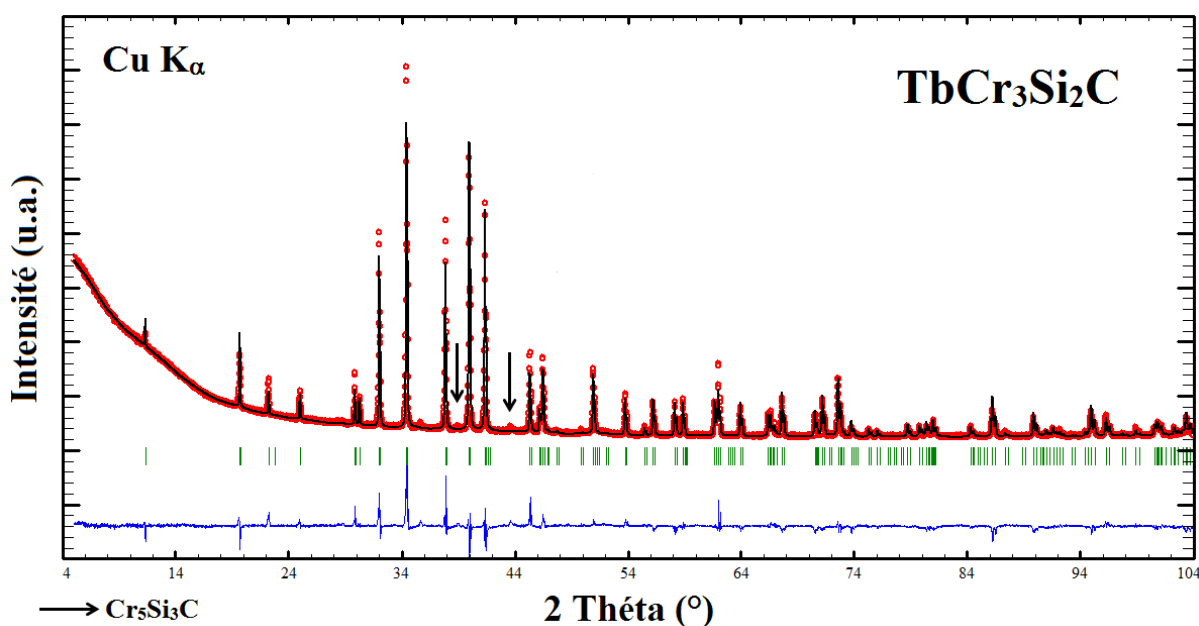


Figure 5.25 : Diffractogramme de rayons X du composé $\text{TbCr}_3\text{Si}_2\text{C}$ à température ambiante.

Les diffractogrammes révèlent la présence dans certains échantillons d'une faible quantité de $\text{Cr}_5\text{Si}_3\text{C}$ en impureté (structure-type $\text{Hf}_5\text{Sn}_3\text{Cu}$ de groupe d'espace $P6_3/mcm$ [29,30]). Ils révèlent également la présence du composé $\text{GdCr}_2\text{Si}_2\text{C}$ en quantité non négligeable dans l'échantillon $\text{Gd}_3\text{Cr}_{11}\text{Si}_8\text{C}_4$, en accord avec les analyses réalisées à la microsonde de Castaing, et la présence en faible quantité d'une ou plusieurs phases inconnues dans l'échantillon $\text{Lu}_3\text{Cr}_{11}\text{Si}_8\text{C}_4$. Malgré la présence de ces impuretés, les paramètres de maille des composés $\text{RCr}_3\text{Si}_2\text{C}$ ($R = \text{Y, Gd-Tm, Lu, U}$) ont pu être déterminés avec précision (tableau 5.16).

Tableau 5.16 : Paramètres de maille à température ambiante des composés $\text{RCr}_3\text{Si}_2\text{C}$ et $\text{Cr}_5\text{Si}_3\text{C}$.

Composé	Groupe d'espace	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	c/a
$\text{YCr}_3\text{Si}_2\text{C}$	P6/mmm	9,009(1)	3,997(1)	280,9(1)	0,444
$\text{GdCr}_3\text{Si}_2\text{C}$	P6/mmm	9,047(1)	4,001(1)	283,6(1)	0,442
$\text{TbCr}_3\text{Si}_2\text{C}$	P6/mmm	9,017(1)	3,998(1)	281,5(1)	0,443
$\text{DyCr}_3\text{Si}_2\text{C}$	P6/mmm	8,999(1)	3,996(1)	280,2(1)	0,444
$\text{HoCr}_3\text{Si}_2\text{C}$	P6/mmm	8,986(1)	3,993(1)	279,2(1)	0,444
$\text{ErCr}_3\text{Si}_2\text{C}$	P6/mmm	8,969(1)	3,992(1)	278,1(1)	0,445
$\text{TmCr}_3\text{Si}_2\text{C}$	P6/mmm	8,957(1)	3,988(1)	277,1(1)	0,445
$\text{LuCr}_3\text{Si}_2\text{C}$	P6/mmm	8,930(1)	3,988(1)	275,4(1)	0,447
$\text{UCr}_3\text{Si}_2\text{C}$	P6/mmm	8,967(1)	4,005(1)	278,9(1)	0,447
$\text{Cr}_5\text{Si}_3\text{C}$	P6 ₃ /mcm	6,982(1)	4,736(1)	199,9(1)	0,678

Sur la figure 5.26 est représentée la variation des paramètres de maille a et c , des composés $\text{RCr}_3\text{Si}_2\text{C}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Gd-Tm}, \text{Lu}$), en fonction du rayon ionique R^{3+} de la terre rare. On remarque que les paramètres de maille diminuent linéairement du gadolinium jusqu'au lutétium, en accord avec la contraction des lanthanides.

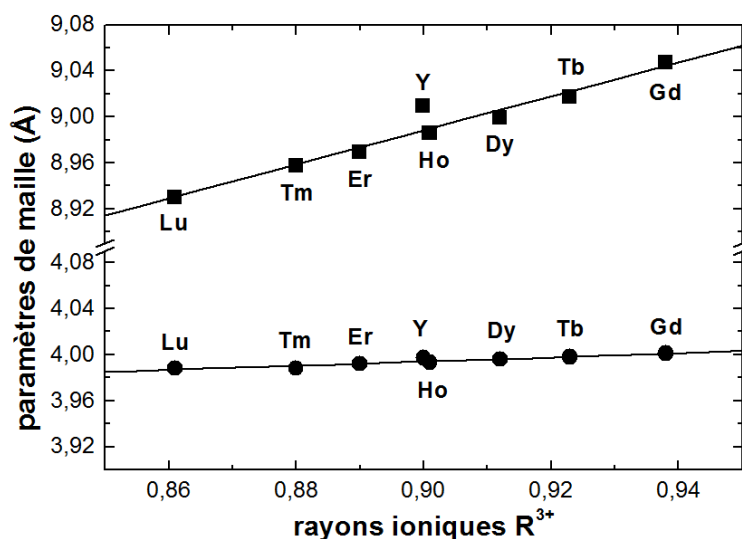


Figure 5.26 : Variation des paramètres de maille a et c avec le rayon ionique R^{3+} pour les composés $\text{RCr}_3\text{Si}_2\text{C}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Gd-Tm}, \text{Lu}$).

5.7. Conclusions et perspectives

5.7.1. Les composés ThCr_2Si_2 , UCr_2Si_2 et $\text{UCr}_2\text{Si}_2\text{C}$

La diffraction des neutrons s'est révélée, une fois de plus, un outil indispensable pour préciser le comportement magnétique de tous ces composés base chrome. Elle a permis, en particulier, de mettre en évidence des transitions magnétiques, non détectées par mesures de susceptibilité : dans le ternaire ThCr_2Si_2 , type structural extrêmement important (plus de 800 représentants [31]) dont le comportement magnétique était tout à fait imprévu, ainsi que dans le nouveau composé quaternaire $\text{UCr}_2\text{Si}_2\text{C}$.

ThCr_2Si_2 présente une mise en ordre antiferromagnétique du sous-réseau de chrome à haute température ($T_N \gg 300 \text{ K}$) caractérisée par un arrangement de type AFI , classique dans la série de composés RCr_2Si_2 isotypes.

UCr_2Si_2 présente quant à lui une mise en ordre antiferromagnétique du sous-réseau d'uranium en dessous de 30 K, alors que de manière surprenante le sous-réseau de chrome ne s'ordonne pas. Ce composé présente également une transition structurale vers 210 K, du type ThCr_2Si_2 vers une forme basse température, s'indexant parfaitement dans une maille monoclinique (C2/m) au lieu de la maille triclinique (P-1) précédemment proposée dans la

littérature. Cette structure de plus haute symétrie mérite néanmoins d'être confirmée par une étude sur monocristal.

UCr₂Si₂C est caractérisé par un arrangement antiferromagnétique (*AFl*) des moments du chrome ($T_N \gg 300$ K) tandis que le sous-réseau d'uranium ne présente aucune mise en ordre jusqu'à 2 K. Ce nouveau composé UCr₂Si₂C (structure-type CeCr₂Si₂C) présente ainsi un comportement magnétique inverse de celui observé pour les autres RCr₂Si₂C isotypes.

Afin de parfaire l'étude magnétique de ces matériaux, il faudrait à présent :

(i) déterminer les températures de mise en ordre du sous-réseau de chrome dans les composés ThCr₂Si₂ et UCr₂Si₂C, au comportement paramagnétique de Pauli en mesure classique de susceptibilité, en faisant appel à des mesures de susceptibilité alternative ou de diffraction des neutrons à haute température,

(ii) préciser l'orientation des moments magnétiques, qui n'a pu être déterminée par diffraction des neutrons sur poudre, en faisant appel à la diffraction des neutrons sur monocristal,

(iii) compte tenu des comportements inverses des composés R^{+III}Cr₂Si₂C et U^{+IV}Cr₂Si₂C, élaborer le composé Th^{+IV}Cr₂Si₂C, en supposant que celui existe ce qui n'a pas encore été démontré, et caractériser ses propriétés magnétiques.

5.5.2. Les composés RCr₃Si₂C

Les nouveaux composés RCr₃Si₂C (R = Y, Gd-Tm, Lu, U) cristallisent dans une nouvelle structure-type (YCr₃Si₂C) de groupe d'espace *P6/mmm* et de paramètres de maille $a \sim 9$ Å et $c \sim 4$ Å. Cette structure-type est une variante carburée de la structure YCo₃Ga₂, mais dans laquelle le site *3g* est totalement rempli par les atomes de carbone et où l'occupation des sites *6k* et *6l* est inversée. Les calculs de structure électronique et de distances interatomiques ont permis de montrer que la stabilité de ces composés est due principalement à l'existence de liaisons fortes Cr-C et Cr-Si. L'occupation du site *6k* par les atomes de chrome au lieu du site *6l* comme dans la structure-type YCo₃Ga₂ conduit également à une plus grande stabilité de ces composés.

Il serait à présent intéressant d'étudier les propriétés magnétiques de ces nouveaux carbures. On pourrait également envisager la synthèse de germaniures isotypes RCr₃Ge₂C. Enfin, l'étude de solutions solides RCr_{3-x}T_xSi₂C (T = métal de transition) devrait permettre d'étudier l'influence des substitutions Cr-T sur l'occupation des sites *6k*, *3f* et *6l* et sur la stabilité de ces composés.

5.7. Références bibliographiques

- [1] A. Szytula, J. Leciejewicz, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, edited by K.A. Gschneidner Jr. and L. Eyring, North-Holland, Amsterdam, vol. 12, chap. 83, (1989).
- [2] A. Szytula, *Handbook of Magnetic Materials*, edited by K.H.J. Buschow, vol. 6, chap. 2, (1991).
- [3] B. Malaman, G. Venturini, A. Blaise, J.P. Sanchez, G. Amoretti, Phys. Rev. B 47 (1993) 8681.
- [4] I. Ijjaali, Doctorat de l'Université Henri Poincaré - Nancy I (1999).
- [5] A. Dommann, F. Hulliger, Ch. Baerlocher, J. Less-Common Met. 138 (1988) 113.
- [6] V. Klosek, A. Vernière, B. Malaman, J. Tobola, S. Kaprzyk, Phys. Rev. B 78 (2008) 104419.
- [7] B. Malaman *et al.*, communication privée
- [8] O. Moze, M. Hofmann and K.H.J. Buschow, J. Alloys Compd. 308 (2000) 60.
- [9] O. Moze, M. Hofmann, J.M. Cadogan, K.H.J. Buschow, D.H. Ryan, Eur. Phys. J. B 36 (2003) 511.
- [10] T.D. Matsuda, N. Metoki, Y. Haga, S. Ikeda, T. Okubo, K. Sugiyama, N. Nakamura, K. Kindo, K. Kaneko, A. Nakamura, E. Yamamoto, Y. Onuki, J. Phys. Soc. Japan 72 (2003) 122.
- [11] T.D. Matsuda, N. Metoki, Y. Haga, S. Ikeda, K. Kaneko, E. Yamamoto, Y. Onuki, J. Phys.: Condens. Matter 15 (2003) 2023.
- [12] L. Omejec, Z. Ban, Z. Anorg. Allg. Chem. 380 (1971) 111.
- [13] C. Tang, S. Fan, M. Zhu, J. Alloys Compd. 299 (2000) 1.
- [14] M.W. Pohlkamp, W. Jeitschko, Z. Naturforsch. B: Chem. Sci. 56 (2001) 1143.
- [15] V. Klosek, Doctorat de l'Université Henri Poincaré - Nancy I (2002).
- [16] M. Janatova, J. Vejpravova, M. Divis, V. Sechovsky, Physica B 403 (2008) 2338.
- [17] M. Janatova, J.P. Vejpravova, M. Divis, J. Applied Phys. 105 (2009) 07E105.
- [18] B. Malaman, G. Venturini, R. Welter, E. Ressouche, J. Alloys Compd. 210 (1994) 209.
- [19] Z. Ban, M. Sikirica, Acta Cryst. 18 (1965) 594.
- [20] Teatum *et al.*, dans *The Crystal Chemistry and Physics of Metal and Alloys*, édité par W.B. Pearson (Wiley, New York, 1972).
- [21] K. Hiebl, P. Rogl, C. Horvath, K. Reimschnig, H. Noël, J. Appl. Phys. 67 (1990) 943.
- [22] Z. Zolnieriek, J. Mulak, J. Magn. Magn. Mater. 140-144 (1995) 1393.
- [23] G. Venturini, R. Welter, E. Ressouche, B. Malaman, J. Alloys Compd. 223 (1995) 101.
- [24] I. Ijjaali, G. Venturini, B. Malaman, J. Alloys Compd. 279 (1998) 102.

- [25] H.H. Hill, *Plutonium and Other Actinides*, edited by W.N. Miner, AIME, New York, vol. 2, (1970).
- [26] M.S. Henriques, O. Tougait, H. Noël, L.C.J. Pereira, J.C. Waerenborgh, A.P. Gonçalves, *Solid State Commun.* 148 (2008) 159.
- [27] M.A. Fremy, D. Gignoux, J.M. Moreau, D. Paccard, L. Paccard, *J. Less Common Met.* 106 (1985) 251.
- [28] G. Venturini, Doctorat d'état de l'Université Henri Poincaré - Nancy I (1989).
- [29] W. Rieger, H. Nowotny, F. Benesovsky, *Monatscheft. Chem.* 96 (1965) 98.
- [30] W. Rieger, H. Nowotny, F. Benesovsky, *Monatscheft. Chem.* 96 (1965) 232.
- [31] P. Villars, K. Cenzual, *Pearson's Crystal Data: Crystal Structure for Inorganic Compounds*, Release 2010/11.

Chapitre 6

Etude des propriétés magnétiques et magnétocaloriques de composés dérivant de $\text{Gd}_6\text{Mn}_{23}$

6.1. Introduction

Les deux métaux les plus utilisés pour la synthèse des matériaux magnétocaloriques sont le gadolinium et le manganèse. Le gadolinium possède un moment magnétique important ($m_{\text{Gd}} = 7 \mu_{\text{B}}$) sans contribution orbitale (ion S) ce qui permet d'éviter la présence d'hystérèse magnétique due à l'anisotropie magnétocristalline. De plus, il présente le facteur de de Gennes le plus élevé de la série des terres rares permettant aux composés intermétalliques à base de gadolinium d'avoir des températures de mise en ordre magnétique relativement élevées. Le gadolinium est cependant un élément assez cher. Le manganèse est comparativement moins coûteux et plus abondant. Il forme de nombreux alliages et composés présentant des températures de mise en ordre magnétique élevées mais possède un moment magnétique plus faible que le gadolinium, bien qu'il soit généralement le plus élevé des métaux 3d dans les composés intermétalliques.

Les recherches actuelles sur les matériaux magnétocaloriques se sont majoritairement tournées vers les oxydes, tels que les manganites [1], et les composés intermétalliques [2]. Parmi ces derniers, les plus étudiés sont ceux à base de gadolinium tel que $\text{Gd}_5(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_4$ et ceux à base de manganèse comme $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$, $\text{MnFeP}_{1-x}\text{As}_x$, Ni_2MnGa , Mn_3Sn_2 , ...

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés aux propriétés magnétocaloriques du composé $\text{Gd}_6\text{Mn}_{23}$, matériau associant les deux éléments métalliques les plus utilisés pour la réfrigération magnétique, et de manière plus générale aux composés R_6Mn_{23} . Afin de mieux comprendre et d'améliorer les propriétés magnétocaloriques du composé $\text{Gd}_6\text{Mn}_{23}$, nous

avons étudié l'influence de nombreuses substitutions sur les sous-réseaux de gadolinium et de manganèse.

6.1.1. Données cristallographiques

La structure cristalline du composé Gd_6Mn_{23} a été résolue sur monocristal par F.E. Wang *et al.* en 1964 [3]. Les paramètres de maille sont présentés dans le tableau 6.1. Ce composé cristallise dans la structure-type Th_6Mn_{23} de symétrie cubique et de groupe d'espace $Fm-3m$ [4]. Le site cristallographique $24e$ est totalement occupé par les atomes de la terre rare, et les sites $4b$, $24d$, $32f_1$ et $32f_2$ par les atomes du métal de transition.

Tableau 6.1 : Paramètres structuraux du composé Gd_6Mn_{23} [3].

Type Th_6Mn_{23}

(groupe d'espace $Fm-3m$, $a = 12,578(3)$ Å)

Atome	Position	Symétrie ponctuelle	x	y	z
Gd	24e	4mm	0,1954(14)	0	0
Mn (1)	4b	m-3m	1/2	1/2	1/2
Mn (2)	24d	mmm	0	1/4	1/4
Mn (3)	32f ₁	.3m	0,1778(20)	0,1778(20)	0,1778(20)
Mn (4)	32f ₂	.3m	0,3759(19)	0,3759(19)	0,3759(19)

Les principales distances interatomiques du composé Gd_6Mn_{23} et leurs dilatations relatives correspondantes, calculées à partir des résultats publiés par F.E. Wang *et al.* [3] et des rayons métalliques évalués par E. Teatum *et al.* [5], sont rassemblées dans le tableau 6.2. On remarque que les distances interatomiques Gd-Gd sont légèrement inférieures à la somme des rayons métalliques ($\Delta = -3,6$ %), ce qui indique des liaisons partiellement covalentes conduisant à des arrangements octaédriques d'atomes de gadolinium. Ces atomes présentent des distances interatomiques de l'ordre de grandeur de la somme des rayons métalliques avec les atomes Mn(4) ($\Delta = +2,0$ %), Mn(3) ($\Delta = +2,1$ %) et Mn(2) ($\Delta = +3,6$ %) indiquant des liaisons faiblement covalentes, alors que celles avec les atomes Mn(1) sont beaucoup plus longues ($\Delta = +23,4$ %). Ceci est dû à l'environnement particulier des Mn(1) qui se trouvent au centre de cubes de Mn(4), conduisant à un isolement relatif de ceux-ci vis-à-vis des autres atomes. Parmi les distances interatomiques Mn-Mn (tableau 6.2), les seules qui présentent une dilatation relative négative sont les distances Mn(3)-Mn(3) ($\Delta = -1,5$ %) et Mn(2)-Mn(3) ($\Delta = -1,1$ %), suggérant que les sites $24d$ et $32f_1$ sont moins volumineux que les sites $4b$ et $32f_2$.

Ces résultats indiquent que les atomes Mn(3) forment des tétraèdres reliés entre eux par des atomes Mn(2) et que ces derniers se trouvent dans un arrangement rectangulaire de Mn(3).

Tableau 6.2 : Principales distances interatomiques et dilatations relatives correspondantes dans le composé $\text{Gd}_6\text{Mn}_{23}$.

		$d_{\text{inter}} (\text{\AA})$	$\Delta(\%)$			$d_{\text{inter}} (\text{\AA})$	$\Delta(\%)$
Gd	4 Gd	3,4758	-3,6	Mn(3)	3 Gd	3,1704	+2,1
	4 Mn(4)	3,1666	+2,0		3 Mn(3)	2,5686	-1,5
	4 Mn(3)	3,1704	+2,1		3 Mn(2)	2,5789	-1,1
	4 Mn(2)	3,2186	+3,6		3 Mn(4)	2,6685	+2,3
Mn(1)	6 Gd	3,8313	+23,4	Mn(4)	3 Gd	3,1666	+2,0
	8 Mn(4)	2,7036	+3,7		3 Mn(3)	2,6685	+2,3
Mn(2)	4 Gd	3,2186	+3,6		1 Mn(1)	2,7036	+3,7
	4 Mn(3)	2,5789	-1,1		3 Mn(2)	2,7298	+4,7
	4 Mn(4)	2,7298	+4,7		3 Mn(4)	3,1219	+19,7

$\Delta_{ij} = 100[(d_{ij} - (r_i + r_j)) / (r_i + r_j)]$ avec d_{ij} la distance interatomique et r_i, r_j les rayons métalliques évalués par E. Teatum *et al.* [5].

En tenant compte des distances interatomiques, on peut décrire cette structure-type à partir du mode de réseau F par un arrangement d'octaèdres de gadolinium centrés en $(0, 0, 0)$, de cubes de manganèse Mn(4) centrés en $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ par un atome de manganèse Mn(1) et de tétraèdres de manganèse Mn(3) centrés en $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$. Une vue tridimensionnelle de cet arrangement est présentée sur la figure 6.1.

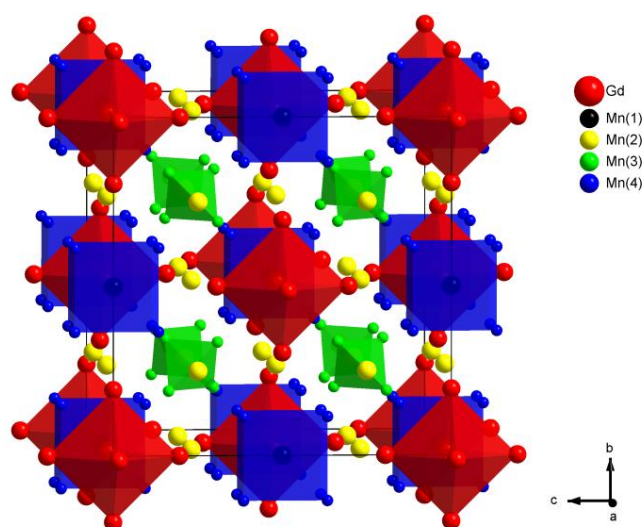


Figure 6.1 : Vue tridimensionnelle de l'arrangement cubique à faces centrées des octaèdres de Gd, des cubes de Mn(4) et des tétraèdres de Mn(3) dans la structure du composé $\text{Gd}_6\text{Mn}_{23}$.

Les atomes de manganèse Mn(2) forment quant à eux des cuboctaèdres centrés soit par un octaèdre de gadolinium soit par un cube de manganèse Mn(4). Seuls les cuboctaèdres

entourant les octaèdres de gadolinium ont leurs faces triangulaires centrées par un atome de manganèse Mn(3) constituant les tétraèdres (figure 6.2). Ainsi, chaque octaèdre de gadolinium est entouré de 12 Mn(2) formant un plan carré autour de chaque sommet et de 8 Mn(3) positionnés suivant chaque face, alors que chaque cube de manganèse Mn(4) est entouré de 12 Mn(2) positionnés suivant chaque arête. Ces cuboctaèdres s'enchaînent dans les trois directions de l'espace par la mise en commun de leurs faces carrées. L'arrangement tridimensionnel de ces cuboctaèdres est complété par la présence des tétraèdres de Mn(3) reliant les faces triangulaires des cuboctaèdres centrés par les octaèdres de gadolinium. Une projection dans le plan (b,c) et une vue tridimensionnelle de l'arrangement de ces différents polyèdres sont présentées sur la figure 6.3.

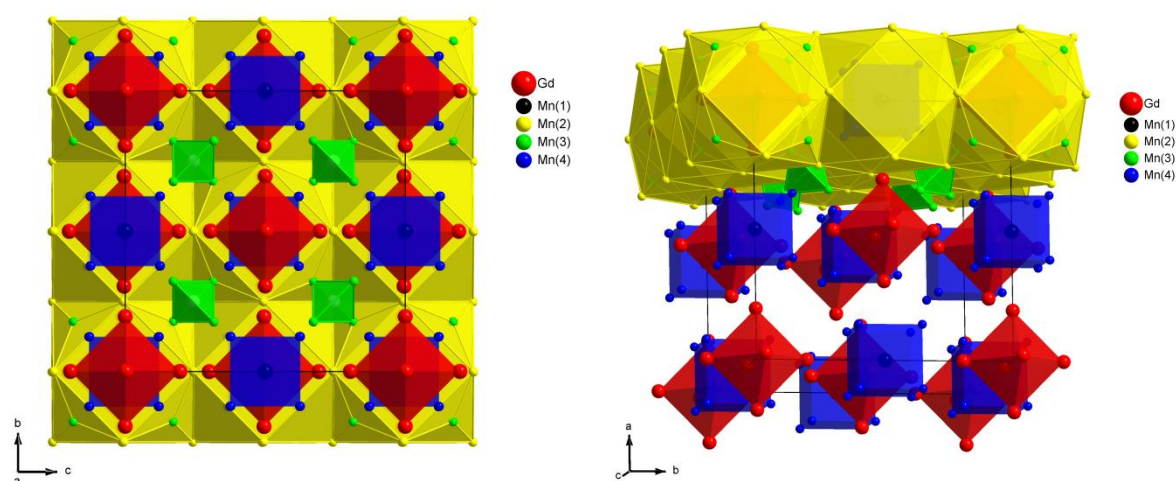
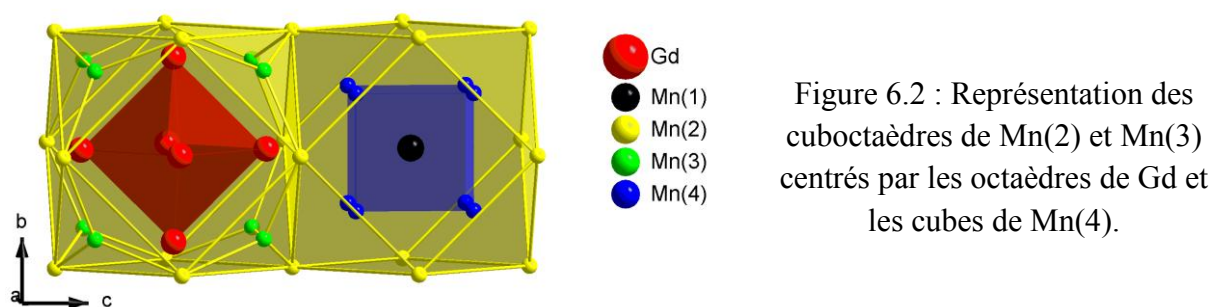


Figure 6.3 : Projections bidimensionnelle dans le plan (b,c) et tridimensionnelle de l'arrangement des cuboctaèdres de Mn(2) et des tétraèdres de Mn(3) dans la structure du composé Gd_6Mn_{23} .

6.1.2. Données magnétiques

Les propriétés magnétiques de $\text{Gd}_6\text{Mn}_{23}$ et plus généralement des composés binaires R_6Mn_{23} (isotypes de $\text{Th}_6\text{Mn}_{23}$) ont fait l'objet de nombreuses études. Ces composés présentent un ordre ferrimagnétique du sous-réseau de manganèse à haute température ($400 < T_C < 500$ K). Des mesures de diffraction de neutrons polarisés sur un monocristal de Y_6Mn_{23} [6] ont permis de montrer que les atomes de manganèse adoptent un arrangement ferrimagnétique colinéaire suivant la direction [111], de la température ambiante jusqu'à 4,2 K. L'affinement des moments magnétiques des atomes de manganèse conduit à des valeurs de -2,81(12), -2,07(4), +1,79(4) et +1,77(4) μ_B à 4,2 K respectivement pour les sites $4b$, $24d$, $32f_1$ et $32f_2$. Les moments magnétiques des sites $32f_1$ et $32f_2$ s'alignent parallèlement entre eux et antiparallèlement à ceux des sites $4b$ et $24d$. Ainsi l'aimantation nette du sous-réseau de manganèse est orientée parallèlement aux moments magnétiques des sites $32f_1$ et $32f_2$. Ces expériences ont également mis en évidence un arrangement non colinéaire complexe du sous-réseau de terre rare (Gd, Dy, Er) à 4,2 K [6,7].

Des expériences de diffraction de neutrons sur poudre [8] réalisées sur les composés $\text{Dy}_6\text{Mn}_{23}$ et $\text{Er}_6\text{Mn}_{23}$ ont permis de montrer qu'à température ambiante, les atomes de lanthanide portent un moment magnétique d'environ 0,5 μ_B induit par le sous-réseau de manganèse. Ces expériences ont également montré que l'arrangement des moments magnétiques des atomes de manganèse reste colinéaire à basse température tandis que le sous-réseau de lanthanide adopte un arrangement non colinéaire complexe de type "parapluie". Dans le cas du composé $\text{Dy}_6\text{Mn}_{23}$, les moments magnétiques des atomes de dysprosium sont orientés perpendiculairement à la direction [100] et forment un angle d'environ 6° avec la direction [011], alors que dans le composé $\text{Er}_6\text{Mn}_{23}$ les moments magnétiques des atomes d'erbium sont orientés suivant la direction [100] et forment un angle d'environ 15° avec celle-ci.

6.2. Synthèse des échantillons

Les échantillons ont été élaborés par fusion au four à induction haute fréquence à partir des éléments purs en quantité stœchiométrique. Il a été observé lors des synthèses qu'un refroidissement rapide pouvait conduire à un éclatement de l'échantillon. Ceci est probablement dû à l'importante variation du coefficient de dilatation thermique aux alentours

de la température de mise en ordre magnétique (magnétostriction) induisant de fortes contraintes mécaniques [9-12].

La pureté et la cristallinité des échantillons se sont avérées correctes après la fusion. Des essais de recuits à haute température ont cependant été entrepris, mais n'ont pas permis d'améliorer l'homogénéité des échantillons, et ont au contraire entraîné une faible oxydation de ceux-ci. Les matériaux étudiés dans ce chapitre ont été caractérisés à l'état brut de fusion à l'exception des échantillons R_6Mn_{23} (avec $R = Nd, Tm, Lu$) et $Gd_6(Mn_{1-x}Fe_x)_{23}$ (avec $x = 0,7 ; 0,75 ; 1$) qui ont été recuits à haute température ($700^\circ C - 1100^\circ C$).

6.3. Etude des composés R_6Mn_{23} ($R = Y, Nd, Sm, Gd-Tm, Lu$)

Les propriétés magnétiques des composés R_6Mn_{23} ont fait l'objet de nombreuses publications. Cependant, cette série n'a jamais été étudiée dans les mêmes conditions et dans la plupart des cas les données sont limitées à des champs magnétiques appliqués modérés (< 2 T). Il existe en outre très peu d'informations concernant la mise en ordre magnétique du sous-réseau R. Dans cette partie, nous présentons les résultats des caractérisations magnétiques des composés R_6Mn_{23} ($R = Y, Nd, Sm, Gd-Tm, Lu$) effectuées, dans les mêmes conditions par des mesures en champ direct (DC) sous des champs magnétiques appliqués allant jusqu'à 9 T, ainsi que les premiers résultats concernant le comportement magnétocalorique de ces matériaux.

6.3.1. Caractérisation structurale

L'analyse des diffractogrammes de rayons X confirme que les échantillons R_6Mn_{23} ($R = Y, Nd, Sm, Gd-Tm, Lu$) cristallisent dans la structure-type Th_6Mn_{23} [4]. Les échantillons sont monophasés à l'exception de ceux recuits plusieurs semaines à $700^\circ C$ (Nd_6Mn_{23} , Tm_6Mn_{23} et Lu_6Mn_{23}) où une faible quantité d'oxyde R_2O_3 est détectée.

Les paramètres de maille affinés à température ambiante et les masses volumiques sont rassemblés dans le tableau 6.3. On remarque une augmentation linéaire du paramètre de maille a avec la taille du rayon ionique de R^{3+} (figure 6.4). Il en résulte une augmentation de la masse volumique avec le numéro atomique de la terre rare. Le décalage observé sur la figure 6.4 pour le composé Y_6Mn_{23} s'explique probablement par le fait que la couche de

valence de l'yttrium ($4d5s$) diffère de celle des lanthanides ($5d6s$) induisant une faible différence de structure électronique et donc de liaisons chimiques.

Tableau 6.3 : Paramètres de maille à température ambiante et masse volumique (M_{vol}) des composés R_6Mn_{23} ($R = Y, Nd, Sm, Gd-Tm, Lu$).

Composé	a (Å)	V (Å ³)	M_{vol} (g.cm ⁻³)
Y_6Mn_{23}	12,453(1)	1931,2(3)	6,18
Nd_6Mn_{23}	12,682(1)	2039,7(3)	6,93
Sm_6Mn_{23}	12,594(1)	1997,5(3)	7,20
Gd_6Mn_{23}	12,533(1)	1968,6(3)	7,45
Tb_6Mn_{23}	12,448(1)	1928,9(3)	7,63
Dy_6Mn_{23}	12,399(1)	1906,2(3)	7,80
Ho_6Mn_{23}	12,359(1)	1887,8(3)	7,93
Er_6Mn_{23}	12,314(1)	1867,2(3)	8,07
Tm_6Mn_{23}	12,263(1)	1844,1(3)	8,20
Lu_6Mn_{23}	12,194(1)	1813,2(3)	8,47

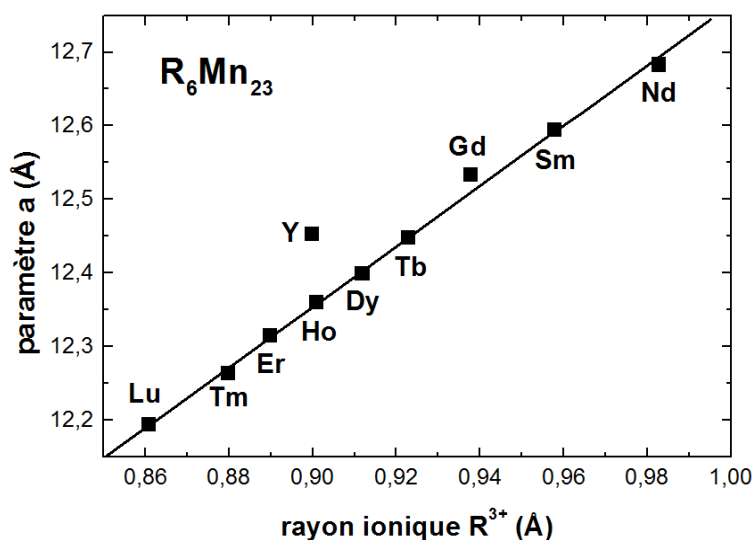


Figure 6.4 : Evolution du paramètre a des composés R_6Mn_{23} en fonction du rayon ionique R^{3+} .

6.3.2. Propriétés magnétiques macroscopiques

La variation thermique de l'aimantation des composés R_6Mn_{23} est présentée sur la figure 6.5 et les principales données magnétiques et magnétocaloriques sont rassemblées dans le tableau 6.4. Les températures de mise en ordre magnétique sont relativement élevées et du même ordre de grandeur ($398 \leq T_C \leq 505$ K) pour tous les composés R_6Mn_{23} étudiés. Le composé Y_6Mn_{23} présente la température de Curie la plus élevée de cette série ($T_C = 505$ K), ce qui peut être une conséquence de sa structure électronique particulière. La température de

Curie des autres composés augmente du Nd ($T_C = 441$ K) jusqu'au Gd ($T_C = 489$ K) avant de diminuer jusqu'au Lu ($T_C = 398$ K). Cette évolution des températures de Curie s'accorde qualitativement avec celle du facteur de de Gennes $(g_J - 1)^2 J(J + 1)$ [13]. Ces résultats suggèrent que les températures de mise en ordre magnétique sont largement dominées par les interactions d'échange Mn-Mn, mais que le rôle des interactions R-Mn n'est cependant pas négligeable. Ces dernières permettent d'expliquer le faible moment magnétique porté par les atomes R à température ambiante [8].

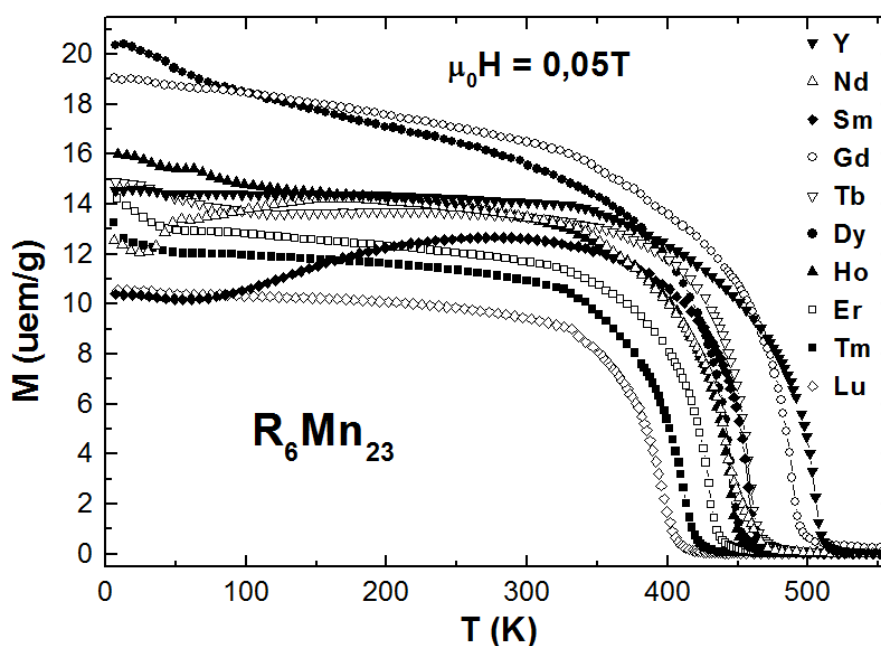


Figure 6.5 : Variation thermique de l'aimantation des composés R_6Mn_{23} ($R = Y, Nd, Sm, Gd-Tm, Lu$) pour un champ magnétique appliqué de 0,05 T.

A basse température, les courbes d'aimantation en fonction de la température (figure 6.5) des composés R_6Mn_{23} impliquant une terre rare magnétique ($R = Nd, Sm, Gd-Tm$) présentent des anomalies plus ou moins marquées probablement liées à la mise en ordre magnétique du sous-réseau de terre rare. Ces anomalies correspondent à une diminution de l'aimantation pour les composés de terres rares légères ($R = Nd, Sm$), alors qu'avec les lourdes ($R = Gd-Tm$) on observe une augmentation de l'aimantation. Ces comportements laissent supposer un alignement antiferromagnétique (avec les terre rares légères) et ferromagnétique (avec les terre rares lourdes) des moments magnétiques des atomes R avec l'aimantation globale du sous-réseau de manganèse. Ces résultats semblent en contradiction avec le signe du couplage d'échange R-T rencontré dans les composés intermétalliques R_xT_y (avec R une terre rare et T un métal de transition) qui est habituellement ferromagnétique avec

les terres rares légères et antiferromagnétique avec les terres rares lourdes [14,15]. Des mesures réalisées par diffusion inélastique des neutrons ont cependant confirmé le signe négatif de l'échange R-Mn dans le composé $\text{Gd}_6\text{Mn}_{23}$ [16].

Tableau 6.4 : Température de Curie, aimantation maximale à 5 K pour un champ magnétique appliqué de 9 T, maximum de la variation de l'entropie magnétique et capacité de réfrigération entre 10 et 350 K pour une variation du champ appliqué de 1, 3 et 5 T des composés R_6Mn_{23} (R = Y, Nd, Sm, Gd-Tm, Lu).

Composé	$T_C \pm 5$ (K)	M_{max} ($\mu_B/\text{u.f.}$)	$-\Delta S_M^{\text{max}}$ ($\text{mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$)			$Q_{10-350\text{ K}}$ (mJ.cm^{-3})		
			1 T	3 T	5 T	1 T	3 T	5 T
Y_6Mn_{23}	505	13,3	0,4	1,2	2,1	77	255	427
$\text{Nd}_6\text{Mn}_{23}$	441	16,1	0,5	1,7	2,9	77	294	529
$\text{Sm}_6\text{Mn}_{23}$	456	11,3	0,5	1,6	2,6	13	89	177
$\text{Gd}_6\text{Mn}_{23}$	489	54,7	1,7	7,0	12,5	379	1589	2856
$\text{Tb}_6\text{Mn}_{23}$	457	59,6	1,8	10,0	18,8	344	1665	3127
$\text{Dy}_6\text{Mn}_{23}$	447	58,1	3,0	13,4	24,6	424	1906	3507
$\text{Ho}_6\text{Mn}_{23}$	445	64,4	3,9	22,5	41,6	491	2298	4213
$\text{Er}_6\text{Mn}_{23}$	430	50,7	3,3	18,6	34,3	378	1726	3193
$\text{Tm}_6\text{Mn}_{23}$	411	35,6	5,4	24,3	42,5	210	900	1754
$\text{Lu}_6\text{Mn}_{23}$	398	11,2	0,8	2,4	3,9	113	366	611

Les courbes d'aimantation isotherme mesurées à 5 K en champ magnétique appliqué croissant et décroissant ($\mu_0 H_{\text{max}} = 9$ T) sont présentées sur la figure 6.6. Les composés R_6Mn_{23} avec une terre rare non magnétique (R = Y, Lu) se comportent comme des ferromagnétiques doux. En effet, l'aimantation de ces composés sature en champ faible et ne présente pas d'hystérèse magnétique.

Pour les composés $\text{Nd}_6\text{Mn}_{23}$ et $\text{Sm}_6\text{Mn}_{23}$, les mesures mettent en évidence de faibles valeurs d'aimantation (respectivement 16,1 et 11,3 $\mu_B/\text{u.f.}$ pour $\mu_0 H = 9$ T) et la présence d'une hystérèse magnétique marquée qui persiste en champ appliqué nul, conduisant à une aimantation rémanente respectivement de 1,8 et 7,0 $\mu_B/\text{u.f.}$. Les courbes d'aimantation isotherme mesurées à différentes températures montrent que l'aimantation rémanente des composés $\text{Nd}_6\text{Mn}_{23}$ et $\text{Sm}_6\text{Mn}_{23}$ devient négligeable pour des températures supérieures respectivement à 25 K et 70 K, indiquant que ces comportements sont principalement dus à l'anisotropie magnétocristalline de la terre rare.

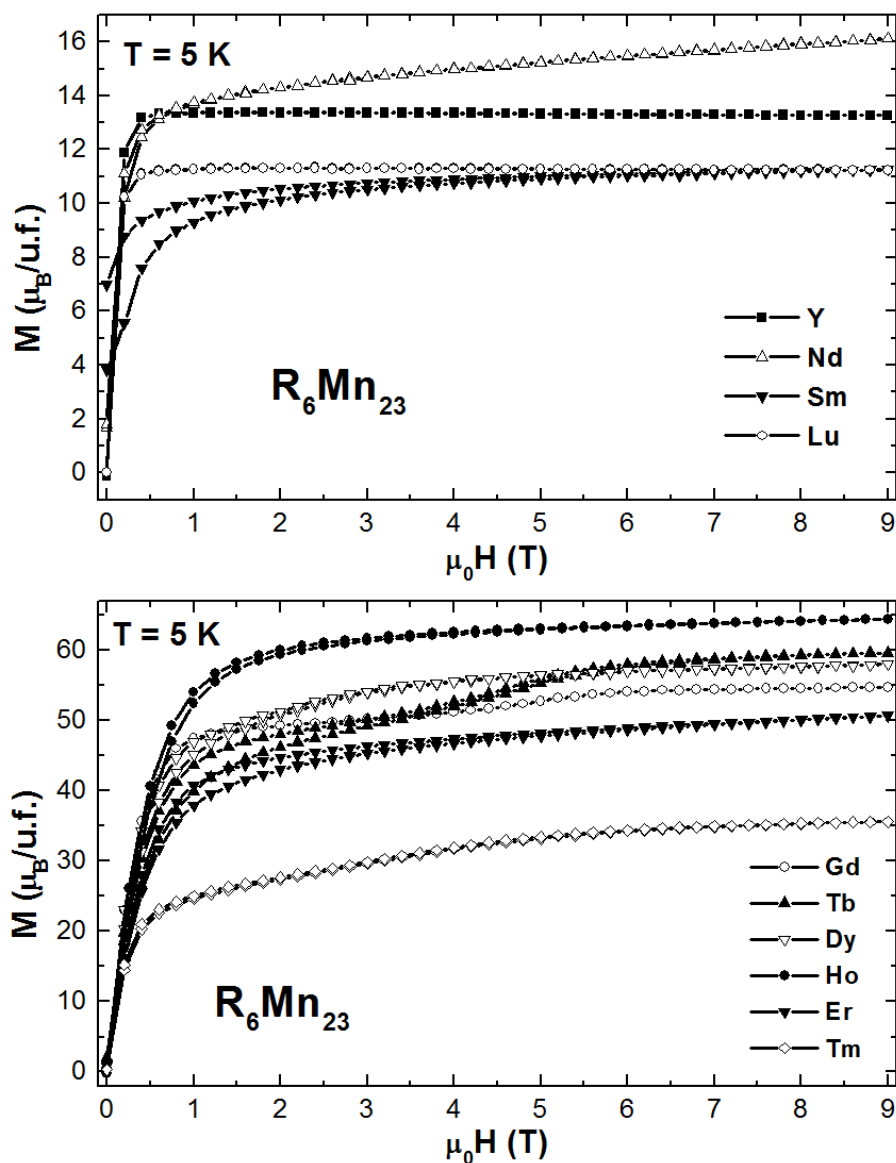


Figure 6.6 : Aimantation isotherme à 5 K des composés $R_6\text{Mn}_{23}$ ($R = \text{Y, Nd, Sm, Gd-Tm, Lu}$) en champ magnétique appliqué croissant et décroissant ($\mu_0 H_{\text{max}} = 9 \text{ T}$).

Les composés $R_6\text{Mn}_{23}$ impliquant une terre rare lourde ($R = \text{Gd-Tm}$) présentent des valeurs d'aimantation maximale à 5 K ($\mu_0 H = 9 \text{ T}$) comprises entre 35,6 et 64,4 $\mu_B/\text{u.f.}$, respectivement pour les composés $\text{Tm}_6\text{Mn}_{23}$ et $\text{Ho}_6\text{Mn}_{23}$ (tableau 6.4 et figure 6.6). Comme pour les composés $R_6\text{Mn}_{23}$ contenant une terre rare légère, les courbes présentent une hystérèse magnétique (à l'exception du composé $\text{Gd}_6\text{Mn}_{23}$), mais beaucoup moins prononcée et une faible aimantation rémanente ($M_r < 1 \mu_B/\text{u.f.}$). Les composés $\text{Gd}_6\text{Mn}_{23}$ et $\text{Tb}_6\text{Mn}_{23}$ présentent en plus une transition de type métamagnétique pour des champs critiques d'environ 5 T et 3,5 T à 5 K (figure 6.6). Ces transitions métamagnétiques ne sont plus visibles pour des températures supérieures respectivement à 40 K et 30 K. On note enfin l'absence de saturation

de l'aimantation, que ce soit pour les composés associant une terre rare légère ou une terre rare lourde, malgré l'application d'un champ magnétique de 9 T.

En considérant une aimantation du sous-réseau de manganèse constante dans la série R_6Mn_{23} ($\sim 12\text{-}13 \mu_B/\text{u.f.}$) et un moment magnétique de l'élément R proche de celui de l'ion libre, on peut noter que les valeurs d'aimantation mesurées restent en dessous de celles prévues dans le cas d'un arrangement colinéaire des moments magnétiques (μ_{Mn} et μ_R), à l'exception du composé Gd_6Mn_{23} . Ces résultats, ainsi que l'absence de saturation de l'aimantation à 5 K et les transitions métamagnétiques observées à basse température pour les composés Gd_6Mn_{23} et Tb_6Mn_{23} , semblent indiquer que ces matériaux ont une structure magnétique non colinéaire à basse température. Ceci a déjà été démontré par diffraction des neutrons pour les composés Gd_6Mn_{23} , Dy_6Mn_{23} et Er_6Mn_{23} [6-8].

6.3.3. Effet magnétocalorique

Les courbes de variation d'entropie magnétique ($-\Delta S_M$) des composés R_6Mn_{23} obtenues pour une variation de champ appliqué de 1, 3 et 5 T sont présentées sur la figure 6.7 et celles de tous les composés R_6Mn_{23} , pour $\mu_0\Delta H = 5$ T, sur la figure 6.8. Le pic de variation d'entropie magnétique correspondant à la mise en ordre à haute température ($T_C > 350$ K) du sous-réseau de manganèse n'est pas visible sur ces figures. On observe cependant, pour les composés R_6Mn_{23} impliquant une terre rare non magnétique ($R = Y, Lu$), un très faible effet magnétocalorique diminuant avec la température (figure 6.7), qui est dû à une faible augmentation de l'aimantation nette du sous-réseau de manganèse lorsque la température diminue. Au contraire, pour les composés R_6Mn_{23} avec une terre rare lourde ($R = Gd\text{-}Tm$), la variation d'entropie magnétique augmente de manière continue avec la diminution de la température jusqu'à un maximum plus ou moins bien défini, avant de diminuer rapidement à plus basse température (figure 6.7). Pour ces composés, le pic d'entropie magnétique présente une forme et une dépendance en champ typiques d'une transition du second ordre très probablement associée à la mise en ordre magnétique du sous-réseau R. Sur la figure 6.9 sont tracées, en fonction de la terre rare, les températures correspondant à ces maxima (pour $\mu_0\Delta H = 5$ T). Elles sont comparées aux résultats prévus par la loi de de Gennes [13] après normalisation par rapport au composé Gd_6Mn_{23} . Les températures déterminées expérimentalement ($T_{\text{ordre}} < 100$ K) sont en bon accord avec celles prévues par la loi de de Gennes pour les composés impliquant une terre rare lourde. Ceci suggère que ces températures sont effectivement très proches des véritables températures de mise en ordre

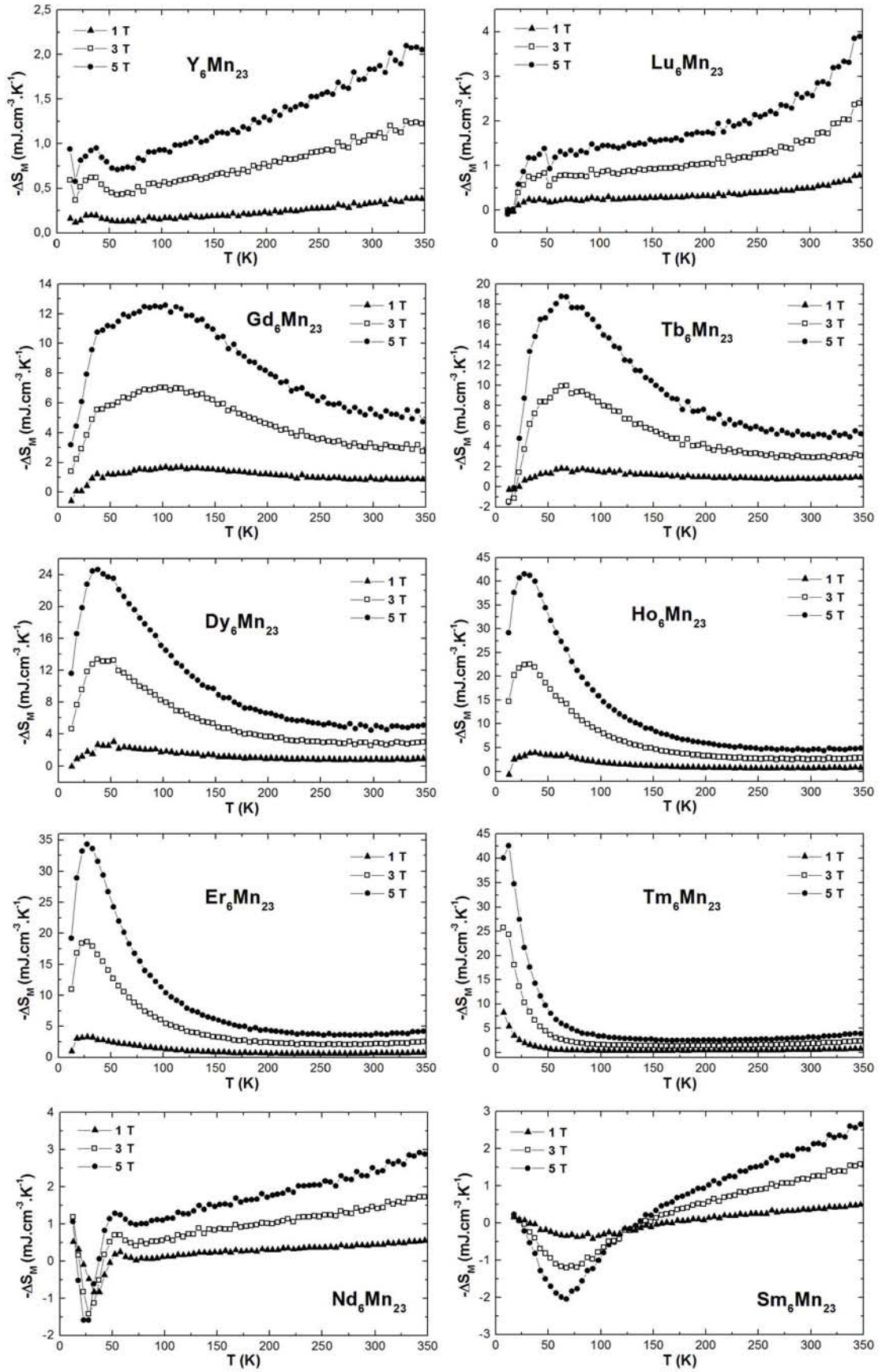


Figure 6.7 : Variation de l'entropie magnétique ($-\Delta S_M$) des composés R_6Mn_{23} ($R = Y, Nd, Sm, Gd-Tm, Lu$) pour une variation de champ magnétique appliqué de 1, 3 et 5 T.

magnétique du sous-réseau R. On peut également noter que l'augmentation continue de la variation d'entropie magnétique lors du refroidissement indique que le sous-réseau de terre rare joue déjà un rôle sur la réponse magnétocalorique de ces composés dès les hautes températures. Lorsque l'on passe du Gd au Tm, on remarque que cette contribution haute température diminue et que les pics d'entropie magnétique se déplacent vers les basses températures en devenant de plus en plus étroits et intenses (figure 6.8). Ceci peut être relié à la réduction des interactions R-Mn avec le facteur de de Gennes, conduisant à une concentration de l'effet magnétocalorique vers les très basses températures pour les composés avec les terres rares les plus lourdes.

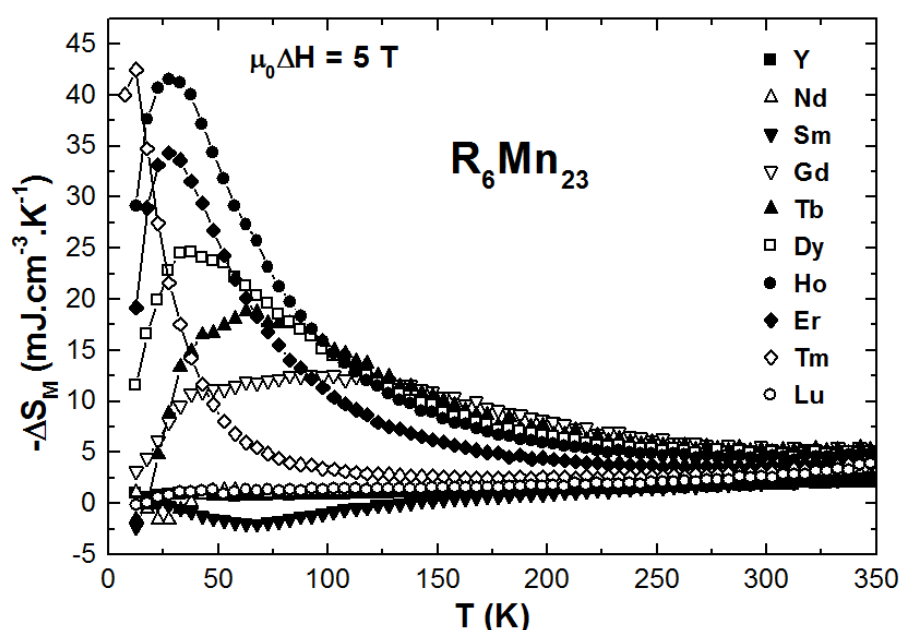


Figure 6.8 : Variation de l'entropie magnétique ($-\Delta S_M$) des composés R_6Mn_{23} ($R = Y, Nd, Sm, Gd-Tm, Lu$) pour une variation de champ magnétique appliqué de 5 T ($\mu_0\Delta H = 5$ T).

Le comportement magnétocalorique à basse température des composés R_6Mn_{23} impliquant une terre rare légère ($R = Nd, Sm$) est différent de celui observé avec les terres rares lourdes (figures 6.7 et 6.8). En effet, pour $R = Nd$ et Sm , le pic d'entropie magnétique ($-\Delta S_M$) est de signe négatif à basse température. Ce comportement est qualifié d'effet magnétocalorique inverse et peut être relié à la diminution de l'aimantation mentionnée précédemment (figure 6.5). L'effet magnétocalorique inverse ($-\Delta S_M < 0$) est parfois observé pour des composés ferrimagnétiques (ou antiferromagnétiques) au sein desquels le champ magnétique appliqué tend à désordonner l'arrangement magnétique [17]. Dans les composés impliquant à la fois une terre rare et un métal de transition magnétiques, cet effet est observé

pour des composés contenant une terre rare lourde [17] en raison du couplage R-T antiferromagnétique. Ainsi, comme déjà mentionné précédemment, les composés R_6Mn_{23} se comportent, à l'inverse des composés intermétalliques R_xT_y . L'origine du petit saut de $-\Delta S_M$ apparaissant avant le pic d'effet magnétocalorique inverse sur la courbe du composé Nd_6Mn_{23} n'a pas encore été identifiée (figure 6.7).

Pour $R = Nd$ et Sm , les températures correspondant au minimum de la variation d'entropie magnétique (T_{ordre}) sont significativement supérieures à celles prédites par la relation de de Gennes (figure 6.9). Ce type de déviation est fréquemment observé avec les terres rares légères à cause de leurs orbitales $4f$ plus étendues induisant une augmentation des interactions d'échange [18]. Les températures de mise en ordre du sous-réseau R (T_{ordre}) mesurées, sont probablement un peu surestimées par le manque de précision des données à basse température.

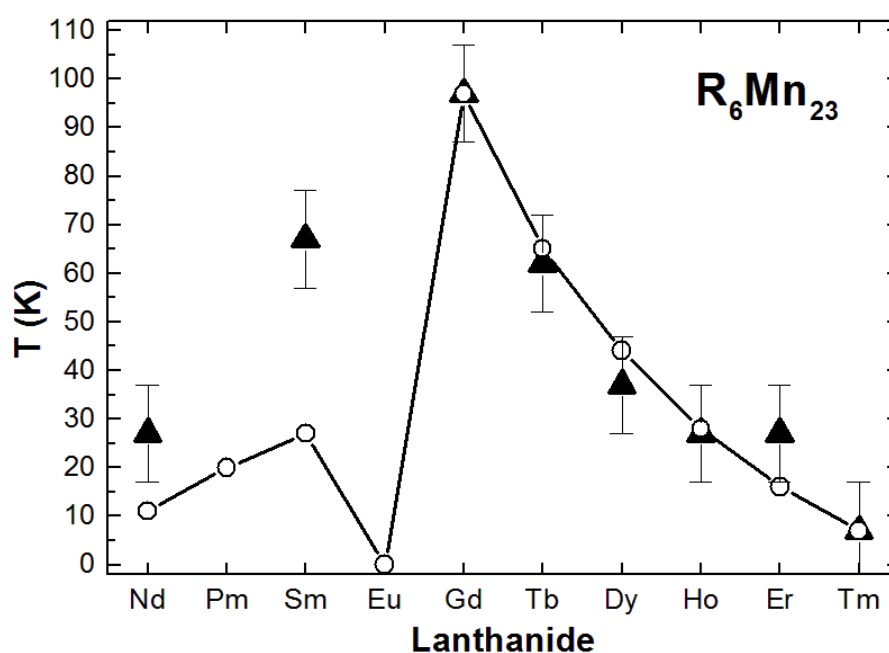


Figure 6.9 : Température de mise en ordre magnétique du sous réseau de lanthanide dans les composés R_6Mn_{23} (▲, déterminée à partir des courbes de variation d'entropie magnétique) et leur relation avec la loi de de Gennes (○, normalisée par rapport au composé Gd_6Mn_{23}).

Les composés R_6Mn_{23} ont des maxima de variation d'entropie ($-\Delta S_M$) faibles à modérés ($< 50 \text{ mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$ pour $\mu_0\Delta H = 5 \text{ T}$, voir tableau 6.4) comparés aux matériaux magnétofrigorifères les plus performants sur le domaine de température 2 - 100 K ($-\Delta S_M \sim 100 - 200 \text{ mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$ pour $\mu_0\Delta H = 5 \text{ T}$ [2]). Dans ces derniers, la densité d'atomes magnétiques est importante et seules les interactions R-R sont impliquées, alors que dans les

composés R_6Mn_{23} les interactions R-Mn prennent part à l'effet magnétocalorique à haute température. Cependant l'effet magnétocalorique dû à la mise en ordre du sous-réseau de terre rare associée à la contribution résiduelle du sous-réseau de manganèse permet d'obtenir, pour les composés impliquant une terre rare lourde, d'importantes capacités de réfrigération q [2] sur l'intervalle de température 10 - 350 K. La capacité de réfrigération atteint $4,2 \text{ J.cm}^{-3}$ pour le composé Ho_6Mn_{23} (tableau 6.4). Ces capacités dépendent fortement de l'amplitude de la variation de champ (figure 6.7) puisqu'elles représentent environ 54% et 12% de celle calculée pour $\mu_0\Delta H = 5 \text{ T}$, respectivement pour $\mu_0\Delta H = 3 \text{ T}$ et $\mu_0\Delta H = 1 \text{ T}$ (tableau 6.4). Ces résultats sont en accord avec l'absence de saturation de l'aimantation de ces composés pour des champs magnétiques appliqués de 9 T.

Pour les composés R_6Mn_{23} avec $R = Nd$ et Sm , l'effet magnétocalorique inverse conduit à de très faibles valeurs de capacité de réfrigération entre 10 et 350 K (tableau 6.4). De plus, la procédure de mesure de la variation d'entropie magnétique utilisée (sans désaimantation entre deux isothermes successives), induit une aimantation rémanente qui conduit à une légère sous-estimation de la valeur de $|\Delta S_M|$. L'erreur induite (quelques %) restant inférieure à l'erreur de mesure ($\sim 10 \%$).

Pour les composés Y_6Mn_{23} et Lu_6Mn_{23} cette capacité de réfrigération est également assez faible (respectivement 427 et 611 mJ.cm^{-3} pour $\mu_0\Delta H = 5 \text{ T}$) et dépend de la variation du champ appliqué (environ 60% et 18% de celle calculée pour $\mu_0\Delta H = 5 \text{ T}$, respectivement pour $\mu_0\Delta H = 3 \text{ T}$ et $\mu_0\Delta H = 1 \text{ T}$). Cette faible capacité de réfrigération est due à la seule contribution résiduelle du sous-réseau de manganèse qui s'ordonne à haute température ($T_C \geq 350 \text{ K}$).

6.4. Etude des composés $Gd_{6-x}R_xMn_{23}$ ($R = Y, Sm, Tb, Dy, Ho, Er$)

A partir des résultats obtenus avec les composés binaires R_6Mn_{23} , il nous a semblé intéressant d'étudier les systèmes pseudo-binaires $Gd_{6-x}R_xMn_{23}$ (avec $R = Y, Sm, Tb, Dy, Ho, Er$ et $x = 1, 2, 3$) dans l'objectif d'obtenir un effet magnétocalorique important en dessous de 100 K.

6.4.1. Caractérisation structurale

L'analyse des diffractogrammes de rayons X sur poudre montre que les échantillons $Gd_{6-x}R_xMn_{23}$ (avec $R = Y, Sm, Tb, Dy, Ho, Er$ et $x = 1, 2, 3$) sont tous monophasés et cristallisent dans la structure-type Th_6Mn_{23} [4].

Les résultats des analyses réalisées à la microsonde électronique de Castaing montrent que ces échantillons sont homogènes en composition malgré l'absence de recuit. Ils indiquent également que la teneur réelle en élément de substitution R est légèrement inférieure à la composition nominale ($< 5\%$ d'erreur) quelle que soit la solution solide considérée.

Tableau 6.5 : Paramètres de maille à température ambiante et masse volumique (M_{vol}) des composés $Gd_{6-x}R_xMn_{23}$ (avec $R = Y, Sm, Tb, Dy, Ho, Er$ et $x = 1, 2, 3$).

Composé	a (Å)	V (Å ³)	M_{vol} (g.cm ⁻³)
$Gd_5Y_1Mn_{23}$	12,521(1)	1963,0(3)	7,24
$Gd_4Y_2Mn_{23}$	12,508(1)	1956,7(3)	7,03
$Gd_3Y_3Mn_{23}$	12,495(1)	1950,9(3)	6,82
$Gd_5Sm_1Mn_{23}$	12,544(1)	1973,7(3)	7,40
$Gd_4Sm_2Mn_{23}$	12,554(1)	1978,6(3)	7,36
$Gd_3Sm_3Mn_{23}$	12,562(1)	1982,5(3)	7,32
$Gd_5Tb_1Mn_{23}$	12,518(1)	1961,4(3)	7,48
$Gd_4Tb_2Mn_{23}$	12,505(1)	1955,5(3)	7,51
$Gd_3Tb_3Mn_{23}$	12,490(1)	1948,3(3)	7,54
$Gd_5Dy_1Mn_{23}$	12,510(1)	1957,8(3)	7,50
$Gd_4Dy_2Mn_{23}$	12,488(1)	1947,5(3)	7,56
$Gd_3Dy_3Mn_{23}$	12,466(1)	1937,2(3)	7,62
$Gd_5Ho_1Mn_{23}$	12,503(1)	1954,7(3)	7,52
$Gd_4Ho_2Mn_{23}$	12,474(1)	1941,0(3)	7,60
$Gd_3Ho_3Mn_{23}$	12,444(1)	1927,0(3)	7,69
$Gd_5Er_1Mn_{23}$	12,497(1)	1951,7(3)	7,54
$Gd_4Er_2Mn_{23}$	12,460(1)	1934,3(3)	7,65
$Gd_3Er_3Mn_{23}$	12,423(1)	1917,0(3)	7,75

Dans tous les cas, l'évolution du paramètre de maille a avec le taux de substitution x (tableau 6.5) suit une loi de Végard (figure 6.10). La substitution du Gd par du Sm entraîne une augmentation du paramètre a , tandis que les autres substitutions entraînent une diminution de ce paramètre en accord avec les différences de rayons ioniques Gd^{3+}/R^{3+} . L'évolution de la masse volumique de ces composés est également en accord avec la

différence de masse atomique existant entre le gadolinium et les autres terres rares (tableau 6.5). Enfin, on peut noter que les valeurs des paramètres de maille des composés $Gd_{6-x}Y_xMn_{23}$ et $Gd_{6-x}Tb_xMn_{23}$ sont quasiment identiques.

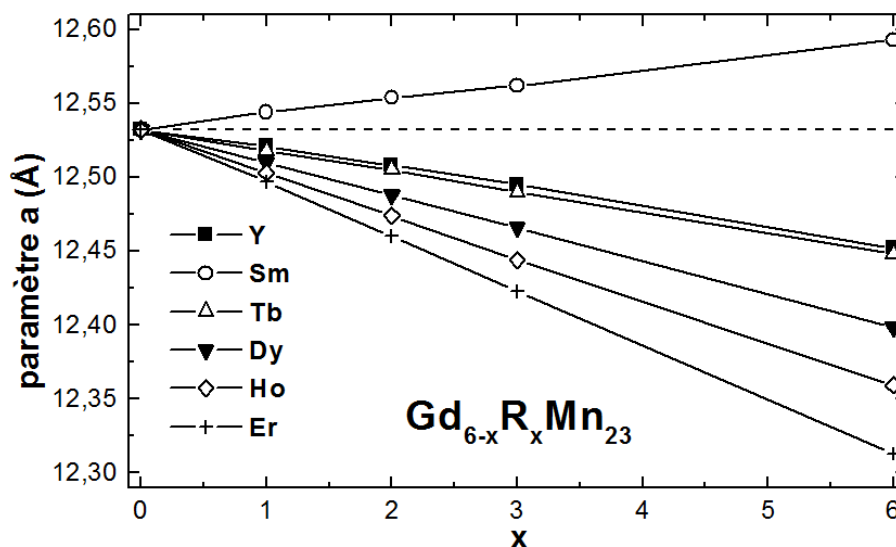


Figure 6.10 : Evolution du paramètre a en fonction du taux de substitution x dans les séries de composés $Gd_{6-x}R_xMn_{23}$ ($R = Y, Sm, Tb, Dy, Ho, Er$).

6.4.2. Propriétés magnétiques et magnétocaloriques des composés $Gd_3R_3Mn_{23}$ ($R = Y, Sm, Tb-Er$)

L'influence du sous-réseau de terre rare sur les propriétés magnétiques et magnétocaloriques du composé Gd_6Mn_{23} a été étudiée sur les composés intermédiaires $Gd_3R_3Mn_{23}$ avec $R = Y, Sm, Gd-Er$. Les principales données magnétiques et magnétocaloriques de ces composés sont rassemblées dans le tableau 6.6.

6.4.2.1. Propriétés magnétiques macroscopiques

Les mesures de susceptibilité magnétique en température, réalisées sur les composés $Gd_3R_3Mn_{23}$ ($R = Y, Sm, Gd-Er$), mettent en évidence un comportement typique de composés ferrimagnétiques. Les températures de Curie sont comprises entre 497 et 465 K respectivement pour les composés $Gd_3Y_3Mn_{23}$ et $Gd_3Er_3Mn_{23}$ (tableau 6.6). Elles sont intermédiaires entre celle du composé Gd_6Mn_{23} et celles des binaires R_6Mn_{23} (tableau 6.4) et présentent une évolution similaire à celle du facteur de de Gennes [13]. Ainsi, la substitution du gadolinium par de l'yttrium entraîne une faible augmentation de la température de Curie

par rapport à celle de $\text{Gd}_6\text{Mn}_{23}$, tandis que les autres substitutions engendrent une légère diminution de cette température.

Tableau 6.6 : Température de Curie, aimantation maximale à 5 K pour un champ magnétique appliqué de 9 T, maximum de la variation de l'entropie magnétique et capacité de réfrigération entre 10 et 350 K pour une variation du champ appliqué de 5 T des composés $\text{Gd}_3\text{R}_3\text{Mn}_{23}$ (R = Y, Sm, Gd-Er).

Composé	$T_C \pm 5$ (K)	M_{max} ($\mu_B/\text{u.f.}$)	$-\Delta S_M^{\text{max}}$ ($\text{mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$)	$q_{10-350\text{ K}}$ (mJ.cm^{-3})
$\text{Gd}_3\text{Y}_3\text{Mn}_{23}$	497	34,0	7,3	1735
$\text{Gd}_3\text{Sm}_3\text{Mn}_{23}$	477	31,5	5,6	1433
$\text{Gd}_6\text{Mn}_{23}$	489	54,7	12,5	2856
$\text{Gd}_3\text{Tb}_3\text{Mn}_{23}$	475	57,0	14,1	2941
$\text{Gd}_3\text{Dy}_3\text{Mn}_{23}$	473	56,3	16,1	3150
$\text{Gd}_3\text{Ho}_3\text{Mn}_{23}$	467	59,7	20,9	3416
$\text{Gd}_3\text{Er}_3\text{Mn}_{23}$	465	54,0	21,1	3176

Les courbes d'aimantation isotherme mesurées à 5 K (figure 6.11) mettent en évidence un comportement ferrimagnétique caractérisé par une forte augmentation de l'aimantation pour de faibles champs appliqués, sans atteindre la saturation malgré l'application d'un champ magnétique de 9 T.

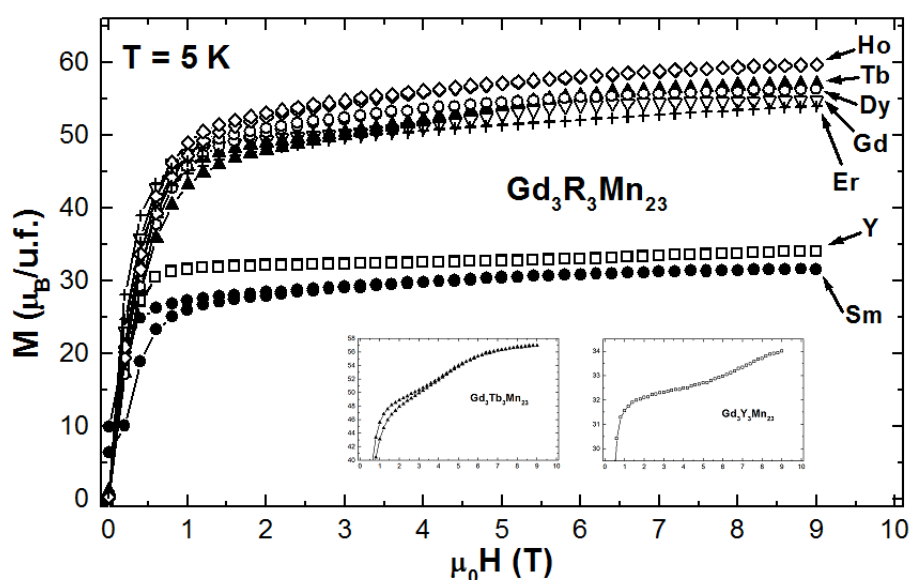


Figure 6.11 : Aimantation isotherme à 5 K des composés $\text{Gd}_3\text{R}_3\text{Mn}_{23}$ (R = Y, Sm, Gd-Er) en champ magnétique appliqué croissant et décroissant ($\mu_0 H_{\text{max}} = 9$ T).

On remarque la présence d'une transition de type métamagnétique sur la courbe du composé $\text{Gd}_3\text{Tb}_3\text{Mn}_{23}$ pour un champ critique d'environ 3,6 T (encart de la figure 6.11), en accord avec l'existence d'un comportement similaire pour les composés $\text{Gd}_6\text{Mn}_{23}$ et $\text{Tb}_6\text{Mn}_{23}$. Le composé $\text{Gd}_3\text{Y}_3\text{Mn}_{23}$ présente également une transition de type métamagnétique pour un champ critique d'environ 5,6 T, mais avec un effet nettement plus faible. On remarque la présence d'une hystérèse magnétique marquée pour le composé $\text{Gd}_3\text{Sm}_3\text{Mn}_{23}$ entraînant une aimantation rémanente de $9,9 \mu_B/\text{u.f.}$ (supérieure à celle du composé $\text{Sm}_6\text{Mn}_{23}$), tandis que pour les composés contenant une terre rare lourde, cette hystérèse magnétique est beaucoup moins prononcée et conduit à de très faibles valeurs d'aimantation rémanente ($M_r < 1 \mu_B/\text{u.f.}$).

Les composés associant le gadolinium à une terre rare lourde présentent des valeurs d'aimantation à 9 T comprises entre 54,0 et 59,7 $\mu_B/\text{u.f.}$ respectivement pour les composés $\text{Gd}_3\text{Er}_3\text{Mn}_{23}$ et $\text{Gd}_3\text{Ho}_3\text{Mn}_{23}$. Ces valeurs sont relativement proches de celle du composé $\text{Gd}_6\text{Mn}_{23}$ pur (tableau 6.6), tandis que les composés associant le gadolinium à l'yttrium ou le samarium présentent des valeurs d'aimantation nettement inférieures (34,0 et 31,5 $\mu_B/\text{u.f.}$ respectivement pour les composés $\text{Gd}_3\text{Y}_3\text{Mn}_{23}$ et $\text{Gd}_3\text{Sm}_3\text{Mn}_{23}$). Ces résultats sont en accord avec l'évolution des valeurs théoriques des moments magnétiques des ions R^{3+} .

6.4.2.2. Effet magnétocalorique

Les composés $\text{Gd}_3\text{R}_3\text{Mn}_{23}$ pour lesquels R est une terre rare lourde (Tb-Er) présentent un comportement magnétocalorique (figure 6.12) qui est proche de celui préalablement observé avec les composés R_6Mn_{23} (figure 6.8). En effet, l'augmentation continue de la variation d'entropie magnétique lors du refroidissement indique que le sous-réseau de terre rare joue un rôle sur la réponse magnétocalorique de ces composés dès les hautes températures. De plus, lorsque l'on passe du Gd au Tm, le pic de variation d'entropie magnétique correspondant à la mise en ordre du sous-réseau de terre rare se déplace vers les basses températures et devient plus étroit et plus intense. Comme avec les composés R_6Mn_{23} , ceci peut être relié à la réduction des interactions R-Mn avec le facteur de de Gennes conduisant à une concentration de l'effet magnétocalorique vers les basses températures. Enfin, les valeurs de capacité de réfrigération q (pour $\mu_0\Delta H = 5 \text{ T}$) de ces composés évoluent (avec la nature de l'élément R) de manière similaire à celles des composés R_6Mn_{23} . Les valeurs de $-\Delta S_M^{\text{max}}$ et de $q_{10-350\text{K}}$ (tableau 6.6), sont supérieures à celles du composé $\text{Gd}_6\text{Mn}_{23}$, mais nettement plus faibles que celles observées pour les composés R_6Mn_{23} correspondants (tableau 6.4), tandis que la largeur des pics de $-\Delta S_M$ est plus importante.

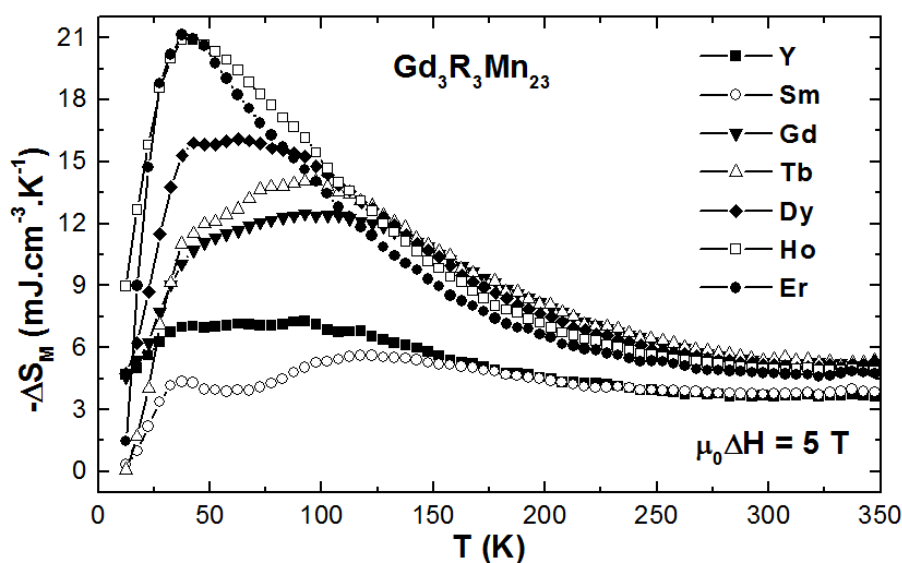


Figure 6.12 : Variation de l'entropie magnétique ($-\Delta S_M$) des composés $Gd_3R_3Mn_{23}$ ($R = Y, Sm, Gd-Er$) pour une variation de champ magnétique appliqué de 5 T ($\mu_0\Delta H = 5$ T).

A basse température ($T < 150$ K), le composé $Gd_3Y_3Mn_{23}$ présente un pic de variation d'entropie magnétique ($-\Delta S_M$) de très faible intensité (figure 6.12), en accord avec une mise en ordre magnétique de seulement un atome de "terre rare" sur deux, tandis que le composé $Gd_3Sm_3Mn_{23}$ présente une forme de courbe de $-\Delta S_M$ particulière (figure 6.12) qui semble provenir d'une compétition entre l'effet magnétocalorique normal du composé Gd_6Mn_{23} et l'effet magnétocalorique inverse observé pour le composé Sm_6Mn_{23} .

A plus haute température ($150 < T < 350$ K), on remarque que les valeurs de $-\Delta S_M$ de ces deux composés sont inférieures à celles du composé Gd_6Mn_{23} pur, indiquant une influence non négligeable du sous-réseau de terre rare sur l'effet magnétocalorique à haute température. Les valeurs de capacité de réfrigération $q_{10-350K}$ de 1735 et 1433 $mJ.cm^{-3}$ respectivement pour les composés $Gd_3Y_3Mn_{23}$ et $Gd_3Sm_3Mn_{23}$ (tableau 6.6) sont très inférieures à celle du composé Gd_6Mn_{23} (2856 $mJ.cm^{-3}$) mais nettement supérieures à celles des composés Y_6Mn_{23} (427 $mJ.cm^{-3}$) et Sm_6Mn_{23} (177 $mJ.cm^{-3}$).

6.4.3. Propriétés magnétiques et magnétocaloriques des composés $Gd_{6-x}Y_xMn_{23}$ et $Gd_{6-x}Er_xMn_{23}$

Après l'étude des composés $Gd_3R_3Mn_{23}$, nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux solutions solides $Gd_{6-x}Y_xMn_{23}$ et $Gd_{6-x}Er_xMn_{23}$ afin d'étudier plus en détail l'influence, d'une part, d'une terre rare non magnétique et, d'autre part, d'une terre rare

présentant une faible température de mise en ordre du sous-réseau R, sur les propriétés magnétiques et magnétocaloriques du composé $\text{Gd}_6\text{Mn}_{23}$. Les principales données relatives à ces composés sont rassemblées dans le tableau 6.7.

Tableau 6.7 : Température de Curie, aimantation maximale à 5 K pour un champ magnétique appliqué de 9 T, maximum de la variation de l'entropie magnétique et capacité de réfrigération entre 10 et 350 K pour une variation du champ appliqué de 5 T des composés $\text{Gd}_{6-x}\text{Y}_x\text{Mn}_{23}$ et $\text{Gd}_{6-x}\text{Er}_x\text{Mn}_{23}$.

Composé	$T_C \pm 5$ (K)	M_{max} ($\mu_B/\text{u.f.}$)	$-\Delta S_M^{\text{max}}$ ($\text{mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$)	$q_{10-350\text{ K}}$ (mJ.cm^{-3})
$\text{Gd}_6\text{Mn}_{23}$	489	54,7	12,5	2856
$\text{Gd}_5\text{Y}_1\text{Mn}_{23}$	493	48,0	11,5	2630
$\text{Gd}_4\text{Y}_2\text{Mn}_{23}$	495	40,8	9,0	2133
$\text{Gd}_3\text{Y}_3\text{Mn}_{23}$	497	34,0	7,3	1735
Y_6Mn_{23}	505	13,3	2,1	427
$\text{Gd}_6\text{Mn}_{23}$	489	54,7	12,5	2856
$\text{Gd}_5\text{Er}_1\text{Mn}_{23}$	480	54,7	13,6	2995
$\text{Gd}_4\text{Er}_2\text{Mn}_{23}$	475	54,4	16,7	3080
$\text{Gd}_3\text{Er}_3\text{Mn}_{23}$	465	54,0	21,1	3176
$\text{Er}_6\text{Mn}_{23}$	430	50,7	34,3	3193

6.4.3.1. Propriétés magnétiques macroscopiques

Les températures de Curie des composés $\text{Gd}_{6-x}\text{Y}_x\text{Mn}_{23}$ ($x = 0, 1, 2, 3, 6$) augmentent progressivement de 489 K pour le composé $\text{Gd}_6\text{Mn}_{23}$ jusqu'à 505 K pour le composé Y_6Mn_{23} , tandis que celles des composés $\text{Gd}_{6-x}\text{Er}_x\text{Mn}_{23}$ ($x = 0, 1, 2, 3, 6$) diminuent progressivement de 489 K ($\text{Gd}_6\text{Mn}_{23}$) jusqu'à 430 K pour le composé $\text{Er}_6\text{Mn}_{23}$ (tableau 6.7).

Les courbes d'aimantation isotherme des composés $\text{Gd}_{6-x}\text{Y}_x\text{Mn}_{23}$ mettent en évidence l'absence de saturation à 9 T (à l'exception du composé Y_6Mn_{23}) et une diminution de l'intensité de la transition de type métamagnétique lorsque la teneur en yttrium augmente (figure 6.13). On remarque également que l'aimantation maximale diminue fortement lorsque la teneur en yttrium augmente (tableau 6.7), en accord avec la diminution du nombre d'atomes magnétiques.

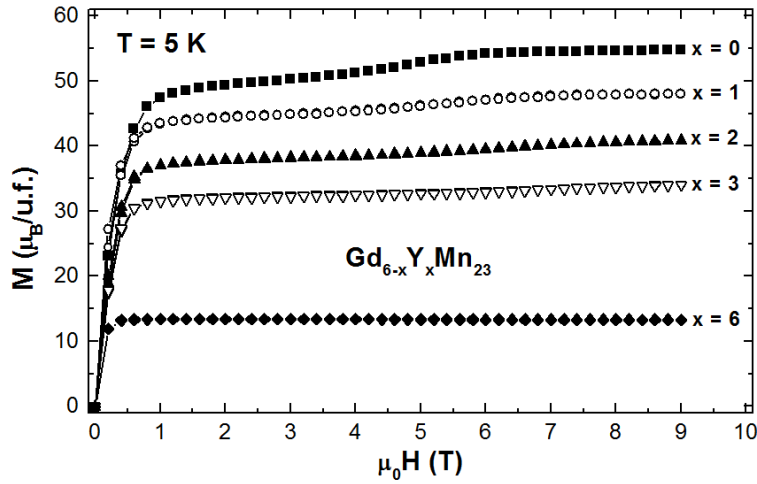


Figure 6.13 : Aimantation isotherme à 5 K des composés $\text{Gd}_{6-x}\text{Y}_x\text{Mn}_{23}$ en champ magnétique appliqué croissant et décroissant ($\mu_0 H_{\text{max}} = 9$ T).

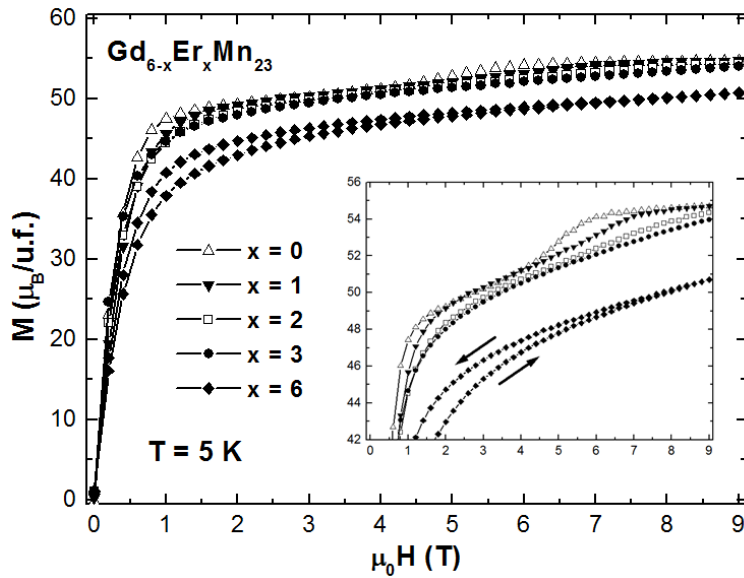


Figure 6.14 : Aimantation isotherme à 5 K des composés $\text{Gd}_{6-x}\text{Er}_x\text{Mn}_{23}$ en champ magnétique appliqué croissant et décroissant ($\mu_0 H_{\text{max}} = 9$ T).

La substitution du gadolinium par de l'erbium modifie quant à elle assez peu la valeur d'aimantation maximale par rapport à celle du composé $\text{Gd}_6\text{Mn}_{23}$ (figure 6.14 et tableau 6.7). Par contre, elle entraîne une diminution de l'intensité de la transition métamagnétique et un décalage de celle-ci vers des champs magnétiques appliqués plus élevés (encart de la figure 6.14). Elle induit également l'apparition d'une faible hystérèse magnétique, en raison de l'anisotropie magnétique des atomes d'erbium, qui ne persiste pas pour des champs appliqués nuls.

6.4.3.2. Effet magnétocalorique

Comme déjà indiqué précédemment, le composé Y_6Mn_{23} ne présente qu'un très faible effet magnétocalorique qui diminue de manière continue avec la température. Logiquement pour les composés $\text{Gd}_{6-x}\text{Y}_x\text{Mn}_{23}$ le pic de variation d'entropie magnétique correspondant à la

mise en ordre à basse température du sous-réseau de terre rare est de moins en moins important lorsque la teneur en yttrium augmente (figure 6.15). Cette remarque est également valable pour les valeurs de $-\Delta S_M^{\max}$ et de $q_{10-350K}$ indiquant que l'effet magnétocalorique est de plus en plus faible (tableau 6.7).

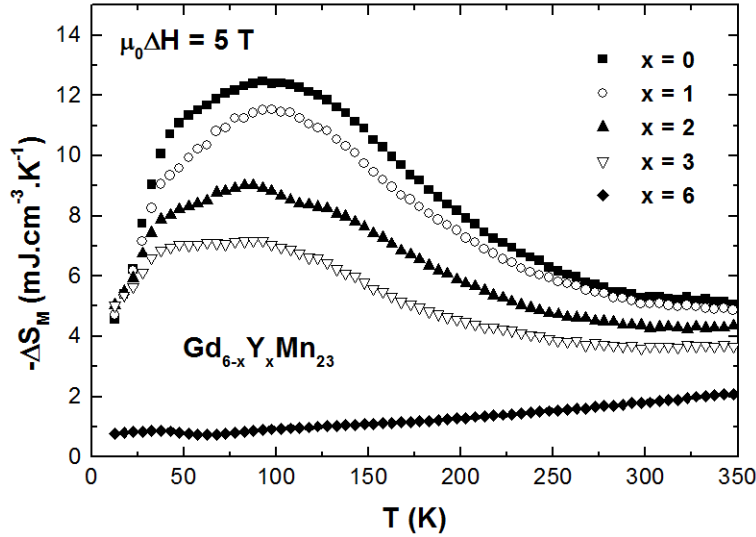


Figure 6.15 : Variation de l'entropie magnétique ($-\Delta S_M$) des composés $Gd_{6-x}Y_xMn_{23}$ pour une variation de champ magnétique appliqué de 5 T ($\mu_0\Delta H = 5$ T).

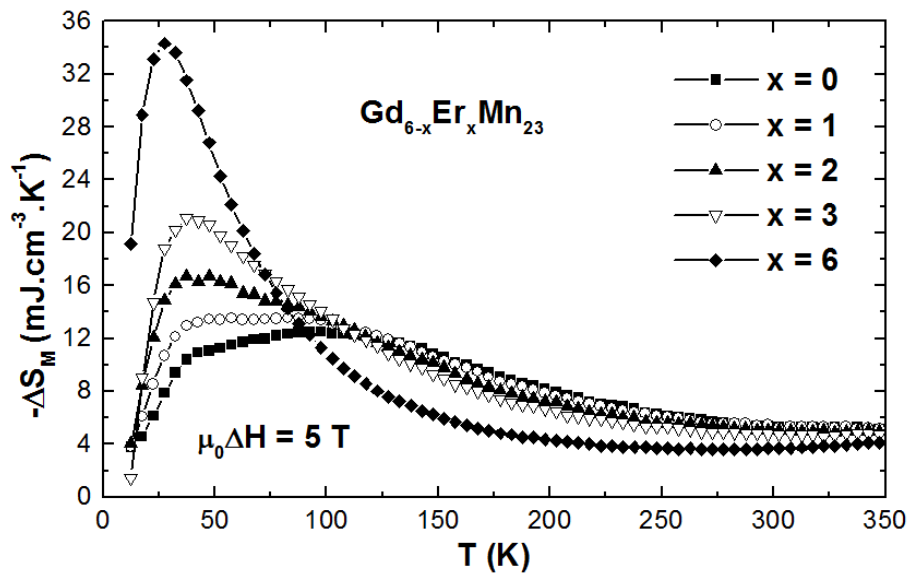


Figure 6.16 : Variation de l'entropie magnétique ($-\Delta S_M$) des composés $Gd_{6-x}Er_xMn_{23}$ pour une variation de champ magnétique appliqué de 5 T ($\mu_0\Delta H = 5$ T).

La substitution des atomes de gadolinium par des atomes d'erbium induit une augmentation, à basse température ($T < 100$ K), de l'effet magnétocalorique (figure 6.16). Cette augmentation s'accompagne d'un décalage progressif du pic de variation d'entropie magnétique correspondant à la mise en ordre magnétique du sous-réseau de terre rare vers les basses températures, en accord avec le facteur de de Gennes de l'erbium plus faible que celui

du gadolinium. Ainsi la réponse magnétocalorique du sous-réseau R est concentrée sur un intervalle de température plus restreint entraînant une importante augmentation de la valeur de $-\Delta S_M^{\max}$ (tableau 6.7). Cette substitution a également pour conséquence de diminuer l'effet magnétocalorique à plus haute température ($T > 100$ K) par la réduction des interactions d'échanges R-Mn, ce qui conduit à une valeur de capacité de réfrigération $q_{10-350K}$ relativement constante sur toute la série $Gd_{6-x}Er_xMn_{23}$ (tableau 6.7).

6.4.4. Bilan

Les différentes substitutions réalisées sur le sous-réseau de gadolinium permettent de conclure à l'existence de solutions solides continues entre le composé Gd_6Mn_{23} et les composés R_6Mn_{23} où $R = Y, Sm, Tb, Dy, Ho, Er$.

L'étude des propriétés magnétiques et magnétocaloriques des composés $Gd_3R_3Mn_{23}$ ($R = Y, Sm, Tb-Er$) met en évidence des comportements magnétiques et magnétocaloriques intermédiaires entre ceux du composé Gd_6Mn_{23} et des composés binaires R_6Mn_{23} correspondants, tandis que les solutions solides $Gd_{6-x}Y_xMn_{23}$ et $Gd_{6-x}Er_xMn_{23}$ ($x = 0, 1, 2, 3, 6$) présentent une évolution continue des propriétés magnétiques et magnétocaloriques du composé Gd_6Mn_{23} vers celles du composé Y_6Mn_{23} (Er_6Mn_{23}) lorsque la teneur en yttrium (erbium) augmente. Ces résultats sont en accord avec l'existence d'un seul site cristallographique (24e) pour les éléments de terre rare. Ils suggèrent également que les températures de mise en ordre magnétique (T_C) sont principalement dominées par les interactions d'échange Mn-Mn et que les maxima d'entropie magnétique observés à basse température sont le résultat de la mise en ordre magnétique du sous-réseau R.

6.5. Etude des composés $Gd_6(Mn_{1-x}T_x)_{23}$ ($T = Ti, Cr, Fe, Co, Ni$)

Les composés étudiés précédemment présentent tous une mise en ordre du sous-réseau de manganèse à haute température ($T_C > 350$ K). Plusieurs études ont montré que la substitution partielle du manganèse par du fer dans les composés R_6Mn_{23} permet d'abaisser la température de Curie en-dessous de la température ambiante [9,19-30]. Afin de concentrer l'effet magnétocalorique dans un intervalle de température plus restreint et de mieux comprendre l'influence du sous-réseau T sur celui-ci, nous nous sommes intéressés à l'influence des substitutions Mn-T ($T = Ti, Cr, Fe, Co, Ni$).

6.5.1. Propriétés structurales

Le facteur de diffusion des rayons X du Mn étant très proche de celui des éléments Ti, Cr, Fe, Co et Ni, aucune détermination de la distribution de ces éléments sur les 4 sites du métal de transition ($4b$, $24d$, $32f_1$ et $32f_2$) de la structure-type $\text{Th}_6\text{Mn}_{23}$ n'a pu être réalisée à partir des résultats de diffraction des rayons X sur poudre. Cependant il a été montré, par diffraction des neutrons avec le système $\text{Y}_6(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_{23}$, que les atomes de Fe et de Mn occupent préférentiellement certains sites [24,26,31]. En effet, les atomes de fer ont un rayon atomique plus petit que les atomes de manganèse et occupent donc préférentiellement les sites $32f_1$ et $24d$ qui sont plus étroits que les sites $32f_2$ et $4b$ (cf. partie 6.1.1).

6.5.1.1. Les composés $\text{Gd}_6(\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x)_{23}$ et $\text{Gd}_6(\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x)_{23}$

L'analyse des diffractogrammes de rayons X des composés $\text{Gd}_6(\text{Mn}_{1-x}\text{T}_x)_{23}$ (avec $\text{T} = \text{Ti}, \text{Cr}$) met en évidence une substitution limitée. En effet, pour des concentrations supérieures ou égales à 0,03 pour le titane et $\sim 0,1$ pour le chrome, on observe l'apparition de phases secondaires dont la concentration massique augmente au sein des échantillons avec la teneur en élément T. Ces phases correspondent aux composés GdMn_2 et Mn_2Ti pour les substitutions au titane et aux composés GdMn_2 et $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x$ ($0,4 \leq x \leq 0,6$) pour celles au chrome. Ces substitutions conduisent à une légère diminution du paramètre a (tableau 6.8). Les analyses réalisées à la microsonde électronique de Castaing confirment la présence d'une faible quantité de titane et de chrome, respectivement 0,012(2) et 0,075(2), au sein de la phase principale. La faible solubilité du titane dans le composé $\text{Gd}_6\text{Mn}_{23}$ est en accord avec celle déterminée à 773 K (3 % atomique) par L. Jingqi *et al.* [32], tandis que celle du chrome n'a jamais été étudiée. Les résultats cristallographiques indiquent une solubilité limitée des éléments Ti et Cr, en accord avec l'absence des composés $\text{Gd}_6\text{Ti}_{23}$ et $\text{Gd}_6\text{Cr}_{23}$.

6.5.1.2. Les composés $\text{Gd}_6(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_{23}$

Les composés $\text{Gd}_6(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_{23}$ ($0 \leq x \leq 1$) cristallisent dans la structure-type $\text{Th}_6\text{Mn}_{23}$ en accord avec les études précédentes [20,27] et l'existence du composé binaire $\text{Gd}_6\text{Fe}_{23}$ de même structure [33]. Les diffractogrammes de rayons X sur poudre révèlent la présence d'une faible quantité de $\text{Gd}(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_{12}$ (< 2 % massique) dans les échantillons riches en manganèse ($x \leq 0,2$) et de GdFe_3 (< 2 % massique) et Gd_2O_3 (< 5 % massique) dans l'échantillon $\text{Gd}_6\text{Fe}_{23}$. Il est important de noter que l'élaboration d'un échantillon de $\text{Gd}_6\text{Fe}_{23}$ de haute pureté semble limitée par une cinétique de formation relativement lente [34].

Tableau 6.8 : Paramètres de maille à température ambiante et masse volumique (M_{vol}) des composés $Gd_6(Mn_{1-x}T_x)_{23}$ (avec $T = Ti, Cr, Fe, Co, Ni$).

Composé	a (Å)	V (Å ³)	M_{vol} (g.cm ⁻³)
$Gd_6(Mn_{0,99}Ti_{0,01})_{23}$	12,529(1)	1966,6(3)	7,45
$Gd_6(Mn_{0,99}Cr_{0,01})_{23}$	12,528(1)	1966,2(3)	7,45
$Gd_6(Mn_{0,97}Cr_{0,03})_{23}$	12,523(1)	1963,9(3)	7,46
$Gd_6(Mn_{0,93}Cr_{0,07})_{23}$	12,510(1)	1957,7(3)	7,47
$Gd_6(Mn_{0,9}Fe_{0,1})_{23}$	12,467(1)	1937,8(3)	7,57
$Gd_6(Mn_{0,875}Fe_{0,125})_{23}$	12,449(1)	1929,3(3)	7,61
$Gd_6(Mn_{0,85}Fe_{0,15})_{23}$	12,433(1)	1921,7(3)	7,64
$Gd_6(Mn_{0,825}Fe_{0,175})_{23}$	12,418(1)	1915,1(3)	7,67
$Gd_6(Mn_{0,8}Fe_{0,2})_{23}$	12,405(1)	1908,7(3)	7,69
$Gd_6(Mn_{0,3}Fe_{0,7})_{23}$	12,197(1)	1814,5(3)	8,13
$Gd_6(Mn_{0,25}Fe_{0,75})_{23}$	12,186(1)	1809,7(3)	8,16
Gd_6Fe_{23}	12,135(1)	1786,9(3)	8,28
$Gd_6(Mn_{0,99}Co_{0,01})_{23}$	12,524(1)	1964,4(3)	7,46
$Gd_6(Mn_{0,97}Co_{0,03})_{23}$	12,511(1)	1958,5(3)	7,49
$Gd_6(Mn_{0,93}Co_{0,07})_{23}$	12,485(1)	1946,1(3)	7,55
$Gd_6(Mn_{0,9}Co_{0,1})_{23}$	12,462(1)	1935,2(3)	7,61
$Gd_6(Mn_{0,875}Co_{0,125})_{23}$	12,443(1)	1926,6(3)	7,65
$Gd_6(Mn_{0,85}Co_{0,15})_{23}$	12,427(1)	1919,3(3)	7,68
$Gd_6(Mn_{0,8}Co_{0,2})_{23}$	12,396(1)	1904,6(3)	7,76
$Gd_6(Mn_{0,7}Co_{0,3})_{23}$	12,335(1)	1876,9(3)	7,91
$Gd_6(Mn_{0,6}Co_{0,4})_{23}$	12,273(1)	1848,5(3)	8,06
$Gd_6(Mn_{0,99}Ni_{0,01})_{23}$	12,528(1)	1966,2(3)	7,46
$Gd_6(Mn_{0,97}Ni_{0,03})_{23}$	12,522(1)	1963,4(3)	7,47
$Gd_6(Mn_{0,93}Ni_{0,07})_{23}$	12,509(1)	1957,5(3)	7,51
$Gd_6(Mn_{0,9}Ni_{0,1})_{23}$	12,500(1)	1953,0(3)	7,53
$Gd_6(Mn_{0,85}Ni_{0,15})_{23}$	12,483(1)	1945,2(3)	7,58
	12,446(1)	1928,0(3)	7,65
$Gd_6(Mn_{0,8}Ni_{0,2})_{23}$	12,459(1)	1933,9(3)	7,64
	12,424(1)	1917,7(3)	7,70
$Gd_6(Mn_{0,75}Ni_{0,25})_{23}$	12,433(1)	1922,1(3)	7,70
	12,411(1)	1911,6(3)	7,74
$Gd_6(Mn_{0,7}Ni_{0,3})_{23}$	12,403(1)	1908,2(3)	7,77
	12,393(1)	1903,2(3)	7,79
$Gd_6(Mn_{0,65}Ni_{0,35})_{23}$	12,375(1)	1895,1(3)	7,84

La masse volumique de ces composés augmente avec la teneur en fer (tableau 6.8), en accord avec les masses atomiques respectives du fer et du manganèse. Le paramètre a diminue lorsque la composition chimique évolue du composé $\text{Gd}_6\text{Mn}_{23}$ ($a = 12,533(1) \text{ \AA}$) vers le composé $\text{Gd}_6\text{Fe}_{23}$ ($a = 12,135(1) \text{ \AA}$), en accord avec le rayon atomique du fer plus petit que celui du manganèse (figure 6.17).

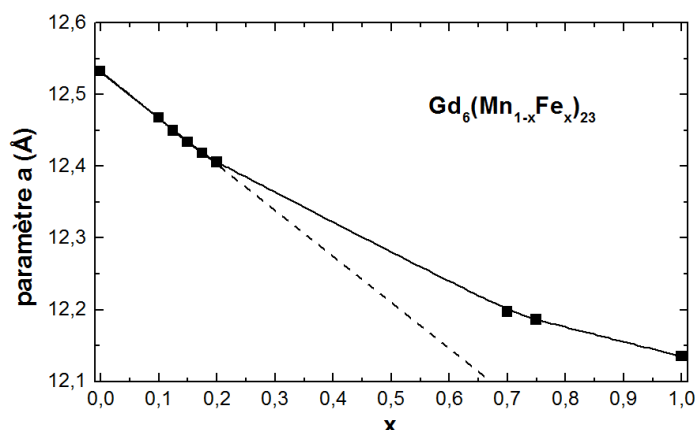


Figure 6.17 : Evolution du paramètre a en fonction du taux de substitution x dans la série de composés $\text{Gd}_6(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_{23}$ ($0 \leq x \leq 1$).

Une évolution linéaire est observée pour $x \leq 0,2$ alors que pour des teneurs en fer plus importantes ($x \geq 0,7$) l'évolution n'est plus linéaire ce qui indique que la solution solide $\text{Gd}_6(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_{23}$ ne suit pas une loi de Végard. Un comportement similaire a déjà été mis en évidence avec la solution solide $\text{Y}_6(\text{Mn},\text{Fe})_{23}$ [35]. Les analyses réalisées à la microsonde électronique de Castaing montrent que la composition chimique de ces échantillons correspond, aux erreurs de mesure près, aux compositions nominales. Elles indiquent également une bonne homogénéité en composition des échantillons et confirment la présence des impuretés.

6.5.1.3. Les composés $\text{Gd}_6(\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x)_{23}$ et $\text{Gd}_6(\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x)_{23}$

L'analyse des diffractogrammes de rayons X sur poudre montre que les échantillons $\text{Gd}_6(\text{Mn}_{1-x}\text{T}_x)_{23}$ (avec $T = \text{Co}, \text{Ni}$) sont isotypes de $\text{Th}_6\text{Mn}_{23}$ pour des valeurs de x comprises entre 0 et 0,4 pour $T = \text{Co}$ et entre 0 et 0,35 pour $T = \text{Ni}$. Pour des valeurs de $x \geq 0,4$ des pics de diffraction supplémentaires apparaissent. Ils correspondent aux composés $\text{Gd}(\text{Mn}_{1-x}\text{T}_x)_{12}$ et $\text{Gd}(\text{Mn}_{1-x}\text{T}_x)_2$, indiquant la limite de solubilité du cobalt et du nickel dans le composé $\text{Gd}_6\text{Mn}_{23}$. Ces phases sont présentes en assez faible quantité ($< 4 \%$ massiques) dans l'échantillon $\text{Gd}_6(\text{Mn}_{0,6}\text{Co}_{0,4})_{23}$, mais leurs teneurs augmentent fortement pour des concentrations en cobalt supérieures. Ces résultats indiquent que la substitution de Mn (par Co ou Ni) ne conduit qu'à une solution solide partielle, en accord avec l'absence des

composés Gd_6T_{23} ($T = Co, Ni$). La limite de solubilité, à l'état brut de fusion, du nickel dans le composé Gd_6Mn_{23} est cependant très supérieure à celle déterminée à 803 K (3 % atomique) [36]. Cette importante différence provient probablement du comportement particulier des échantillons à l'état brut de fusion. En effet, pour des teneurs en nickel supérieures à $x = 0,1$ on observe un dédoublement des pics de diffraction indiquant la présence de deux phases $Gd_6(Mn_{1-x}Ni_x)_{23}$ de compositions différentes et donc de paramètres de maille différents (tableau 6.8).

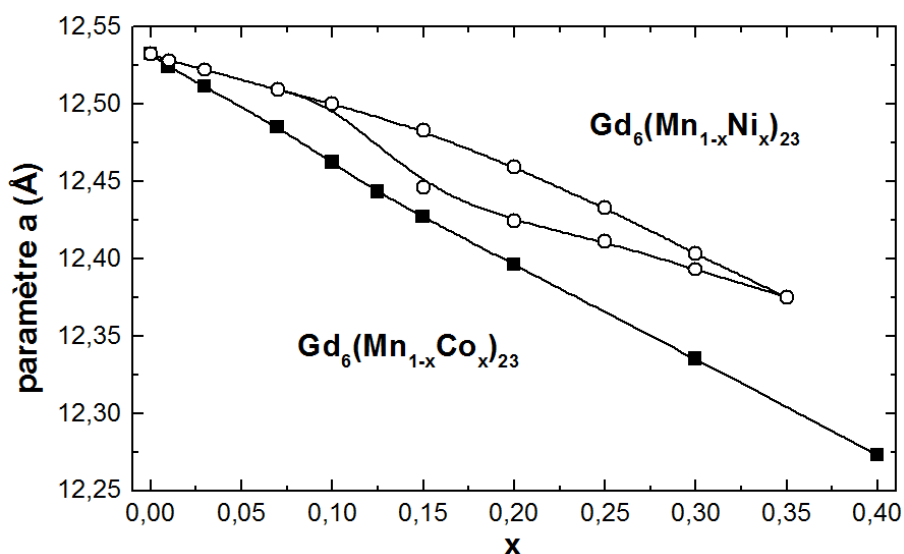


Figure 6.18 : Evolution du paramètre a en fonction du taux de substitution x dans les séries de composés $Gd_6(Mn_{1-x}Co_x)_{23}$ ($0 \leq x \leq 0,4$) et $Gd_6(Mn_{1-x}Ni_x)_{23}$ ($0 \leq x \leq 0,35$).

Dans la solution solide $Gd_6(Mn_{1-x}Co_x)_{23}$, le paramètre a évolue linéairement avec la teneur en Co, de 12,533(1) Å pour $x = 0$ jusqu'à 12,273(1) Å pour $x = 0,4$ (figure 6.18). Cette évolution est en accord avec la différence des rayons atomiques du cobalt et du manganèse. Concernant les composés $Gd_6(Mn_{1-x}Ni_x)_{23}$, on remarque que le paramètre a diminue linéairement de 12,533(1) Å pour $x = 0$ jusqu'à 12,500(1) Å pour $x = 0,1$ avant de présenter deux valeurs distinctes pour un même échantillon (figure 6.18).

Les analyses réalisées à la microsonde électronique de Castaing indiquent que les échantillons $Gd_6(Mn_{1-x}Co_x)_{23}$ ($x \leq 0,4$) sont homogènes en composition et que les teneurs en cobalt sont légèrement inférieures à celles des compositions nominales. Ce décalage en composition peut être dû à la présence en faible quantité (< 2 % massiques) d'impuretés $Gd(Mn_{1-x}Co_x)_{12}$ riches en cobalt et à des éventuelles interférences de mesures. En effet, la somme des différentes teneurs atomiques mesurées ne conduit pas exactement à une valeur de

100%. Ce décalage en composition reste cependant raisonnable si l'on tient compte des erreurs de mesure. Les échantillons $\text{Gd}_6(\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x)_{23}$ présentent pour $x \leq 0,1$ des teneurs en nickel très proches des compositions nominales et pour $0,15 \leq x < 0,35$ deux compositions chimiques différentes relativement homogènes, confirmant le dédoublement des pics de diffraction. Les teneurs limites de cobalt et de nickel que peut accepter en solution solide le composé $\text{Gd}_6\text{Mn}_{23}$ sont donc respectivement de $x = 0,35(1)$ et $0,33(2)$.

Du fait de la substitution limitée en titane et en chrome dans le composé $\text{Gd}_6\text{Mn}_{23}$ et de l'inhomogénéité chimique de la solution solide $\text{Gd}_6(\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x)_{23}$, seuls les résultats relatifs aux propriétés magnétiques et magnétocaloriques des solutions solides $\text{Gd}_6(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_{23}$ et $\text{Gd}_6(\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x)_{23}$, seront présentés.

6.5.2. Propriétés magnétiques et magnétocaloriques des composés $\text{Gd}_6(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_{23}$

6.5.2.1. Propriétés magnétiques

Les courbes d'aimantation en température des composés $\text{Gd}_6(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_{23}$ pour lesquels $x \leq 0,2$ et $x = 0,7$ et $0,75$ mettent en évidence un comportement de type ferrimagnétique (figure 6.19).

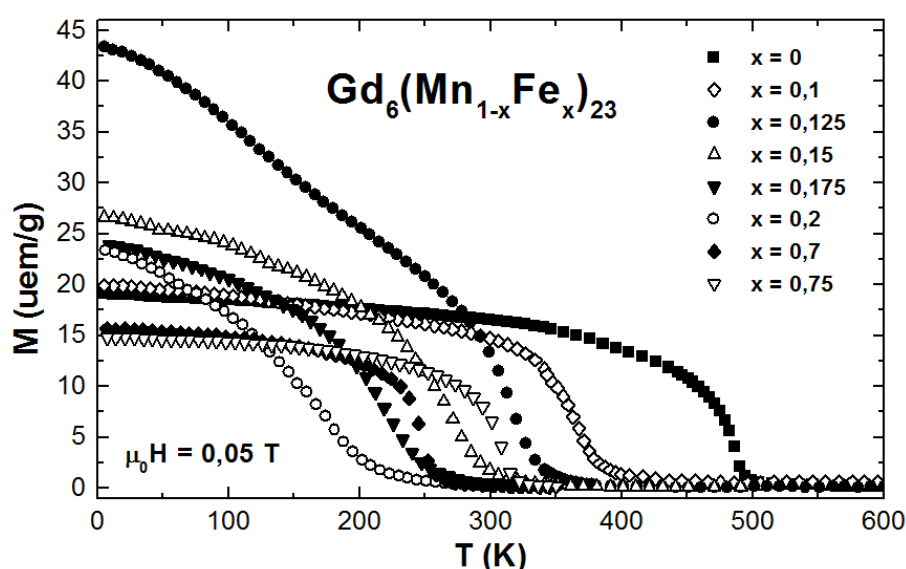


Figure 6.19 : Variation thermique de l'aimantation des composés $\text{Gd}_6(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_{23}$ ($x \leq 0,75$) pour un champ magnétique appliqué de 0,05 T.

La température de mise en ordre (T_C) de ces composés est fortement dépendante de la teneur en fer. Celle-ci diminue de 489 K pour le composé Gd_6Mn_{23} jusqu'à 176 K pour le composé $Gd_6(Mn_{0,8}Fe_{0,2})_{23}$ et augmente de 246 K pour le composé $Gd_6(Mn_{0,3}Fe_{0,7})_{23}$ jusqu'à 309 K pour le composé $Gd_6(Mn_{0,25}Fe_{0,75})_{23}$ (figure 6.20 et tableau 6.9). L'évolution non linéaire de la température de Curie de ces composés est en accord avec les résultats précédents [20,27] et confirme que les températures de mise en ordre magnétique sont principalement dominées par les interactions d'échange entre métaux de transition.

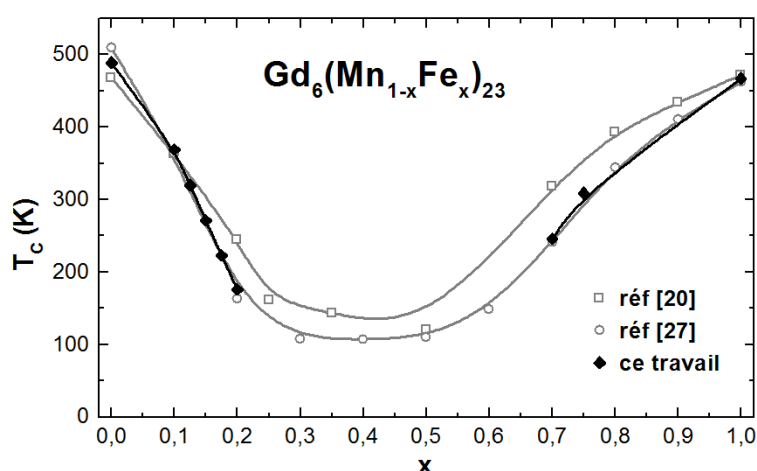


Figure 6.20 : Evolution de la température de Curie des composés $Gd_6(Mn_{1-x}Fe_x)_{23}$ ($x \leq 0,2$ et $x \geq 0,7$).

Le composé Gd_6Fe_{23} présente un comportement particulier (figure 6.21) qui peut être comparé à celui des composés R_6Fe_{23} impliquant une terre rare lourde. Pour ces composés, les moments magnétiques des atomes de Fe adoptent un arrangement ferromagnétique colinéaire et se couplent antiferromagnétiquement avec les moments magnétiques des atomes de terre rare [34,37]. Ce type d'arrangement ainsi que la différence d'évolution thermique des moments du fer et de la terre rare conduisent à une aimantation de ces composés dominée par celle du sous-réseau de terre rare pour les températures inférieures à la température de compensation (T_{comp}) et par l'aimantation globale du sous-réseau de Fe pour des températures plus élevées ($T_{comp} < T < T_C$). A T_{comp} , la valeur de l'aimantation du sous-réseau de terre rare est égale à celle du sous-réseau de Fe, ce qui induit un minimum local sur la courbe thermomagnétique. La température de mise en ordre ferrimagnétique du composé Gd_6Fe_{23} (figure 6.21) est de 467 K, en accord avec certaines données magnétiques antérieures [20,38], tandis que la température de compensation (T_{comp}) semble correspondre au minimum observé à 50 K. L'augmentation de l'aimantation observée pour des températures supérieures à T_C est probablement due à l'impureté magnétique $GdFe_3$.

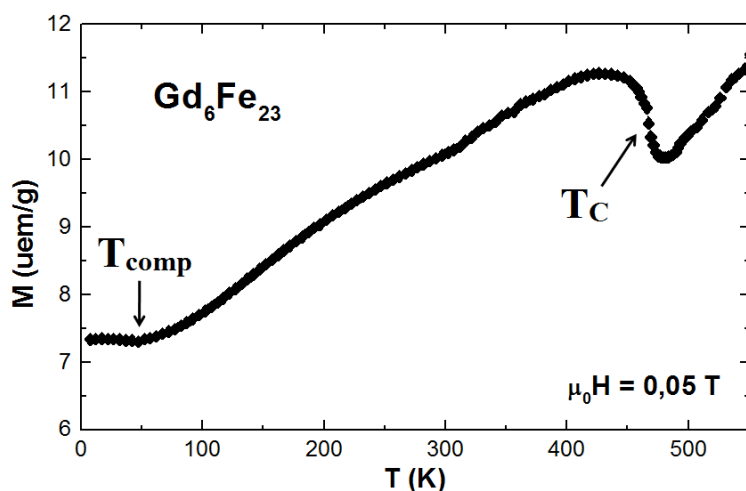


Figure 6.21 : Variation thermique de l'aimantation du composé $\text{Gd}_6\text{Fe}_{23}$ pour un champ magnétique appliqué de 0,05 T.

Les mesures d'aimantation à 5 K ne mettent en évidence aucune hystérèse magnétique et aucune transition de type métamagnétique pour les composés substitués au fer (figure 6.22). L'aimantation maximale à 9 T des composés $\text{Gd}_6(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_{23}$ (avec $x \leq 0,2$) diminue lorsque la concentration en fer augmente. Celle-ci passe d'une valeur de $54,7 \mu_B/\text{u.f.}$ pour le composé $\text{Gd}_6\text{Mn}_{23}$ à une valeur de $42,0 \mu_B/\text{u.f.}$ pour le composé $\text{Gd}_6(\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{23}$ (tableau 6.9).

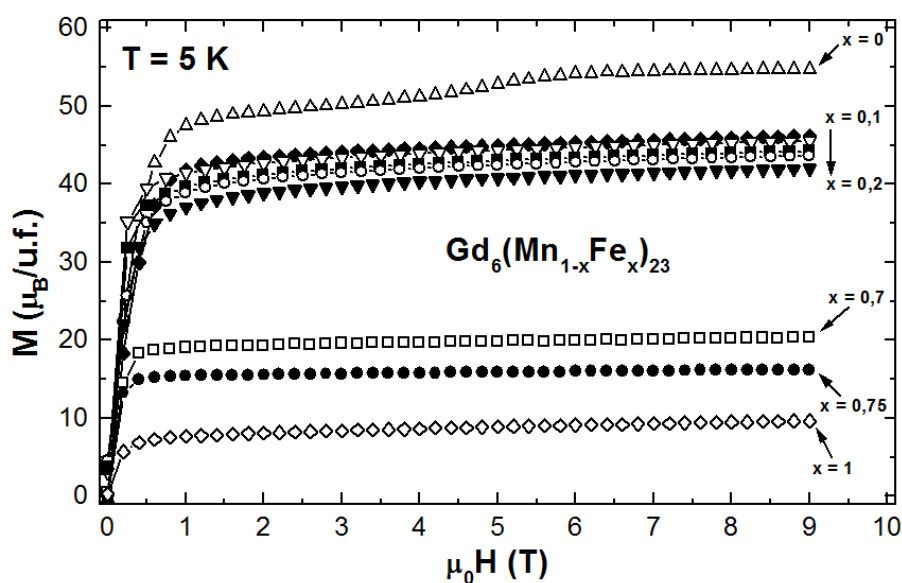


Figure 6.22 : Aimantation isotherme à 5 K des composés $\text{Gd}_6(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_{23}$ ($x \leq 0,2$ et $x \geq 0,7$) en champ magnétique appliqué croissant ($\mu_0 H_{\text{max}} = 9 \text{ T}$).

En se référant aux études par diffraction des neutrons des composés $\text{Y}_6(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_{23}$ [24,26], on peut supposer que les atomes de Fe peuplent préférentiellement le site $32f_I$, lequel se couple ferromagnétiquement avec le moment magnétique des atomes R [6,8]. Ainsi la réduction de l'aimantation lorsque x_{Fe} augmente suggère que, dans ces composés, les atomes

de fer portent un moment magnétique plus faible que les atomes de manganèse. Certaines études des systèmes $R_6(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_{23}$ (Y, Sm) suggèrent même l'absence de moment magnétique spontané sur les atomes de Fe dans la région la plus riche en Mn [24-26]. Une autre explication serait une modification de l'arrangement non colinéaire des moments magnétiques des atomes de Gd (structure ferrimagnétique cantée favorisée) avec l'augmentation de la teneur en fer. Cette hypothèse est cependant en contradiction avec l'absence de transition métamagnétique sur les courbes d'aimantation.

Tableau 6.9 : Température de Curie, aimantation maximale à 5 K pour un champ magnétique appliqué de 9 T, maximum de la variation de l'entropie magnétique et capacité de réfrigération pour une variation du champ appliqué de 5 T des composés $\text{Gd}_6(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_{23}$.

Composé	$T_C \pm 5$ (K)	M_{max} ($\mu_B/\text{u.f.}$)	$-\Delta S_M^{\text{max}}$ ($\text{mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$)	$q_{10-300\text{ K}}$ (mJ.cm^{-3})	$q_{10-350\text{ K}}$ (mJ.cm^{-3})
$\text{Gd}_6\text{Mn}_{23}$	489	54,7	12,5	2595	2856
$\text{Gd}_6(\text{Mn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1})_{23}$	369	46,1	14,9	2894	3247
$\text{Gd}_6(\text{Mn}_{0,875}\text{Fe}_{0,125})_{23}$	320	45,5	16,0	3069	3469
$\text{Gd}_6(\text{Mn}_{0,85}\text{Fe}_{0,15})_{23}$	271	44,2	17,3	3292	3591
$\text{Gd}_6(\text{Mn}_{0,825}\text{Fe}_{0,175})_{23}$	223	43,7	18,5	3446	-
$\text{Gd}_6(\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{23}$	176	42,0	19,9	3403	-
$\text{Gd}_6(\text{Mn}_{0,3}\text{Fe}_{0,7})_{23}$	246	20,3	10,9	1712	1813
$\text{Gd}_6(\text{Mn}_{0,25}\text{Fe}_{0,75})_{23}$	309	16,2	8,2	1076	1410
$\text{Gd}_6\text{Fe}_{23}$	467	9,6	-1,2	-221	-244

Concernant les composés les plus riches en fer ($x \geq 0,7$), on remarque que contrairement à la température de Curie, l'aimantation maximale à 9 T diminue lorsque la teneur en fer augmente. Celle-ci diminue de 20,3 $\mu_B/\text{u.f.}$ pour le composé $\text{Gd}_6(\text{Mn}_{0,3}\text{Fe}_{0,7})_{23}$ à 9,6 $\mu_B/\text{u.f.}$ pour le composé $\text{Gd}_6\text{Fe}_{23}$ (tableau 6.9). Pour ce dernier la valeur d'aimantation maximale à 5 K relativement faible peut être reliée à l'aimantation globale du sous-réseau de Fe opposée à celle du sous-réseau de terre rare dans les composés $R_6\text{Fe}_{23}$ associant une terre rare lourde [34,37]. Pour les composés $\text{Gd}_6(\text{Mn}_{0,3}\text{Fe}_{0,7})_{23}$ et $\text{Gd}_6(\text{Mn}_{0,25}\text{Fe}_{0,75})_{23}$, leurs comportements thermomagnétiques (figure 6.19) similaires à ceux des composés riches en manganèse et l'absence de température de compensation (T_{comp}) indiquent que l'aimantation globale de ces composés est dominée par le même sous-réseau sur tout le domaine de température. La faible valeur d'aimantation maximale à 5 K de ces composés peut donc avoir quatre explications :

- un arrangement magnétique identique à celui des composés $\text{Gd}_6(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_{23}$ ($x \leq 0,2$) mais avec (i) soit une diminution de l'aimantation des atomes de Gd et/ou de métal de transition des sites $32f_1$ et $32f_2$, (ii) soit une augmentation de l'aimantation des atomes de métal de transition $4b$ et $24d$,

- un arrangement magnétique identique à celui du composé $\text{Gd}_6\text{Fe}_{23}$ mais avec (iii) soit une augmentation de l'aimantation globale du sous-réseau de métal de transition par l'introduction d'atomes de manganèse, (iv) soit une diminution de l'aimantation du sous-réseau de Gd.

6.5.2.2. Propriétés magnétocaloriques

Les composés $\text{Gd}_6(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_{23}$ ($x \leq 0,2$) présentent un comportement magnétocalorique anormal caractérisé par une réponse sur un large intervalle en température s'étendant de la température de mise en ordre magnétique jusqu'à 10 K (figure 6.23).

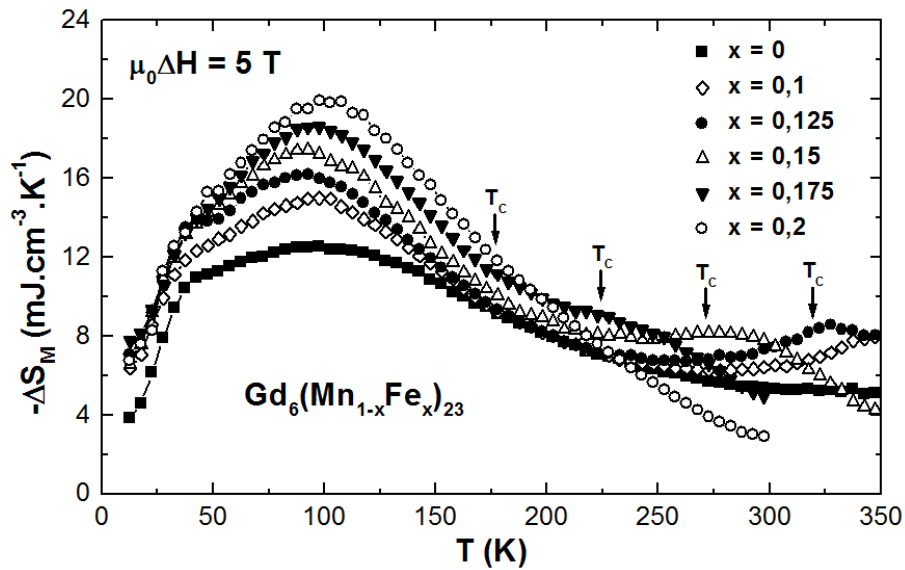


Figure 6.23 : Variation de l'entropie magnétique ($-\Delta S_M$) des composés $\text{Gd}_6(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_{23}$ ($x \leq 0,2$) pour une variation de champ magnétique appliqué de 5 T ($\mu_0 \Delta H = 5 \text{ T}$).

Toutes les courbes présentent un large pic à basse température dont le maximum $-\Delta S_M^{\text{max}}$ se situe aux alentours de 100 K et a pour origine la mise en ordre magnétique du sous-réseau de gadolinium. Ce maximum est d'amplitude modérée $\sim 15\text{-}20 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{K}$ (tableau 6.9) et correspond à environ un quart de la valeur du Gd métal [39]. Pour $x = 0,125$ et $x = 0,150$ on observe l'apparition d'un second pic $-\Delta S_M$ à plus haute température. Le maximum de ce pic se situe à la température de Curie ce qui permet de l'associer à la mise en ordre magnétique du sous-réseau de métal de transition. Ce second pic n'est pas observé pour $x = 0$

et $x = 0,1$ du fait de leur T_C supérieure à 350 K, tandis que pour $x = 0,175$ et $x = 0,2$ il est confondu avec celui correspondant à la mise en ordre magnétique du sous-réseau de Gd. En effet, lorsque la température de Curie diminue, l'effet magnétocalorique correspondant à la mise en ordre du sous-réseau de métal de transition se concentre vers les basses températures. Ceci explique l'augmentation du maximum de la variation de l'entropie magnétique ($-\Delta S_M^{\max}$) lorsque la teneur en fer augmente de $x = 0$ à $x = 0,2$ (tableau 6.9). La capacité de réfrigération q de ces composés (tableau 6.9), calculée entre 10 K et leur température de mise en ordre magnétique, est relativement indépendante de la teneur en fer (pour $x \leq 0,2$). Ces composés permettent d'atteindre une capacité de réfrigération ($\sim 3,3 \text{ mJ.cm}^{-3}$) comparable aux meilleurs matériaux magnétocaloriques aux alentours de la température ambiante [2]. Cependant pour ces derniers la valeur de q n'est calculée que sur un intervalle de température de 50 K autour de leur T_C .

Les courbes de variation d'entropie magnétique ($-\Delta S_M$) des composés $\text{Gd}_6(\text{Mn}_{0,3}\text{Fe}_{0,7})_{23}$ et $\text{Gd}_6(\text{Mn}_{0,25}\text{Fe}_{0,75})_{23}$ ne mettent en évidence qu'un seul pic de variation d'entropie magnétique dont le maximum se situe à la température de Curie (figure 6.24), et correspondant à la mise en ordre magnétique du sous-réseau de métal de transition.

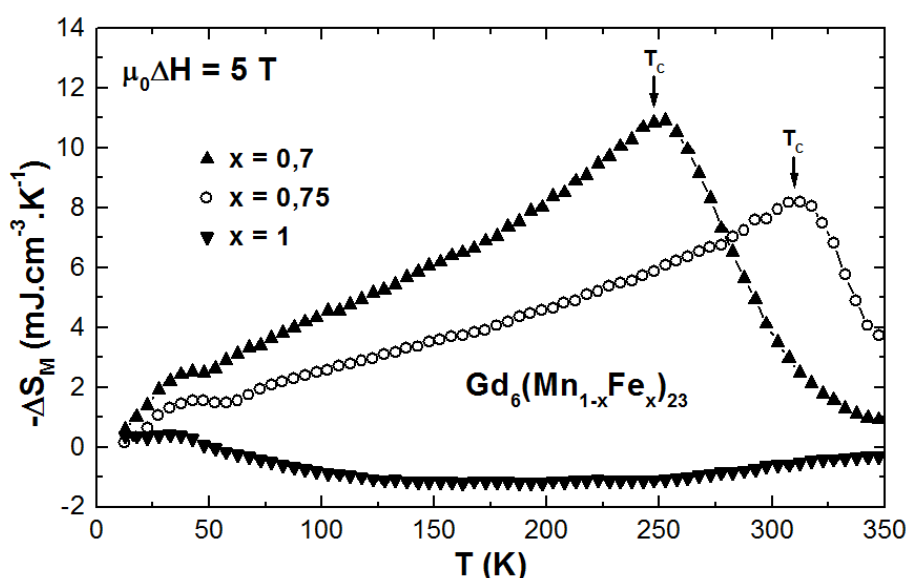


Figure 6.24 : Variation de l'entropie magnétique ($-\Delta S_M$) des composés $\text{Gd}_6(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_{23}$ ($x \geq 0,7$) pour une variation de champ magnétique appliqué de 5 T ($\mu_0\Delta H = 5 \text{ T}$).

En dessous de T_C , la variation d'entropie magnétique décroît progressivement pour atteindre une valeur quasiment nulle à 10 K. L'absence à basse température d'un large pic d'entropie magnétique rappelle l'allure des courbes des composés R_6Mn_{23} associant une terre

rare non magnétique ($R = Y, Lu$), et suggère l'absence de mise en ordre magnétique du sous-réseau de gadolinium. Ce comportement pourrait être dû à une importante compétition entre les interactions d'échange antiferromagnétiques (favorisées par les atomes de manganèse) et ferromagnétiques (favorisées par les atomes de fer) conduisant à un phénomène de frustration pour les atomes de Gd, similaire à un comportement de type verre de spin [24,25]. Ces considérations expliquent les valeurs d'aimantation maximale à 5 K nettement inférieures à celles des composés $Gd_6(Mn_{1-x}Fe_x)_{23}$ riches en manganèse, ce qui entraîne les valeurs de $-\Delta S_M^{\max}$ et de capacité de réfrigération relativement faibles (tableau 6.9).

Le composé Gd_6Fe_{23} , présente un effet magnétocalorique inverse de faible intensité entre 350 K et 50 K. Cet effet redevient normal, tout en restant très faible, pour des températures inférieures à 50 K (figure 6.24). Cette dépendance en température de l'effet magnétocalorique est en accord avec la courbe thermomagnétique (figure 6.21). En effet, la diminution de l'aimantation sur l'intervalle 350 – 50 K est cohérente avec un effet magnétocalorique inverse, tandis que la valeur relativement constante de l'aimantation en dessous de 50 K conduit à l'effet magnétocalorique normal de très faible amplitude. L'inversion du signe de $-\Delta S_M$ pour $T = 50$ K indique que pour cette température l'aimantation du sous-réseau de Gd compense celle du sous-réseau de Fe confirmant la température de compensation de ce composé. Enfin, l'absence de pic correspondant à la mise en ordre du sous-réseau de métal de transition (figure 6.24) s'explique par la température de Curie largement supérieure à 350 K. Le faible effet magnétocalorique inverse de ce composé conduit à de faibles valeurs négatives de $-\Delta S_M^{\max}$ et de capacité de réfrigération q (tableau 6.9).

6.5.3. Propriétés magnétiques et magnétocaloriques des composés $Gd_6(Mn_{1-x}Co_x)_{23}$

6.5.3.1. Propriétés magnétiques

Les composés $Gd_6(Mn_{1-x}Co_x)_{23}$ ($x \leq 0,4$) présentent un comportement ferrimagnétique simple (figure 6.25), avec une évolution non linéaire de la température de Curie en fonction de la concentration en cobalt (tableau 6.10). En effet, la température de mise en ordre magnétique des composés $Gd_6(Mn_{1-x}Co_x)_{23}$ diminue de 489 K pour $x = 0$ jusqu'à 118 K pour $x = 0,3$ avant d'augmenter jusqu'à 220 K pour $x = 0,4$ (figure 6.26 et tableau 6.10). Le manque de données magnétiques pour des concentrations en cobalt voisines

de $x = 0,3$ ne permet pas de déterminer exactement la valeur de T_C minimale de la solution solide $Gd_6(Mn_{1-x}Co_x)_{23}$. Contrairement aux systèmes $Y_6(Mn_{1-x}Fe_x)_{23}$ [20,22,24] et $Sm_6(Mn_{1-x}Fe_x)_{23}$ [25] cette solution solide ne présente pas d'intervalle de composition non ordonné magnétiquement.

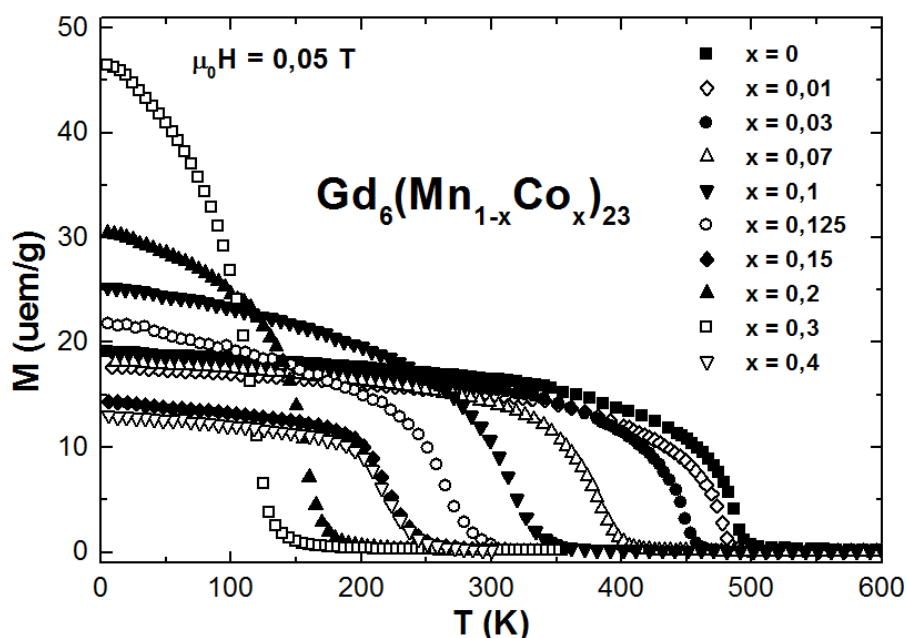


Figure 6.25 : Variation thermique de l'aimantation des composés $Gd_6(Mn_{1-x}Co_x)_{23}$ ($x \leq 0,4$) pour un champ magnétique appliqué de 0,05 T.

Tableau 6.10 : Température de Curie, aimantation maximale à 5 K pour un champ magnétique appliqué de 9 T, maximum de la variation de l'entropie magnétique et capacité de réfrigération entre 10 et 350 K pour une variation du champ appliqué de 5 T des composés $Gd_6(Mn_{1-x}Co_x)_{23}$.

Composé	$T_C \pm 5$ (K)	$M_{\max}$ ($\mu_B/u.f.$)	$-\Delta S_M^{\max}$ ($mJ.cm^{-3}.K^{-1}$)	$q_{10-350 K}$ ($mJ.cm^{-3}$)
Gd_6Mn_{23}	489	54,7	12,5	2856
$Gd_6(Mn_{0,99}Co_{0,01})_{23}$	479	54,3	-	-
$Gd_6(Mn_{0,97}Co_{0,03})_{23}$	447	51,8	-	-
$Gd_6(Mn_{0,93}Co_{0,07})_{23}$	383	48,5	-	-
$Gd_6(Mn_{0,9}Co_{0,1})_{23}$	314	46,5	15,0	3595
$Gd_6(Mn_{0,875}Co_{0,125})_{23}$	265	44,5	14,7	3677
$Gd_6(Mn_{0,85}Co_{0,15})_{23}$	219	43,5	15,3	3528
$Gd_6(Mn_{0,8}Co_{0,2})_{23}$	156	40,2	19,8	3410
$Gd_6(Mn_{0,7}Co_{0,3})_{23}$	118	36,3	23,4	3081
$Gd_6(Mn_{0,6}Co_{0,4})_{23}$	220	37,4	21,6	2713

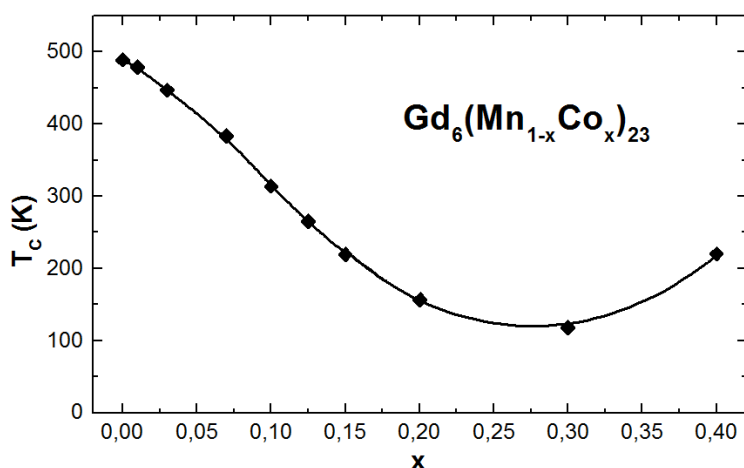


Figure 6.26 : Evolution de la température de Curie des composés $Gd_6(Mn_{1-x}Co_x)_{23}$ ($x \leq 0,4$).

Les mesures d'aimantation mettent en évidence une très faible hystérèse magnétique pour les teneurs en cobalt supérieures ou égales à 0,1. Cette hystérèse n'est visible que pour de faibles champs magnétiques appliqués ($\mu_0 H < 1$ T) et conduit à l'existence d'une aimantation rémanente à champ nul relativement faible ($< 4 \mu_B/\text{u.f.}$) à l'exception du composé $Gd_6(Mn_{0,7}Co_{0,3})_{23}$ pour lequel elle atteint $12,7(1) \mu_B/\text{u.f.}$ (figure 6.27).

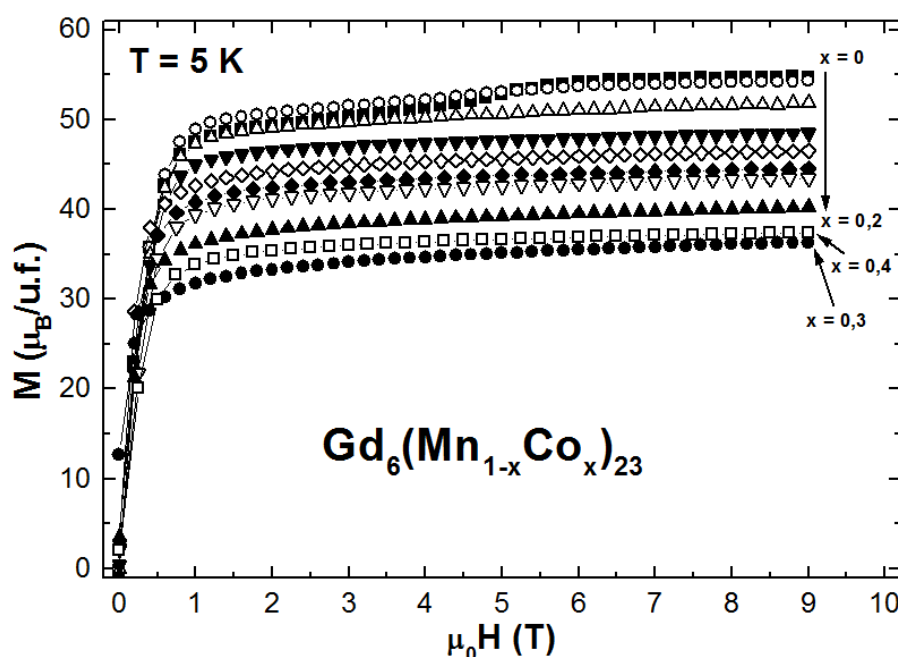


Figure 6.27 : Aimantation isotherme à 5 K des composés $Gd_6(Mn_{1-x}Co_x)_{23}$ ($x \leq 0,4$) en champ magnétique appliqué croissant ($\mu_0 H_{\text{max}} = 9$ T).

On remarque que de manière comparable aux composés $Gd_6(Mn_{1-x}Fe_x)_{23}$, la transition de type métamagnétique observée pour le composé Gd_6Mn_{23} n'est pas visible sur les courbes d'aimantation des autres composés au cobalt. L'aimantation maximale à 5 K dépend de la teneur en cobalt de manière comparable à l'évolution de la température de Curie. Celle-ci

diminue de manière continue entre $x = 0$ et $x = 0,3$ avant d'augmenter pour $x = 0,4$ (figure 6.27 et tableau 6.10). La variation non linéaire à la fois de la température de mise en ordre magnétique et de l'aimantation maximale peut être expliquée par les valeurs du rayon atomique et du moment magnétique du cobalt inférieurs à ceux du manganèse. Pour de faibles teneurs (jusqu'à $x \sim 0,3$), les atomes de cobalt doivent préférentiellement occuper le site $32f_1$ [31], et se coupler ferromagnétiquement avec les moments magnétiques des atomes de Gd [6], ce qui conduit à la réduction de l'aimantation et des interactions d'échange. Pour des teneurs en cobalt plus importantes, les atomes de cobalt se localisent sur le site $24d$. Dans ce cas, le couplage est antiferromagnétique avec les moments des atomes de Gd [6], ce qui entraîne une augmentation de l'aimantation et de la température de Curie.

6.5.3.2. Propriétés magnétocaloriques

La variation thermique de l'entropie magnétique ($-\Delta S_M$) des composés $Gd_6(Mn_{1-x}Co_x)_{23}$ ($x \leq 0,4$) (figure 6.28) est similaire à celle des composés $Gd_6(Mn_{1-x}Fe_x)_{23}$ ($x \leq 0,2$). Elle est caractérisée par un effet magnétocalorique d'intensité modérée, mais qui s'étale sur tout le domaine magnétiquement ordonné. Lorsque la concentration en cobalt augmente (jusqu'à $x = 0,3$), le pic de variation d'entropie magnétique, correspondant à la mise en ordre du sous-réseau de métal de transition, se décale vers les basses températures (en accord avec l'évolution de T_C) et se confond avec celui correspondant à la mise en ordre du sous-réseau de Gd pour les concentrations en cobalt comprises entre $x = 0,15$ et $x = 0,3$. Cette association conduit à une nette augmentation de la valeur de $-\Delta S_M^{\max}$ (tableau 6.10).

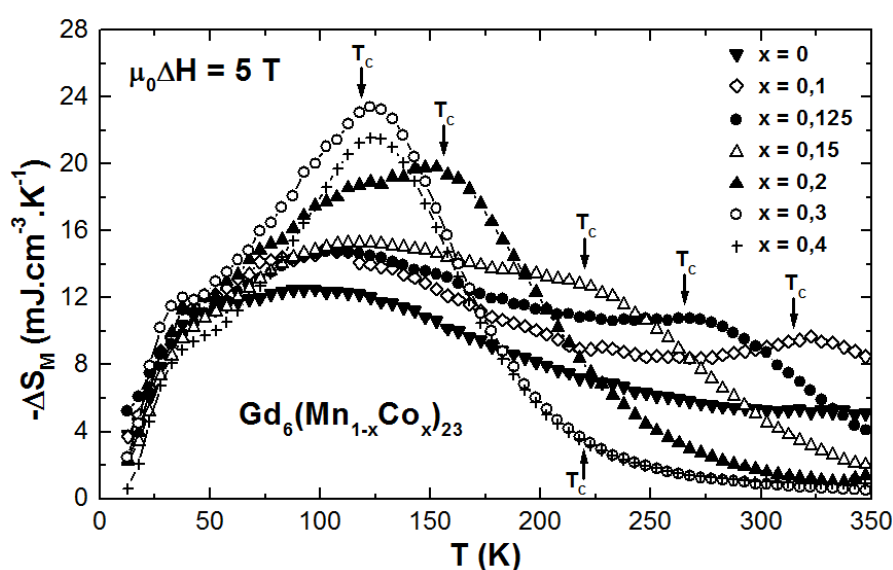


Figure 6.28 : Variation de l'entropie magnétique ($-\Delta S_M$) des composés $Gd_6(Mn_{1-x}Co_x)_{23}$ ($x \leq 0,4$) pour une variation de champ magnétique appliqué de 5 T ($\mu_0\Delta H = 5$ T).

L'allure de la courbe de variation d'entropie magnétique du composé $\text{Gd}_6(\text{Mn}_{0,6}\text{Co}_{0,4})_{23}$ ressemble fortement à celle du composé $\text{Gd}_6(\text{Mn}_{0,7}\text{Co}_{0,3})_{23}$ malgré des valeurs de T_C différentes. Elle est en revanche très différente de celle du composé $\text{Gd}_6(\text{Mn}_{0,85}\text{Co}_{0,15})_{23}$ malgré des valeurs de T_C identiques (figure 6.28 et tableau 6.10). Ces résultats indiquent l'absence de contribution à l'effet magnétocalorique du sous-réseau de métal de transition aux alentours de T_C et suggèrent une importante modification de l'arrangement magnétique du composé $\text{Gd}_6(\text{Mn}_{0,6}\text{Co}_{0,4})_{23}$.

Les valeurs de capacité de réfrigération $q_{10-350\text{ K}}$ des composés $\text{Gd}_6(\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x)_{23}$ (tableau 6.10) sont semblables à celles obtenues pour les composés $\text{Gd}_6(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_{23}$ ($x \leq 0,2$). Elles augmentent légèrement entre $x = 0$ et $x = 0,125$ grâce à la concentration vers les basses températures de l'effet magnétocalorique correspondant à la mise en ordre du sous-réseau de métal de transition, puis diminuent jusqu'à $x = 0,4$. Cette diminution de la capacité de réfrigération pour les composés les plus riches en cobalt est certainement due à un moment magnétique plus faible des atomes de cobalt comparé à celui des atomes de manganèse.

6.5.4. Bilan

L'étude des composés $\text{Gd}_6(\text{Mn}_{1-x}\text{T}_x)_{23}$ a permis de mettre en évidence des solutions solides partielles pour $T = \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Co}, \text{Ni}$ et totale pour $T = \text{Fe}$, en accord avec l'existence ou non des binaires Gd_6T_{23} correspondants.

Les différentes substitutions effectuées sur le sous-réseau de manganèse permettent bien de concentrer l'effet magnétocalorique sur un intervalle de température plus restreint ($< 350\text{ K}$).

L'évolution non linéaire des propriétés magnétiques et magnétocaloriques avec la teneur en élément de substitution est reliée à l'existence de quatre sites cristallographiques du métal de transition induisant une compétition des couplages ferromagnétiques – antiferromagnétiques en accord avec l'arrangement ferrimagnétique de ces composés. Ces compétitions semblent responsables des comportements particuliers (absence de mise en ordre du sous-réseau de gadolinium ou de contribution à l'effet magnétocalorique du sous-réseau de métal de transition) mis en évidence pour les composés fortement substitués au fer ou au cobalt.

6.6. Etude des composés $\text{Gd}_3\text{Ho}_3(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_{23}$ ($0,1 \leq x \leq 0,15$)

Afin de concentrer l'effet magnétocalorique en dessous de 300 K, tout en maintenant une capacité de réfrigération importante à basse température (< 100 K), nous avons étudié les propriétés magnétiques et magnétocaloriques de la solution solide $\text{Gd}_3\text{Ho}_3(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_{23}$, présentant une substitution sur le sous-réseau de terre rare et sur celui du métal de transition.

Tableau 6.11 : Paramètres de maille à température ambiante et masse volumique (M_{vol}) des composés $\text{Gd}_3\text{Ho}_3(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_{23}$ ($0,1 \leq x \leq 0,15$).

Composé	a (Å)	V (Å ³)	M_{vol} (g.cm ⁻³)
$\text{Gd}_3\text{Ho}_3\text{Mn}_{23}$	12,444(1)	1927,0(3)	7,69
$\text{Gd}_3\text{Ho}_3(\text{Mn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1})_{23}$	12,381(1)	1898,1(3)	7,81
$\text{Gd}_3\text{Ho}_3(\text{Mn}_{0,875}\text{Fe}_{0,125})_{23}$	12,363(1)	1889,8(3)	7,85
$\text{Gd}_3\text{Ho}_3(\text{Mn}_{0,85}\text{Fe}_{0,15})_{23}$	12,353(1)	1885,2(3)	7,87

6.6.1. Propriétés structurales

Les échantillons $\text{Gd}_3\text{Ho}_3(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_{23}$ ($x \leq 0,15$) cristallisent dans la structure-type $\text{Th}_6\text{Mn}_{23}$. Aucune impureté n'est détectée dans ces échantillons. La substitution du manganèse par le fer conduit à une diminution linéaire du paramètre de maille a et à une augmentation de la masse volumique (tableau 6.11) en accord avec le rayon atomique plus petit et la masse molaire plus importante du fer.

6.6.2. Propriétés magnétiques

Ces composés présentent un comportement ferrimagnétique simple avec cependant, une petite augmentation de l'aimantation en dessous de 50 K qui est d'autant plus marquée que la teneur en fer augmente (figure 6.29). La substitution des atomes de manganèse par des atomes de fer entraîne une diminution linéaire de T_C de 467 K pour le composé $\text{Gd}_3\text{Ho}_3\text{Mn}_{23}$ jusqu'à 239 K pour le composé $\text{Gd}_3\text{Ho}_3(\text{Mn}_{0,85}\text{Fe}_{0,15})_{23}$ (tableau 6.12).

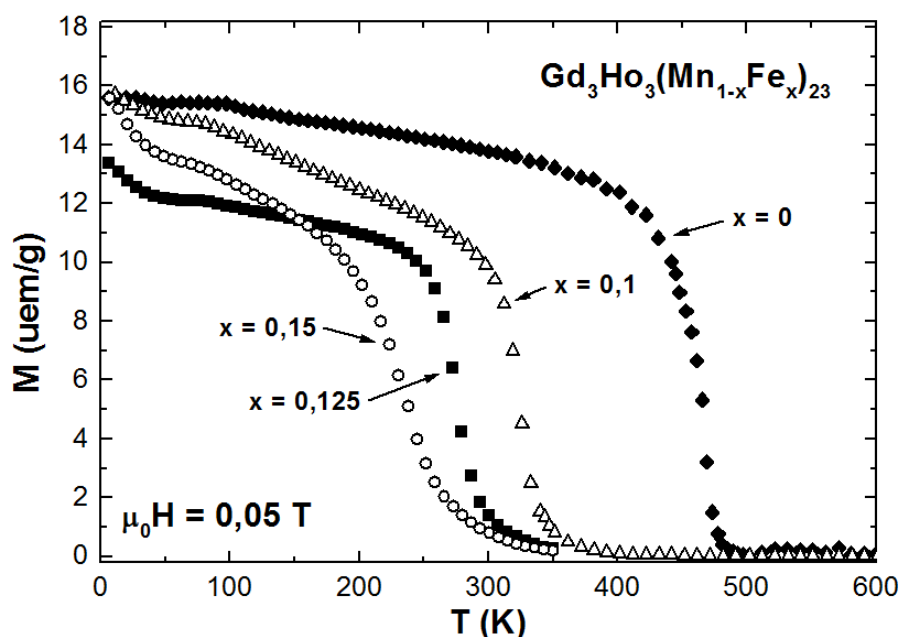


Figure 6.29 : Variation thermique de l'aimantation des composés $\text{Gd}_3\text{Ho}_3(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_{23}$ ($x \leq 0,15$) pour un champ magnétique appliqué de 0,05 T.

Tableau 6.12 : Température de Curie, aimantation maximale à 5 K pour un champ magnétique appliqué de 9 T, maximum de la variation de l'entropie magnétique et capacité de réfrigération entre 10 et 350 K pour une variation du champ appliqué de 5 T des composés $\text{Gd}_3\text{Ho}_3(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_{23}$ ($x \leq 0,15$).

Composé	$T_C \pm 5$ (K)	$M_{\max}$ ($\mu_B/\text{u.f.}$)	$-\Delta S_M^{\max}$ ($\text{mJ} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$)	$q_{10-350 \text{ K}}$ ($\text{mJ} \cdot \text{cm}^{-3}$)
$\text{Gd}_3\text{Ho}_3\text{Mn}_{23}$	467	59,7	20,9	3416
$\text{Gd}_3\text{Ho}_3(\text{Mn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1})_{23}$	324	53,0	26,8	3925
$\text{Gd}_3\text{Ho}_3(\text{Mn}_{0,875}\text{Fe}_{0,125})_{23}$	277	51,3	26,9	3932
$\text{Gd}_3\text{Ho}_3(\text{Mn}_{0,85}\text{Fe}_{0,15})_{23}$	239	50,0	28,7	3902

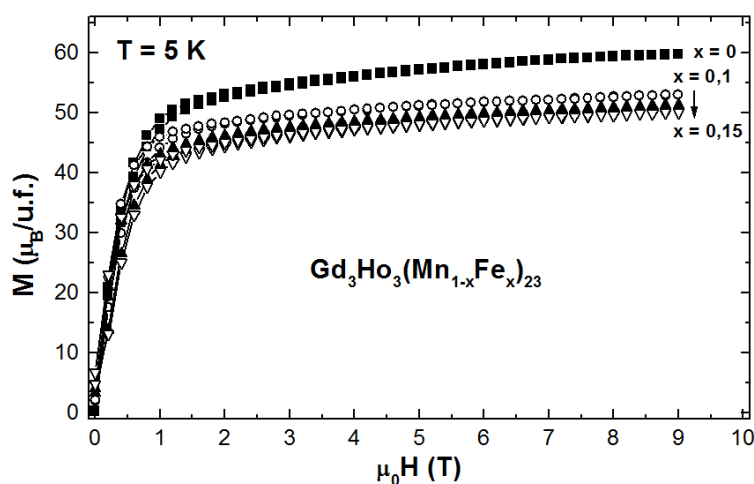


Figure 6.30 : Aimantation isotherme à 5 K des composés $\text{Gd}_3\text{Ho}_3(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_{23}$ ($x \leq 0,15$) en champ magnétique appliqué croissant et décroissant ($\mu_0 H_{\max} = 9 \text{ T}$).

Les courbes d'aimantation à 5 K des composés $\text{Gd}_3\text{Ho}_3(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_{23}$ ($x \leq 0,15$) (figure 6.30) sont caractérisées par une hystérèse magnétique à bas champ (< 2 T) conduisant à une faible aimantation rémanente qui est d'autant plus importante que la teneur en fer augmente. La saturation n'est pas atteinte malgré un champ magnétique appliqué de 9 T et aucune transition de type métamagnétique n'est détectée. L'aimantation maximale à 5 K diminue faiblement lorsque la teneur en fer augmente (tableau 6.12).

6.6.3. Propriétés magnétocaloriques

L'évolution du comportement magnétocalorique de ces composés, avec la teneur en fer (figure 6.31), est similaire à celle des composés $\text{Gd}_6(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_{23}$ ($x \leq 0,2$). La diminution de T_C concentre l'effet magnétocalorique vers les basses températures et influence, de manière indirecte, le comportement à basse température ($T < 100$ K). En effet, on remarque que la valeur de $-\Delta S_M^{\max}$ augmente avec la teneur en fer (tableau 6.12) alors que le pic correspondant à la mise en ordre du sous-réseau de métal de transition ne semble pas se superposer à celui correspondant à la mise en ordre du sous-réseau de terre rare. Cette augmentation de l'effet magnétocalorique à basse température indique des modifications non négligeables des interactions d'échanges R-T induisant probablement une modification de l'arrangement magnétique du sous-réseau de terre rare.

La capacité de réfrigération $q_{10-350\text{K}}$ augmente de manière importante lorsque l'on passe de $x = 0$ ($3,4 \text{ J.cm}^{-3}$) à $x = 0,1$ ($3,9 \text{ J.cm}^{-3}$), puis reste relativement constante pour des teneurs x_{Fe} comprises entre 0,1 et 0,15 (tableau 6.12).

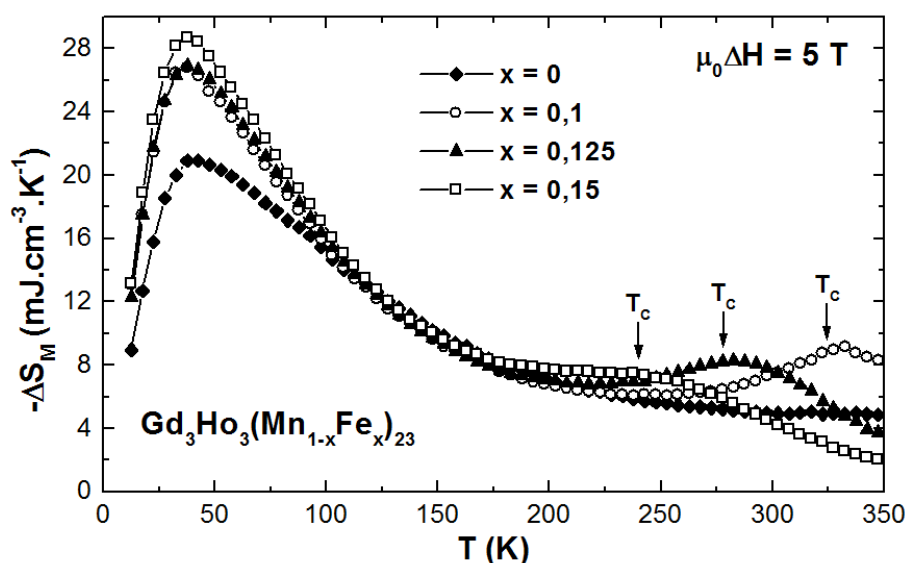


Figure 6.31 : Variation de l'entropie magnétique ($-\Delta S_M$) des composés $\text{Gd}_3\text{Ho}_3(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_{23}$ ($x \leq 0,15$) pour une variation de champ magnétique appliqué de 5 T ($\mu_0\Delta H = 5 \text{ T}$).

6.7. Conclusions et perspectives

Le composé ferrimagnétique $\text{Gd}_6\text{Mn}_{23}$ cristallise dans la structure-type $\text{Th}_6\text{Mn}_{23}$ et présente un effet magnétocalorique anormal caractérisé par une intensité modérée mais s'étendant sur un très large intervalle de température. Ce composé possède deux réservoirs de variation d'entropie magnétique : l'un aux alentours de T_C dû à la mise en ordre magnétique du sous-réseau de manganèse et l'autre aux alentours de 100 K associé à la mise en ordre du sous-réseau de gadolinium.

Les différentes substitutions réalisées sur le sous-réseau de gadolinium permettent de moduler l'amplitude et l'intensité de l'effet magnétocalorique à basse température, tandis que celles réalisées sur le sous-réseau de manganèse permettent principalement de concentrer l'effet magnétocalorique vers les plus basses températures du fait de la diminution de T_C . Des comportements particuliers ont également été mis en évidence pour les composés $\text{Gd}_6(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_{23}$ les plus riches en fer, comme l'absence d'un large pic de variation d'entropie magnétique à basse température pour $x = 0,7$ et $x = 0,75$ semblant indiquer l'absence de mise en ordre magnétique du sous-réseau de gadolinium ou l'effet magnétocalorique inverse de faible intensité pour le composé $\text{Gd}_6\text{Fe}_{23}$. Le composé $\text{Gd}_6(\text{Mn}_{0,6}\text{Co}_{0,4})_{23}$ présente également un comportement magnétocalorique particulier avec l'absence de pic correspondant à la mise en ordre du sous-réseau de métal de transition. Il serait à présent intéressant, d'un point de vue fondamental, d'étudier les propriétés magnétiques et magnétocaloriques d'autres composés riches en fer ou en cobalt, et notamment des composés R_6Fe_{23} .

Une des limitations aux interprétations des résultats magnétiques obtenus avec les composés $\text{Gd}_6(\text{Mn}_{1-x}\text{T}_x)_{23}$ ($T = \text{Fe}, \text{Co}$) a été la connaissance de la structure magnétique et la distribution exacte des éléments Mn et T sur les quatre sites cristallographiques du métal de transition. En effet, la présence de gadolinium dans les composés ne permet pas d'envisager une étude par diffraction des neutrons. Cependant, la distribution des éléments Mn et T pourrait être déterminée par diffraction anormale.

L'étude des composés R_6Mn_{23} a mis en évidence une évolution du comportement magnétocalorique avec la nature de l'élément R. Cet effet magnétocalorique est normal avec une amplitude modérée ($< 50 \text{ mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$ pour $\mu_0\Delta H = 5 \text{ T}$) pour les terres rares lourdes, tandis qu'il est inverse et de faible amplitude pour les terres rares légères. Les mesures de

l'effet magnétocalorique ont également permis d'obtenir des informations (difficilement accessibles sur les courbes thermomagnétiques) concernant la mise en ordre et le comportement du sous-réseau R. La caractérisation de ces composés par diffraction des neutrons va prochainement être réalisées afin de résoudre leur structure magnétique et ainsi de mieux comprendre leur comportement magnétocalorique.

Le comportement magnétocalorique original de ces composés ne permet pas de les envisager pour des applications dans la réfrigération magnétique domestique à température ambiante. Ils pourraient cependant s'avérer intéressants comme régénérateurs passifs ou comme matériaux actifs pour des applications comme la liquéfaction de gaz à condition d'utiliser des sources de champs magnétiques intenses comme ceux générés par des bobines supraconductrices [17].

Dans l'objectif d'obtenir un effet magnétocalorique important à basse température, il serait également intéressant d'étudier les systèmes $R_6(Mn_{1-x}T_x)_{23}$ (avec $T = Fe, Co, Ni$) pour lesquels $R = Tb-Er$. En effet, les composés R_6Mn_{23} ($R = Tb-Er$) présentent une variation de l'entropie magnétique maximale et une capacité de réfrigération supérieures à celles du composé Gd_6Mn_{23} et concentrées à plus basse température.

Enfin, l'étude de l'insertion d'hydrogène dans les composés $Gd_6(Mn_{1-x}Fe_x)_{23}$, en collaboration avec V. Paul-Boncour de l'Université de Paris-Est Créteil (ICMPE, Thiais), dans le cadre du projet de recherche COREMAG financé par le Programme Interdisciplinaire Energie du CNRS, montre de profondes modifications des propriétés structurales et magnétiques [40-42], ce qui pourraient permettre de mettre en évidence des comportements magnétocaloriques tout à fait particuliers, comme c'est le cas avec le composé $Gd_6(Mn_{0,9}Fe_{0,1})_{23}H_{22}$ (figure 6.32).

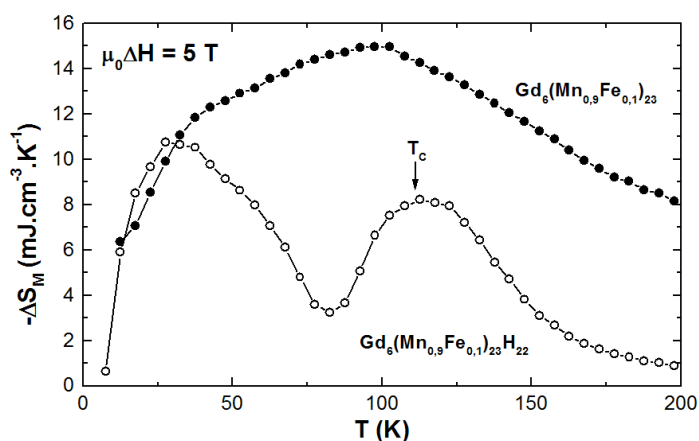


Figure 6.32 : Variation de l'entropie magnétique ($-\Delta S_M$) des composés $Gd_6(Mn_{0,9}Fe_{0,1})_{23}$ et $Gd_6(Mn_{0,9}Fe_{0,1})_{23}H_{22}$ pour une variation de champ magnétique appliqué de 5 T.

6.8. Références

- [1] M.H. Phan, S.C. Yu, J. Magn. Magn. Mater. 308 (2007) 325.
- [2] K.A. Gschneidner Jr., V.K. Pecharsky, A.O. Tsokol, Rep. Progr. Phys. 68 (2005) 1479.
- [3] F.E. Wang, J.V. Gilfrich, D.W. Ernst, W.M. Hubbard, Acta Cryst. 17 (1964) 931.
- [4] J.V. Florio, R.E. Rundle, A.I. Snow, Acta Cryst. 5 (1952) 449.
- [5] E. Teatum, K. Gschneidner, J. Waber, *The Crystal Chemistry and Physics of Metal and Alloys*, W.B. Pearson (Ed.), Wiley, New York, 1972.
- [6] A. Delapalme, J. Déportes, R. Lemaire, K. Hardman, W.J. James, J. Appl. Phys. 50 (1979) 1987.
- [7] K. Hardman, W.J. James, J. Déportes, R. Lemaire, R. Perrier de la Bâthie, J. Phys. Colloq. 40 (1979) C5-204.
- [8] B. Ouladdiaf, J. Déportes, J. Rodriguez-Carvajal, Physica B 213 & 214 (1995) 330.
- [9] I.S. Dubenko, S.A. Granovskiy, E. Gratz, R.Z. Levitin, A. Lindbaum, A.S. Markosyan, J. Magn. Magn. Mater. 157-158 (1996) 629.
- [10] E. Gratz, D. Gurjazkas, H. Müller, A. Kottar, I.S. Dubenko, S.A. Granovsky, A.S. Markosyan, Physica B 237-238 (1997) 474.
- [11] I.S. Dubenko, I.Y. Gaidukova, S.A. Granovsky, E. Gratz, D. Gurjazkas, A.S. Markosyan, H. Müller, Solid State Commun. 103 (1997) 495.
- [12] M. Ohta, A. Fujita, K. Fukamichi, E. Matsubara, H. Takahashi, J. Phys. : Condens. Matter 14 (2002) 5785.
- [13] P.G. de Gennes, J. Phys. Radium 23 (1962) 510.
- [14] I.A. Campbell, J. Phys. F: Metal Phys. 2 (1972) L47.
- [15] M.S.S. Brooks, T. Gasche, S. Auluck, L. Nordström, L. Severin, J. Trygg, B. Johansson, J. Appl. Phys. 70 (1991) 5972.
- [16] P. Tils, M. Loewenhaupt, K.H.J. Buschow, R.S. Eccleston, J. Alloys Compd. 279 (1998) 123.
- [17] A.M. Tishin, Y.I. Spichkin, *The Magnetocaloric Effect and its Applications*, Bristol and Philadelphia: Institute of Physics Publishing, 2003.
- [18] E. Belorizky, J.P. Gavigan, D. Givord, H.S. Li, Europhys. Lett. 5 (1988) 349.
- [19] H.R. Kirchmayr, J. Appl. Phys. 39 (1968) 1088.
- [20] H.R. Kirchmayr, W. Steiner, J. Phys. Colloq. 32 (1971) C1-665.
- [21] W.E. Wallace, *Rare Earth Intermetallics* (Academic Press) 1973.

- [22] C.A. Bechman, K.S.V.L. Narasimhan, W.E. Wallace, R.S. Craig, R.A. Butera, J. Phys. Chem. Solids 37 (1976) 245.
- [23] W. Zarek, M. Pardavi-Horvath, Z. Obuszko, J. Magn. Magn. Mater. 21 (1980) 47.
- [24] K. Hardman, J.J. Rhyne, W.J. James, J. Appl. Phys. 52 (1981) 2049.
- [25] J.J. Bara, A.T. Pedziwiatr, W. Zarek, M. Pardavi-Horvath, Z. Kucharski, J. Suwalski, J. Magn. Magn. Mater. 27 (1982) 32.
- [26] K. Hardman-Rhyne, J.J. Rhyne, J. Less-Common Metals 94 (1983) 23.
- [27] H. Nagai, N. Oyama, Y. Ikami, H. Yoshie, A. Tsujimura, J. Phys. Soc. Japan 55 (1986) 177.
- [28] S.H. Kilcoyne, M.T.F. Telling, J. Magn. Magn. Mater. 140-144 (1995) 871.
- [29] H. Nagai, T. Yokoyama, S. Katsuyama, Y. Amako, H. Yoshie, K. Adachi, J. Magn. Magn. Mater. 177-181 (1998) 1131.
- [30] M. Ohta, A. Fujita, K. Fukamichi, M. Yamada, T. Goto, E. Matsubara, H. Takahashi, J. Phys.: Condens. Matter 15 (2003) 5551.
- [31] W.J. James, K. Hardman, W. Yelon, B. Kebe, J. Phys. Colloq. 40 (1979) C5-206.
- [32] L. Jingqi, Q. Jiqin, D. Ren, Z. Yinghong, H. Jinli, J. Alloys Compd. 414 (2006) 97.
- [33] P.I. Kripyakevich, D.P. Frankevich, Y.V. Voroshilov, Sov. Powder Metall. Met. Ceram. 4 (1965) 915.
- [34] J.F. Herbst, J.J. Croat, J. Appl. Phys. 55 (1984) 3023.
- [35] H.R. Kirchmayr, Monatshefte für Chemie, 97 (1966) 1587.
- [36] Z. Yinghong, D. Ronghui, L. Jingqi, O. Xiaobin, D. Haixia, J. Alloys Compd. 346 (2002) 181.
- [37] J.F. Herbst, J.J. Croat, B. van Laar, W.B. Yelon, J. Appl. Phys. 56 (1984) 1224.
- [38] H.R. Kirchmayr, Z. Angew. Phys. 27 (1969) 19.
- [39] K.A. Gschneidner Jr., V.K. Pecharsky, Annu. Rev. Mater. Sci. 30 (2000) 387.
- [40] K.H.J. Buschow, R.C. Sherwood, J. Appl. Phys. 48 (1977) 4643.
- [41] F. Pourarian, Physica B 321 (2002) 18.
- [42] V. Paul-Boncour, communication privée.

Conclusion générale

L'étude des composés RMgSn et RMgPb, nous a permis de mettre en évidence de nouveaux comportements contribuant à une meilleure compréhension de la stabilité structurale du type CeScSi et des interactions magnétiques mises en jeu. Dans ces deux séries, la structure CeScSi est stable pour toutes les terres rares trivalentes, à l'exception des composés CeMgSn et PrMgSn qui cristallisent dans la structure-type TiNiSi. La stabilité du type CeScSi est due à des liaisons fortes entre les atomes R-X et T-X et à une bonne adaptation de la structure à la taille de la terre rare dans les trois directions de l'espace. On remarque également que ce type structural se rencontre d'autant plus souvent que le nombre d'électrons de valence du métal de transition est faible et que son rayon métallique est grand, indiquant un rôle non négligeable de l'élément T. La transition structurale du type CeScSi vers le type TiNiSi, observée pour la première fois pour le composé PrMgSn, ne peut pas se décrire par une modification structurale simple et semble se produire lorsque la taille de la terre rare devient trop importante par rapport à celle de l'élément p. Cette transition induit une diminution du volume de maille entraînant une réduction des largeurs de bandes des états électroniques et une diminution de l'énergie totale du système.

L'étude des propriétés magnétiques de ces composés nous a permis de mettre en évidence les deux premières séries de composés isotypes de CeScSi antiferromagnétiques. Ces composés sont le siège d'une compétition entre des couplages ferromagnétiques et antiferromagnétiques dans les blocs "W", conduisant à des structures magnétiques complexes. Les composés TbMgX (X = Sn, Pb) présentent une structure magnétique modulée sinusoïdalement en amplitude jusqu'à 0 K, tandis que l'apparition des premières harmoniques entières impaires pour les composés RMgX (R = Dy, Ho, Er, Tm ; X = Sn, Pb) indiquent que l'arrangement n'est plus strictement sinusoïdal mais tend à devenir créneau à très basse température. Les structures magnétiques des composés CeMgPb et TmMgPb sont caractérisées par deux vecteurs de propagation induisant des arrangements encore plus complexes. Parmi ces composés, les seuls à présenter une structure antiferromagnétique commensurable sont les composés PrMgX et NdMgX (X = Sn, Pb). Cependant, les résultats de spectrométrie Mössbauer indiquent, pour les composés à l'étain, l'existence d'une modulation en amplitude non observée par diffraction des neutrons. L'orientation des

moments magnétiques de la terre rare dans ces composés est inversée par rapport à celle des autres composés isotypes de CeScSi, indiquant une modification du potentiel électrostatique créé par l'environnement et notamment par les atomes de magnésium.

Les composés ternaires RTiGe cristallisent dans la structure CeFeSi et sont caractérisés par un comportement antiferromagnétique. L'insertion de bore dans ces composés a permis de stabiliser huit nouveaux composés pseudo-ternaires RTiGeB_x (R = Y, Gd-Tm, Lu et $x < 0,5$). Cette insertion induit une transition structurale du type CeFeSi vers le type CeScSi et conduit à un comportement ferromagnétique. La teneur sous-stœchiométrique en bore provoque des comportements magnétiques complexes à basse température qui sont principalement dus à une forte anisotropie magnétocristalline. Une coexistence de la mise en ordre ferromagnétique et d'un comportement local de type verre de spin, localisé au niveau des atomes de bore, n'est cependant pas exclue. Un type de comportement similaire avait déjà été mis en évidence par V. Klosek (Thèse de V. Klosek, Nancy, 2002) pour les composés RTiGeC_x.

L'étude par diffraction des neutrons de ThCr₂Si₂ a permis de montrer pour la première fois la mise en ordre magnétique du sous-réseau de chrome dans ce composé ($T_N \gg 300$ K). Les moments magnétiques forment des plans (001) antiferromagnétiques (type *AFl*) qui se couplent antiferromagnétiquement le long de l'axe *c*. L'orientation des moments magnétiques n'a cependant pas pu être déterminée sans ambiguïté, mais les calculs de structure électronique indiquent une plus grande stabilité du composé en considérant les moments alignés le long de l'axe *c*. Le composé UCr₂Si₂ cristallise dans la structure ThCr₂Si₂ à haute température et présente une transition structurale aux alentours de 210 K. La forme basse température correspond à une légère déformation de la maille ThCr₂Si₂ et peut être indexée à partir d'une maille triclinique *P-1*. Nous avons cependant montré que la structure basse température s'indexe parfaitement en considérant une maille monoclinique de groupe d'espace *C2/m* ($a = 5,553(1)$ Å, $b = 5,484(1)$ Å, $c = 5,852(1)$ Å, $\beta = 116,28(1)^\circ$), permettant de réduire le nombre d'atomes par maille et de coordonnées affinales. Contrairement aux composés RCr₂Si₂ (R = lanthanide, Th), le composé UCr₂Si₂ ne présente aucune mise en ordre magnétique du sous-réseau de chrome, alors que le sous-réseau d'uranium s'ordonne antiferromagnétiquement en dessous de 30 K. Les moments magnétiques des atomes d'uranium forment des plans (001) antiferromagnétiques (type *AFl*) et sont orientés perpendiculairement au plan (a,b). Le nouveau composé UCr₂Si₂C cristallise dans la structure

CeCr₂Si₂C et présente une mise en ordre magnétique du sous-réseau de chrome à haute température ($T \gg 300$ K), tandis que le sous-réseau d'uranium ne s'ordonne pas jusqu'à 2 K. Les moments magnétiques des atomes de chrome forment des plans (001) antiferromagnétiques de type *AFl* qui se couplent ferromagnétiquement suivant l'axe *c*, indiquant une mise en ordre antiferromagnétique pour ce composé. Ce comportement magnétique est singulier étant donné que les autres composés RCr₂Si₂C ne présentent pas de mise en ordre du sous-réseau de chrome, tandis que le sous-réseau de terre rare s'ordonne ferromagnétiquement en dessous de 30 K.

Les nouveaux composés RCr₃Si₂C (R = Y, Gd-Tm, Lu, U) ont été mis en évidence pour la première fois, durant cette thèse, en impureté dans les échantillons RCr₂Si₂C. Les résultats de diffraction des rayons X sur monocristal indiquent que ces composés cristallisent dans le groupe d'espace *P6/mmm* avec les paramètres de maille $a \sim 9$ Å et $c \sim 4$ Å. Les atomes R occupent totalement le site $2d$ ($\frac{1}{3}$; $\frac{2}{3}$; $\frac{1}{2}$) et partiellement les sites $1a$ (0 ; 0 ; 0) et $2e$ (0 ; 0 ; $\sim 0,30$), les atomes de chrome occupent totalement les sites $6k$ ($\sim 0,28$; 0 ; $\frac{1}{2}$) et $3f$ ($\frac{1}{2}$; 0 ; 0), les atomes de silicium le site $6l$ ($\sim 0,19$; $\sim 0,38$; 0) et les atomes de carbone le site $3g$ ($\frac{1}{2}$; 0 ; $\frac{1}{2}$). La localisation et le taux d'occupation du carbone ont été vérifiés par diffraction des neutrons. La délocalisation partielle des atomes de terre rare du site $1a$ vers le site $2e$ peut être expliquée cristallographiquement par la présence de ces atomes dans des tunnels, formés par l'empilement suivant l'axe *c* de plans hexagonaux de silicium et de chrome (site $6k$), dans lesquels il n'existe aucune contrainte stérique dans la direction [001]. Les calculs de distances interatomiques indiquent que la stabilité de ces composés dépend principalement de liaisons fortes Cr-C et Cr-Si. Cette structure cristallographique est très proche de la structure-type YCo₃Ga₂. Cependant, des calculs de structure électronique ont permis de montrer que la stabilité de ces composés repose essentiellement sur l'occupation du site $3g$ par les atomes de carbone et du site $6k$ par les atomes de chrome, tandis que ce site est occupé par les atomes de gallium dans la structure YCo₃Ga₂. Ces résultats nous permettent de conclure à la mise en évidence d'une nouvelle structure-type, à savoir la structure YCr₃Si₂C.

Le composé ferrimagnétique Gd₆Mn₂₃ présente un effet magnétocalorique anormal caractérisé par une intensité modérée mais s'étendant sur un très large intervalle de température. Ce comportement magnétocalorique particulier est dû à la mise en ordre magnétique du sous-réseau de manganèse à haute température et du sous-réseau de gadolinium aux alentours de 100 K. Des substitutions réalisées sur le sous-réseau de

gadolinium permettent de moduler l'amplitude et l'intensité de l'effet magnétocalorique à basse température, tandis que celles réalisées sur le sous-réseau de manganèse permettent principalement de concentrer l'effet magnétocalorique vers les plus basses températures du fait de la diminution de la T_C . Des comportements plus spécifiques ont également été mis en évidence avec les composés $Gd_6(Mn_{1-x}Fe_x)_{23}$ les plus riches en fer, comme l'absence d'un large pic de variation d'entropie magnétique à basse température pour $x = 0,7$ et $x = 0,75$ semblant indiquer l'absence de mise en ordre magnétique du sous-réseau de gadolinium ou l'effet magnétocalorique inverse de faible intensité pour le composé Gd_6Fe_{23} . Le composé $Gd_6(Mn_{0,6}Co_{0,4})_{23}$ présente également un comportement magnétocalorique particulier avec l'absence de pic correspondant à la mise en ordre du sous-réseau de métal de transition.

L'étude des composés R_6Mn_{23} a permis de mettre en évidence une évolution du comportement magnétocalorique avec la nature de l'élément R. Cet effet magnétocalorique est "normal" avec une amplitude modérée ($< 50 \text{ mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$ pour $\mu_0\Delta H = 5 \text{ T}$) pour les terres rares lourdes, tandis qu'il est inverse et de faible amplitude pour les terres rares légères. Les mesures de l'effet magnétocalorique ont également permis d'estimer les températures de mise en ordre magnétique du sous-réseau R et de mieux comprendre les interactions mises en jeu dans ces composés. Le comportement magnétocalorique original de ces composés ne permet pas de les envisager pour des applications dans la réfrigération magnétique domestique à température ambiante. Ils pourraient cependant s'avérer intéressants comme régénérateurs passifs ou comme matériaux actifs pour des applications comme la liquéfaction de gaz à condition d'être soumis à des sources de champs magnétiques intenses comme ceux générés par des bobines supraconductrices.

Annexe A :

Approche thermodynamique de l'effet magnétocalorique

L'entropie d'un matériau magnétique à pression constante dépend du champ magnétique H et de la température T . Elle peut s'écrire comme la somme des contributions magnétique (ΔS_M), de réseau (ΔS_R) et électronique (ΔS_E) [1] :

$$S(T, H) = S_M(T, H)_P + S_R(T)_P + S_E(T)_P$$

Lorsque l'on effectue une variation du champ magnétique de H_0 à H_1 ($H_1 > H_0$) de manière adiabatique et réversible, le système subit une élévation de la température et une diminution de l'entropie magnétique (ΔS_M). Cette élévation de température (ΔT_{ad}) peut être évaluée comme la différence isentropique des courbes $S(T)$ à H_0 et H_1 représentées sur la figure A.1. La différence entre les courbes entropiques à H_0 et H_1 à une température donnée correspond à la variation de l'entropie magnétique ΔS_M .

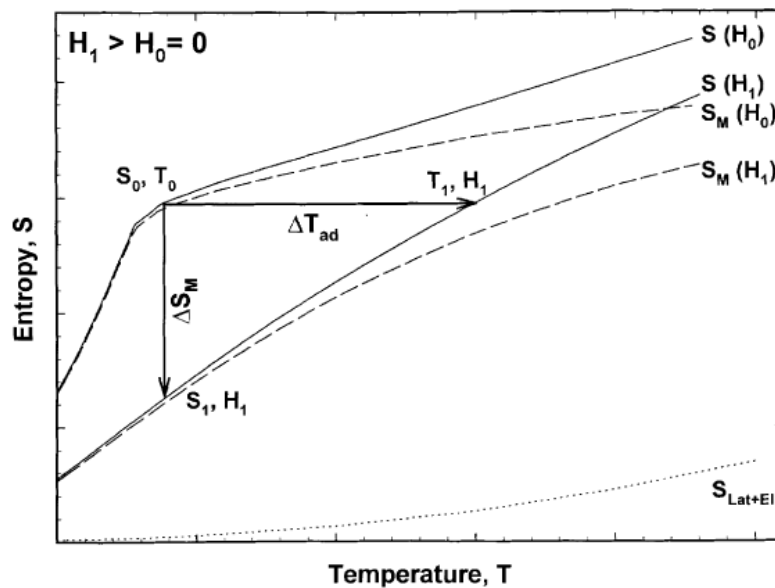


Figure A.1 : Exemple de courbes d'entropie en fonction de la température [2].

La variation de la température adiabatique ΔT_{ad} et la variation d'entropie magnétique ΔS_M représentent ainsi les deux grandeurs physiques permettant de quantifier l'effet magnétocalorique. Ces grandeurs peuvent être déterminées expérimentalement par mesures d'aimantation et/ou par mesures de chaleur spécifique à partir des relations thermodynamiques décrites ci-dessous.

L'énergie d'un système magnétique, lorsque la température T et la pression P sont imposées, est représentée par l'enthalpie libre G , qui est fonction de l'entropie S , du volume V et du champ magnétique H :

$$G = U - TS + PV - MH$$

dont la différentielle totale s'écrit :

$$dG = VdP - SdT - MdH$$

A partir de cette expression, on en déduit les équations suivantes :

$$S_{(T,H,P)} = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,H}$$

$$M_{(T,H,P)} = - \left(\frac{\partial G}{\partial H} \right)_{P,T}$$

$$V_{(T,H,P)} = - \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,H}$$

Si l'aimantation M est choisie à la place du champ magnétique H comme variable externe, cette équation s'écrit alors :

$$H_{(T,M,P)} = - \left(\frac{\partial G}{\partial M} \right)_{P,T}$$

On obtient alors l'une des relations de Maxwell [1] qui relie la variation d'entropie magnétique ΔS_M à l'aimantation M , au champ magnétique H et à la température T :

$$\left(\frac{\partial S(T,H)}{\partial H} \right)_T = \left(\frac{\partial M(T,H)}{\partial T} \right)_H$$

Pour une transformation adiabatique, cette relation devient par intégration entre deux valeurs de champs (H_1 et H_2) :

$$\Delta S_M(T, \Delta H) = \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial M(T,H)}{\partial T} \right)_H dH$$

L'équation précédente montre que la variation de l'entropie magnétique est proportionnelle à la dérivée de l'aimantation par rapport à la température à champ constant et à la variation du champ magnétique. Si le champ magnétique varie entre 0 et H , l'équation précédente s'écrit :

$$\Delta S_M(T, \Delta H) = \int_0^H \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH$$

La variation d'entropie magnétique peut ainsi être déterminée expérimentalement après intégration des isothermes d'aimantation.

La chaleur spécifique d'un matériau est définie comme la quantité d'énergie à apporter par échange thermique pour élever sa température d'un degré. A pression constante on peut écrire :

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p$$

D'après le second principe de la thermodynamique, pour toute transformation réversible :

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

On peut donc écrire :

$$S = \int \frac{C_p}{T} dT + S_0$$

Après avoir effectué des mesures de chaleur spécifique sous deux champs H_0 et H_1 (avec $H_1 > H_0$) et à l'aide des courbes d'entropie en fonction de la température on détermine ΔS_M à l'aide de la formule suivante [3] :

$$\Delta S_M = \int_0^T \left(\frac{C_p(T, H_1) - C_p(T, H_0)}{T} \right) dT$$

Ou encore :

$$\Delta S(\Delta H, T) = S(H_1, T) - S(H_0, T)$$

ΔT_{ad} , quant à lui, est obtenu à l'aide de la relation suivante :

$$\Delta T_{ad}(\Delta H, T) = T(H_1, S) - T(H_0, S)$$

Références

- [1] A.M. Tishin, Y.I. Spichkin, *The Magnetocaloric Effect and its Applications*, Institute of Physics Publishing, 2003.
- [2] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner Jr., J. Magn. Magn. Mater. 200 (1999) 44.
- [3] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner Jr., J. Appl. Phys. 86 (1999) 565.

Annexe B

Calculs de structures électroniques

Les structures électroniques de l'état fondamental ($T = 0$ K) des différents composés ont été calculées à l'aide de la méthode KKR (Korringa-Kohn-Rostoker) [1,2].

Cette méthode utilise les fonctions de Green pour résoudre l'équation de Schrödinger. Les calculs de structures électroniques ont été réalisés avec une forme approximative du potentiel : le potentiel de type "muffin tin". Dans cette approximation, on considère que le potentiel est de symétrie sphérique à l'intérieur de sphères centrées sur chaque atome. Le rayon de ces sphères est choisi de manière à ce que l'espace qu'elles occupent dans la cellule de Wigner-Seitz soit le plus important possible, sans toutefois qu'il y ait recouvrement entre les différentes sphères. Dans l'espace interstitiel, le potentiel est constant.

La méthode KKR, qui a été utilisée lors ce travail, est non relativiste (ou semi relativiste pour le traitement des états de cœur d'éléments lourds, comme le plomb), avec l'approximation "muffin tin" du potentiel. Les codes ont été écrits par Stanislaw Kaprzyk, professeur à l'Académie des Mines et Métallurgie de Cracovie en Pologne et ont été complétés au fil des années [3,4]. Les calculs de structures électroniques présentés dans ce travail ont été réalisés en collaboration avec Janusz Tobola lors de ses séjours au laboratoire en tant que professeur invité. Ces calculs permettent de comparer la stabilité d'une structure-type vis-à-vis d'une autre pour un même composé, par l'intermédiaire de la densité d'états électroniques (*Density of States* (DOS) ou $n(E)$) au niveau de Fermi, du recouvrement des niveaux énergétiques des électrons des différents éléments et du calcul de l'énergie totale du système (E_{tot}). Pour obtenir les structures électroniques de l'état fondamental, il faut connaître les paramètres de maille de la structure considérée et les positions atomiques des atomes au zéro absolu. Les calculs de structures électroniques peuvent également être utilisés pour minimiser ces paramètres. Cependant le temps de calcul est très long et n'est pas nécessaire si les données expérimentales sont connues. Dans le cas des composés réels, ces paramètres ont donc été évalués à différentes températures et extrapolés à la température de 0 K, tandis que dans le cas des composés hypothétiques, ils ont été estimés à partir de données d'autres composés connus.

Les courbes de densités d'états électroniques présentées correspondent à :

- la densité d'états totale par cellule de Wigner-Seitz et la densité d'états totale à l'intérieur des sphères "muffin tin",
- les densités d'états projetées sur chaque site de la structure cristalline et leur décomposition en fonction des orbitales atomiques (s , p , d , f).

Il est important de noter que sur les courbes DOS, le zéro des énergies est toujours pris au niveau de Fermi.

Références

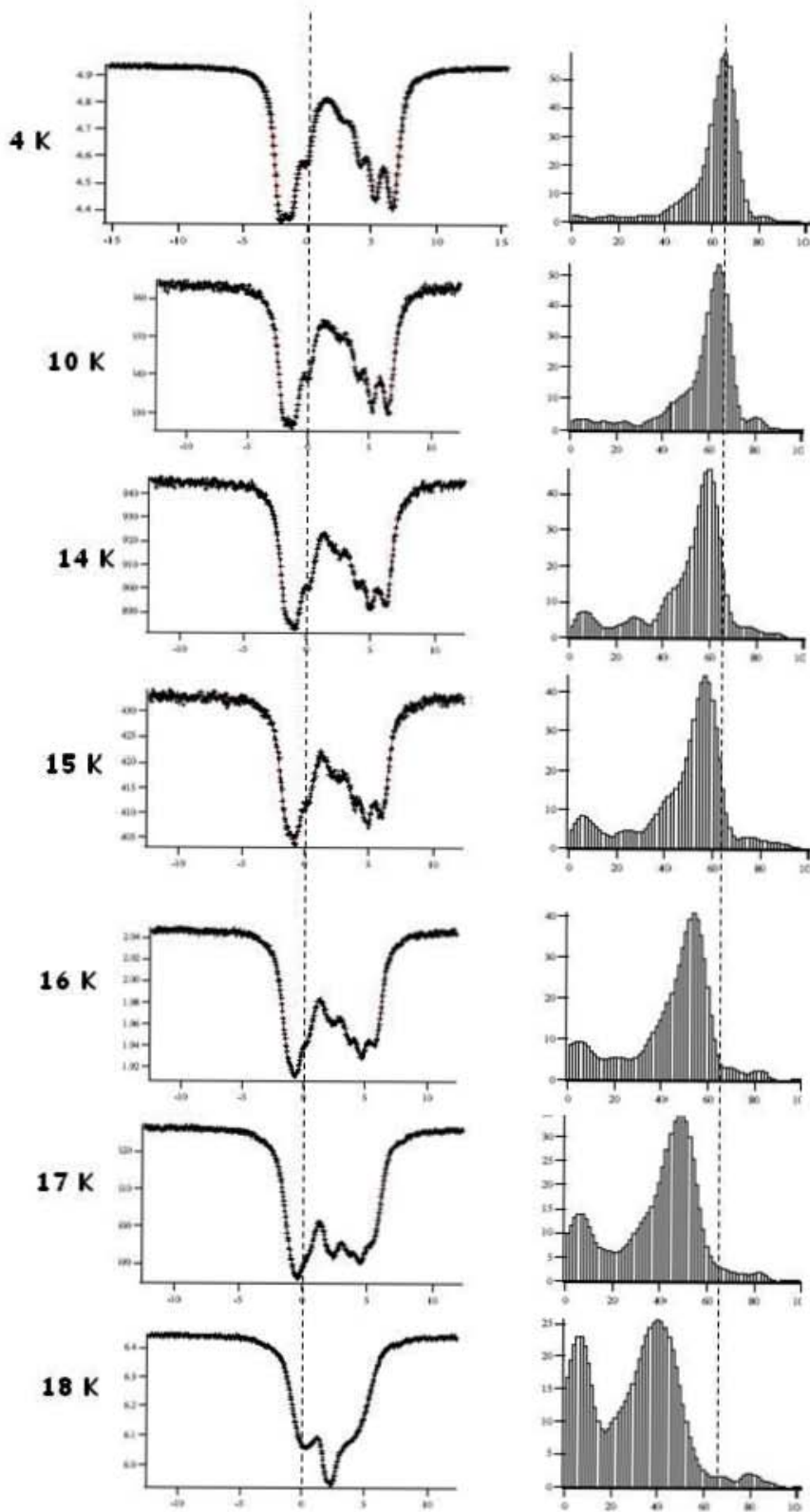
- [1] J. Koringa, Physica 13 (1947) 392.
- [2] W. Kohn, N. Rostoker, Phys. Rev. 116 (1954) 1111.
- [3] A. Bansil, S. Kaprzyk, P.E. Mijnarends, J. Tobola, Phys. Rev. B 60 (1999) 13396.
- [4] T. Stopa, S. Kaprzyk, J. Tobola, J. Phys.: Condens. Matter 16 (2004) 4921.

Annexe C

**Ajustement des spectres Mössbauer des composés
RMgSn (R = Ce-Nd, Sm, Gd-Tm) par une méthode
classique de calcul des distributions de champ magnétique
hyperfine $P(H)$**

PrMgSn

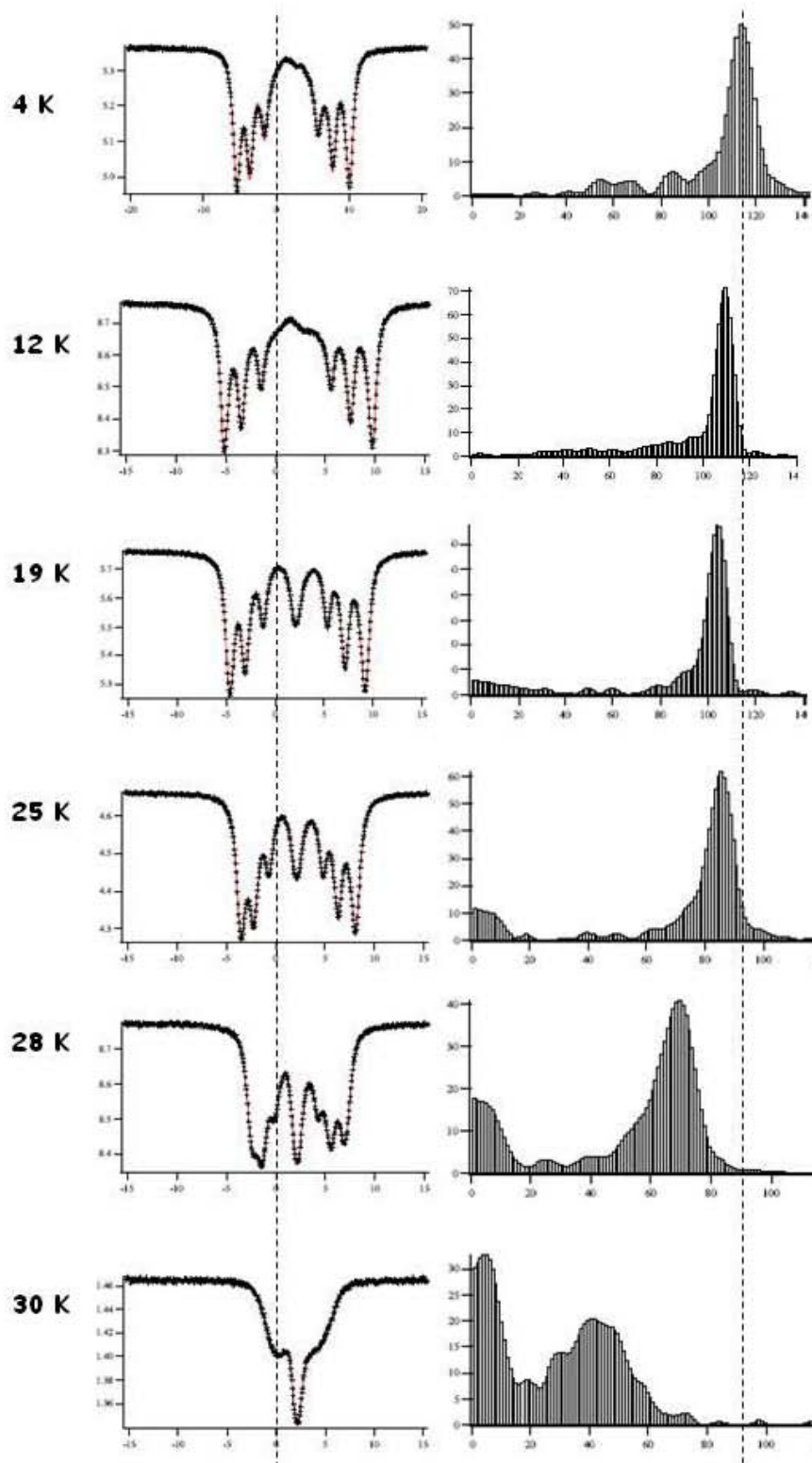
$IS = 2,07 \text{ mm/s}$
 $\varepsilon = 0,12 \text{ mm/s}$
 pas de 1 kG



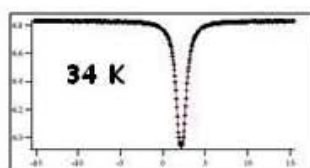
$IS \approx 2,09 \text{ mm/s}$
 $|EQ| \approx 0,57 \text{ mm/s}$

NdMgSn

$IS = 2,07 \text{ mm/s}$
 $\varepsilon = 0,12 \text{ mm/s}$
 pas de 1 kG

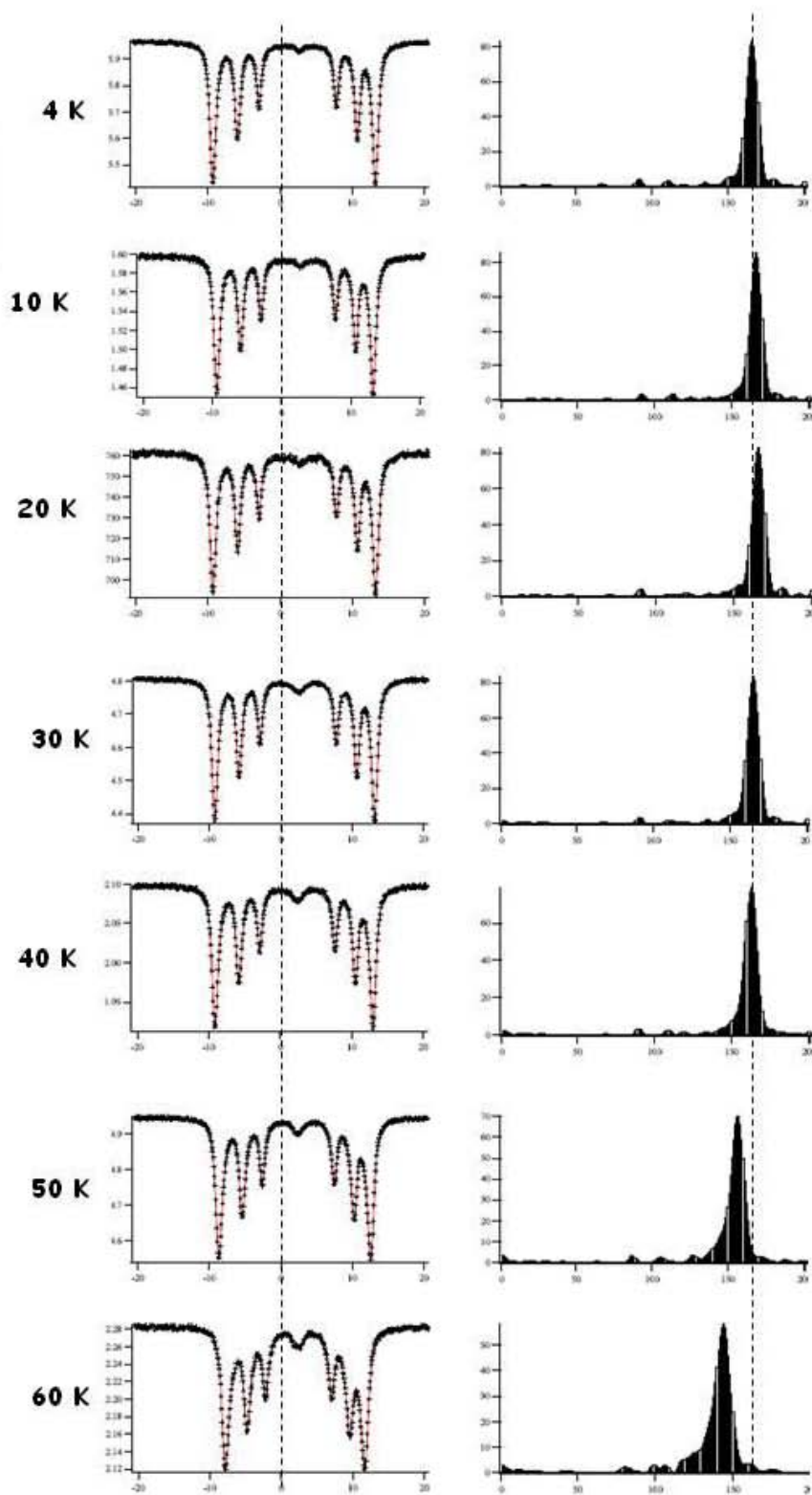


$IS \approx 2,07 \text{ mm/s}$
 $|EQ| \approx 0,58 \text{ mm/s}$

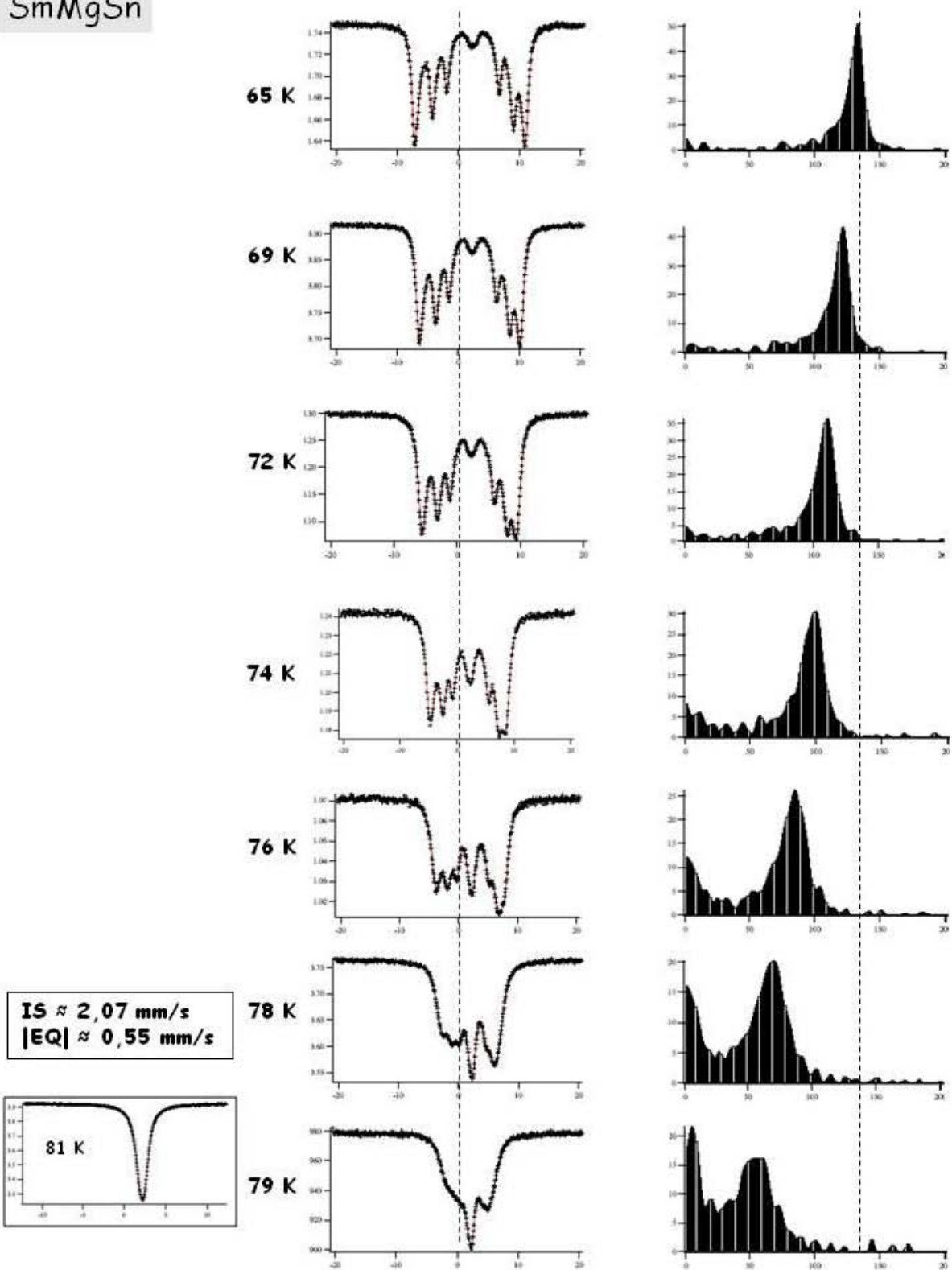


SmMgSn

$IS = 2,07 \text{ mm/s}$
 $\varepsilon = -0,23 \text{ mm/s}$
 pas de 1 kG

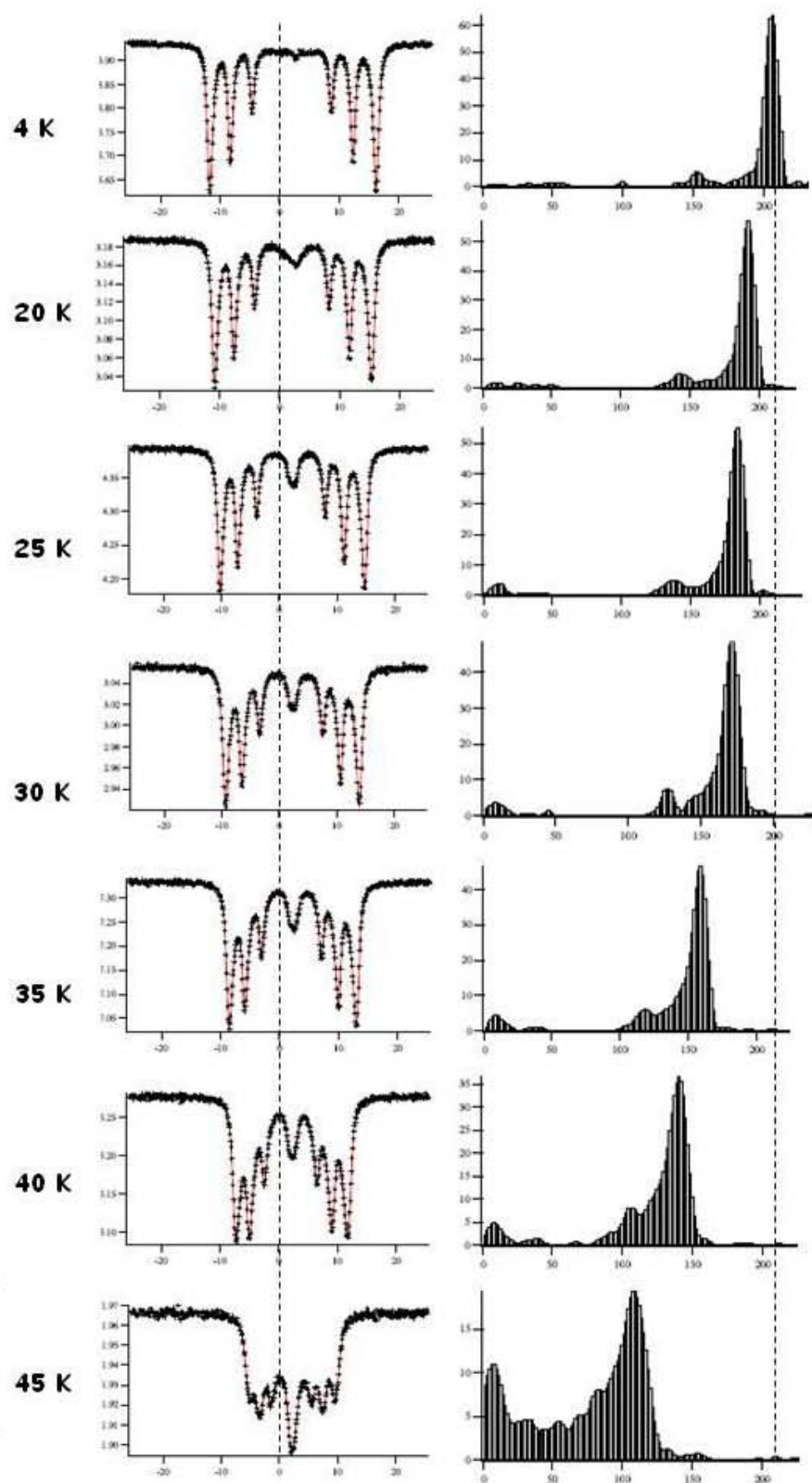


SmMgSn

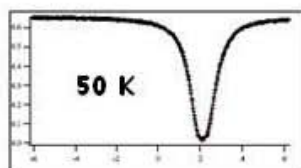


GdMgSn

$IS = 2,02 \text{ mm/s}$
 $\varepsilon = 0,12 \text{ mm/s}$
 pas de 1 kG

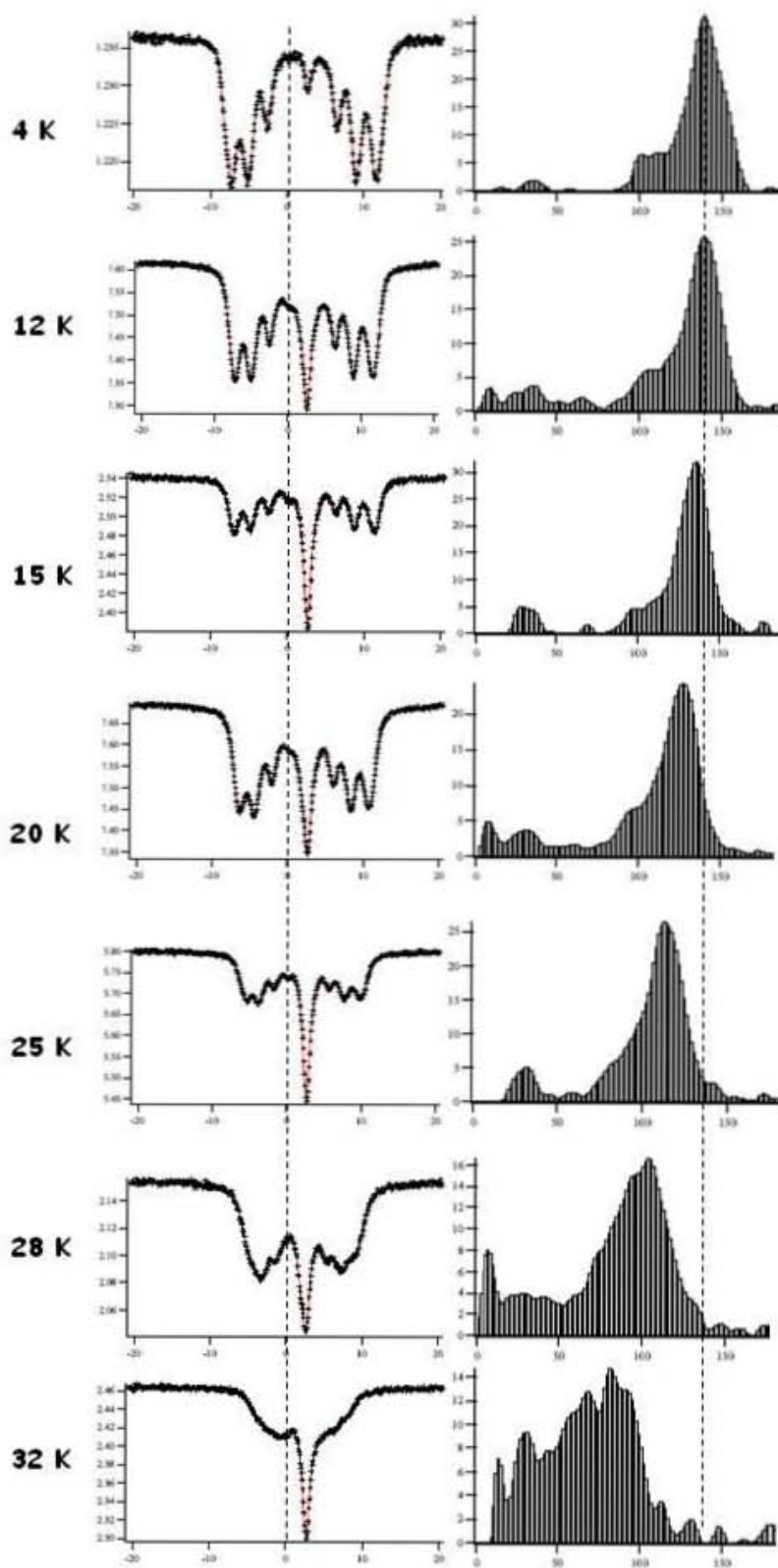


$IS \approx 2,02 \text{ mm/s}$
 $|EQ| \approx 0,50 \text{ mm/s}$

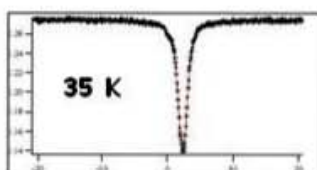


TbMgSn

$IS = 2,00 \text{ mm/s}$
 $\varepsilon = 0,14 \text{ mm/s}$
 pas de 1 kG

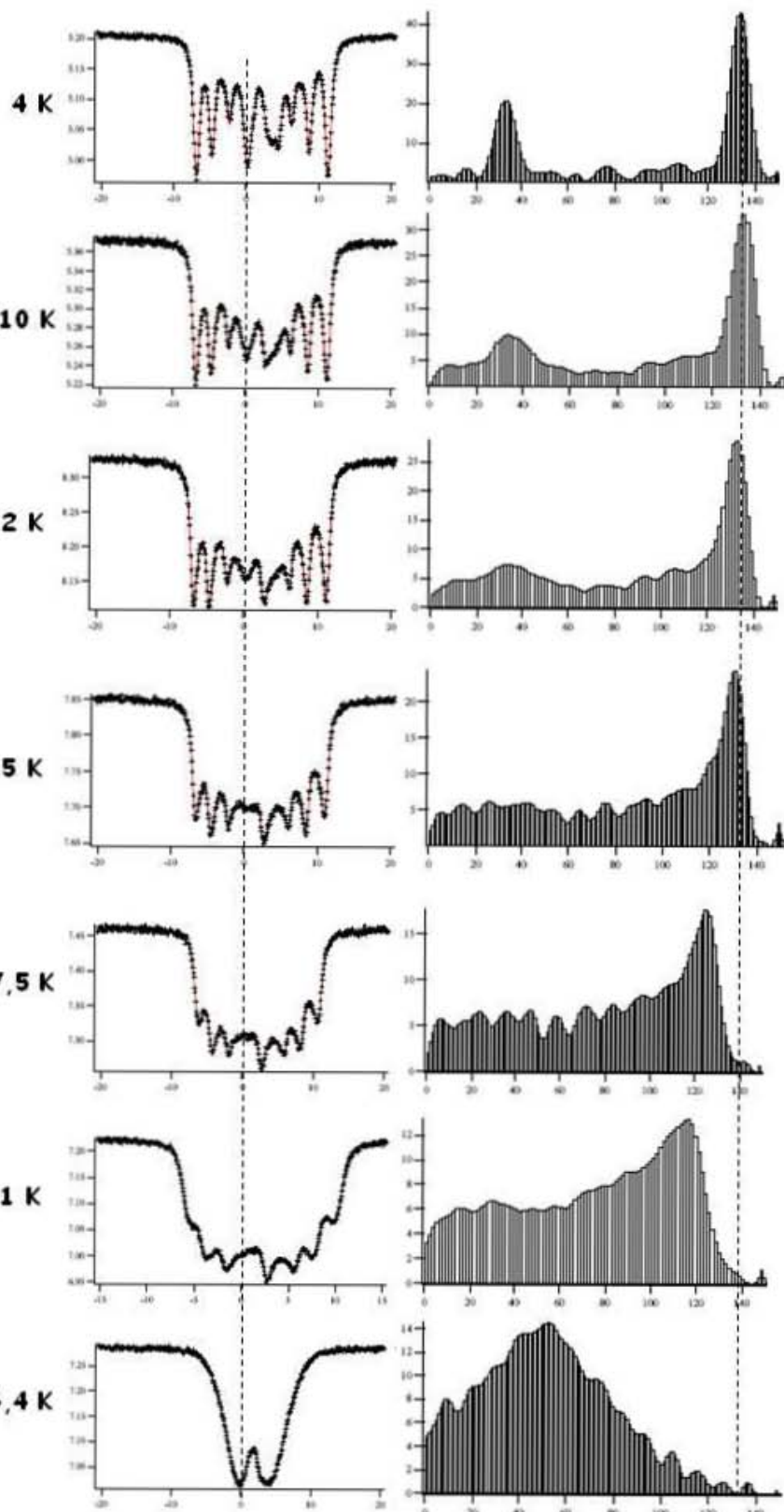


$IS \approx 2,02 \text{ mm/s}$
 $|EQ| \approx 0,49 \text{ mm/s}$

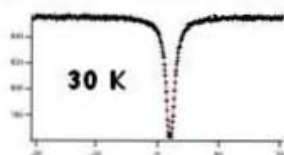


DyMgSn

$IS = 2,00 \text{ mm/s}$
 $\varepsilon = 0,14 \text{ mm/s}$
 pas de 1 kG

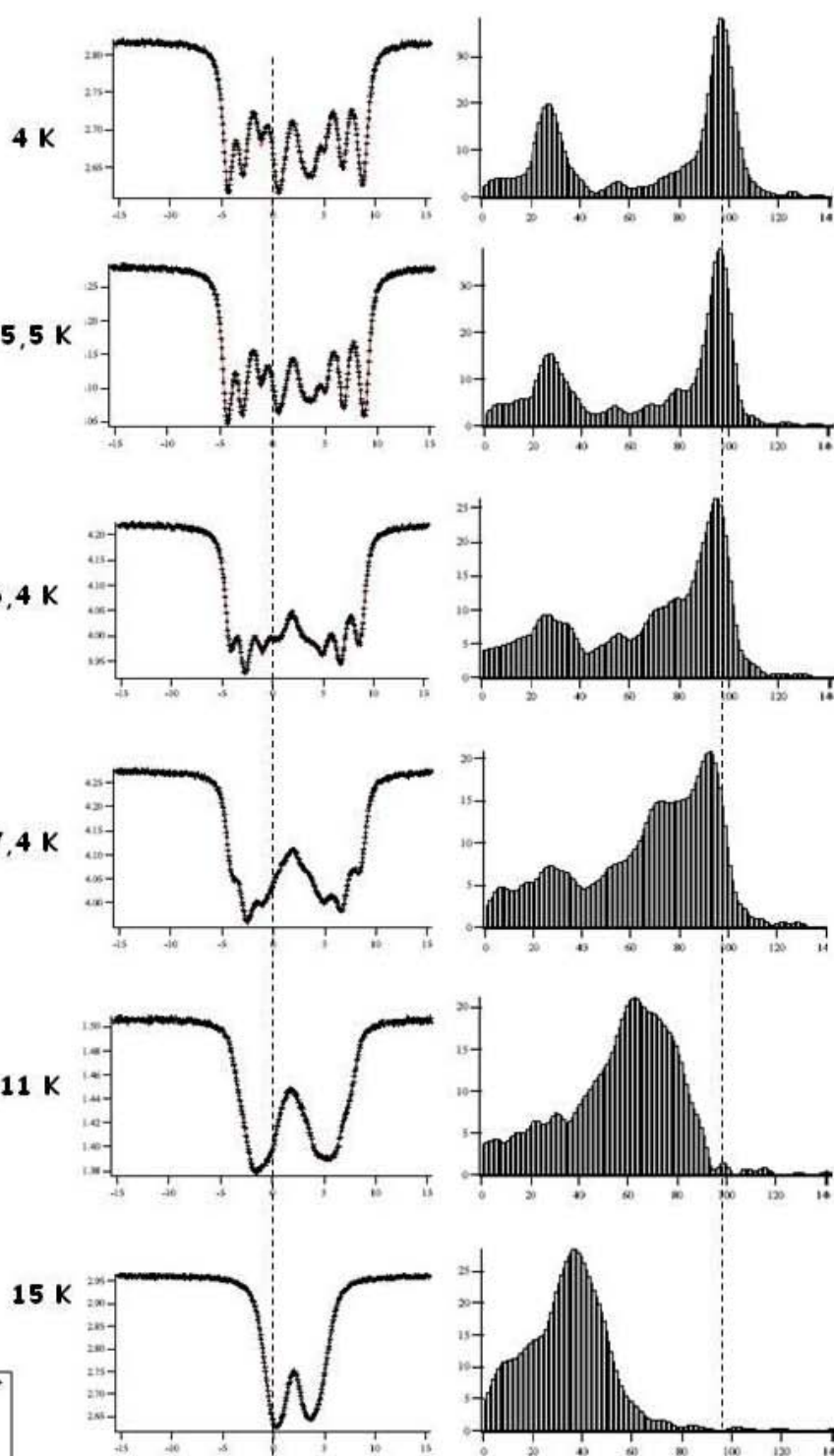


$IS \approx 2,03 \text{ mm/s}$
 $|EQ| \approx 0,45 \text{ mm/s}$

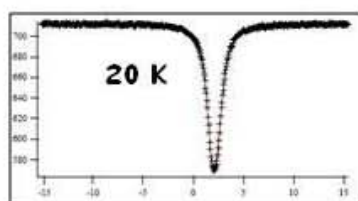


HoMgSn

$IS = 2,00 \text{ mm/s}$
 $\varepsilon = 0,14 \text{ mm/s}$
 pas de 1 kG



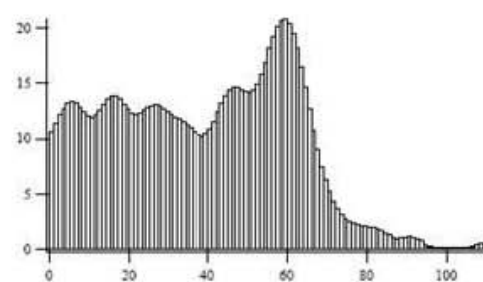
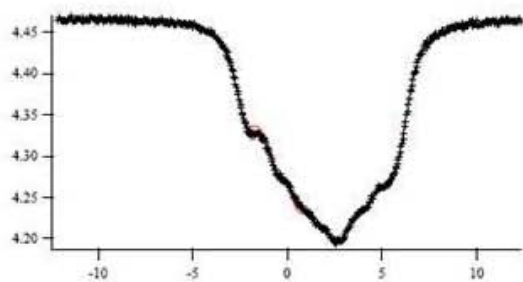
$IS \approx 2,00 \text{ mm/s}$
 $|EQ| \approx 0,54 \text{ mm/s}$



ErMgSn

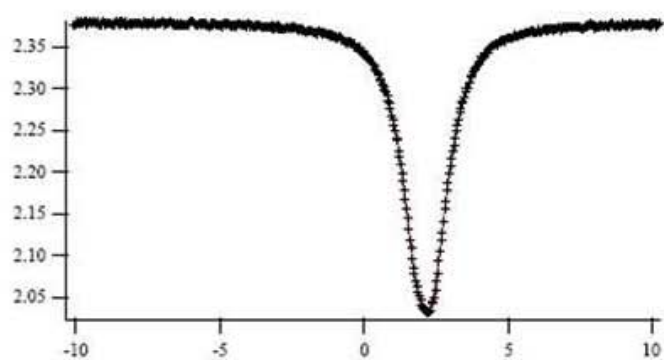
$IS = 2,02 \text{ mm/s}$
 $\varepsilon = -0,29 \text{ mm/s}$
pas de 1 kG

4 K



20 K

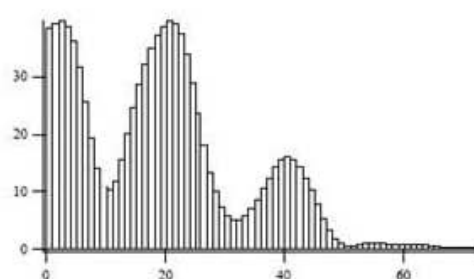
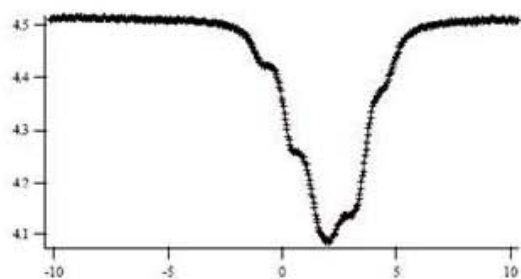
$IS \approx 2,02 \text{ mm/s}$
 $|EQ| \approx 0,58 \text{ mm/s}$



TmMgSn

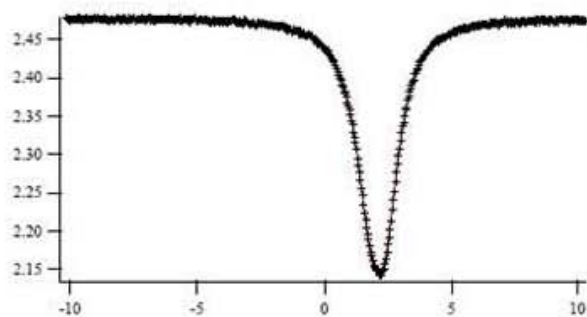
3,8 K

$IS = 1,97 \text{ mm/s}$
 $\varepsilon = -0,28 \text{ mm/s}$
pas de 1 kG



10 K

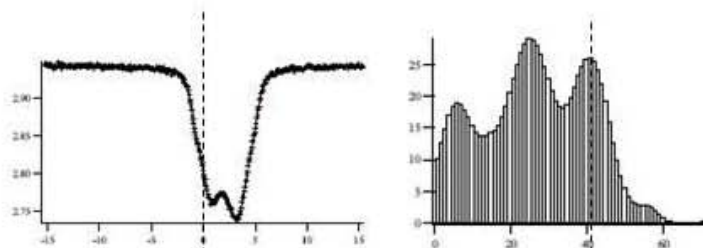
$IS \approx 2,00 \text{ mm/s}$
 $|EQ| \approx 0,58 \text{ mm/s}$



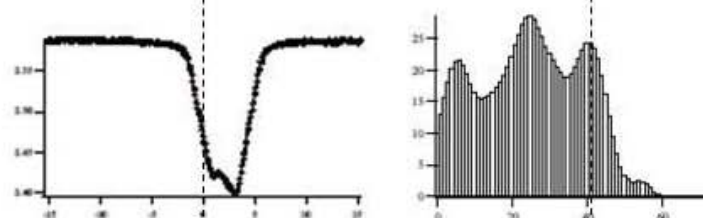
CeMgSn

$IS = 1,95 \text{ mm/s}$
 $\varepsilon = -0,03 \text{ mm/s}$
 pas de 1 kG

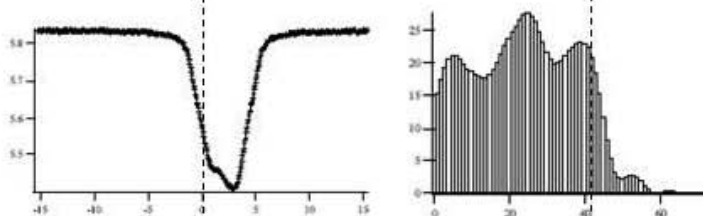
4,2 K



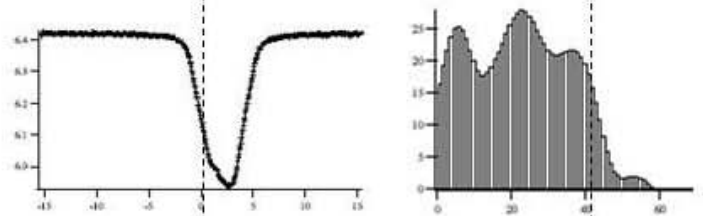
6 K



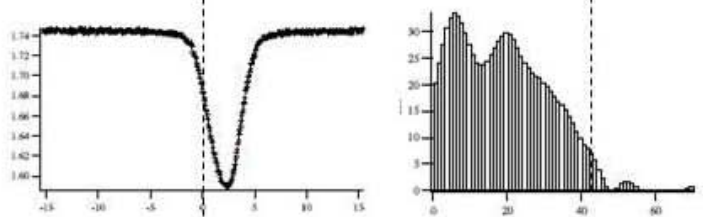
7 K



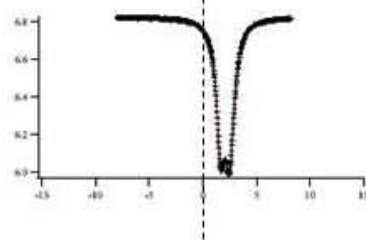
8 K



10 K



15 K



$IS \approx 2,07 \text{ mm/s}$
 $|EQ| \approx 0,81 \text{ mm/s}$

PrMgSn-mixte

Type
CeScSi

4,2 K

$H_{\text{TiNiSi}} \approx 83 \text{ kG}$

exp.

calc.

25 K

35 K

45 K

$IS = 1,97 \text{ mm/s}$
 $\varepsilon = 0,16 \text{ mm/s}$
pas de 1 kG

$IS \approx 2,02 \text{ mm/s}$
 $|EQ| \approx 0,73 \text{ mm/s}$
 $\Gamma \approx 1,05 \text{ mm/s}$

60 K

Annexe D

La microsonde nucléaire

1. Intérêt de la microsonde nucléaire

En général, la nature chimique des éléments présents dans un échantillon est connue mais la stœchiométrie des phases élaborées n'est pas toujours bien définie, notamment si il y un décalage en composition (perte de masse) lors de la synthèse ou si l'échantillon est polyphasé. Il existe plusieurs méthodes de caractérisation d'un matériau massif, qui sondent les propriétés électroniques des éléments constitutifs de l'échantillon. Pour les éléments avec des numéros atomiques Z moyens ou grands, les signaux venant des interactions entre la sonde et l'échantillon ont des énergies bien définies (électrons de cœur). Concernant les éléments légers, les niveaux d'énergies dépendent fortement des liaisons chimiques. Ainsi, la forme et l'intensité du signal émis peut varier en fonction de la nature du composé. Les analyses quantitatives nécessitent alors l'utilisation de nombreux standards avec des compositions aussi proches que possible de l'échantillon à analyser. La microsonde nucléaire présente l'avantage d'avoir une faible dépendance vis-à-vis de la liaison chimique (interactions nucléaires), elle est donc particulièrement intéressante pour l'analyse des éléments légers (Li, Be, B, C, N, O, F) [1].

La microanalyse nucléaire est une technique d'analyse non destructive basée sur l'utilisation des interactions atomiques et nucléaires d'un microfaisceau d'ions légers (généralement ^1H , ^2H , ^3He et ^4He) de quelques MeV avec l'échantillon à analyser. Cette technique permet de déterminer la composition chimique de composés contenant des éléments légers ou des éléments présents sous forme de trace (concentrations estimables à partir de quelques dizaines de ppm). La taille réduite du faisceau, de l'ordre du micromètre, permet notamment des investigations sur des hétérogénéités de composition de l'ordre du micron.

2. Les techniques d'analyses

Il existe différentes techniques analytiques qui sont basés sur le type d'interactions (électronique ou nucléaire) mises en jeu et sur la nature des particules détectées. Seules les techniques utilisées lors de ce travail sont présentées ci-dessous.

2.1. PIXE : Particle Induced X-ray Emission

C'est une technique d'analyse relative qui met en jeu des interactions électroniques entre les particules incidentes et le cortège électronique des atomes cibles, permettant l'excitation (ou l'ionisation) de l'atome sondé. Il en résulte l'émission d'un photon X caractéristique de l'élément analysé. Ce phénomène est identique à celui rencontré en microscopie électronique avec la technique EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*). Néanmoins, le rapport signal/bruit est nettement meilleur avec la microsonde nucléaire, car la masse des ions est plus importante que celle des électrons, ce qui entraîne une perte en énergie et une modification de la trajectoire de l'ion moins importante (pouvoir de ralentissement) et donc un bruit de fond plus faible. Cette méthode d'analyse est utilisée pour quantifier les éléments dont le numéro atomique Z est supérieur à 12. Elle est donc généralement utilisée en combinaison avec les autres techniques d'analyses.

2.2. RBS : Rutherford Backscattering

Cette technique est spécifique à la microsonde nucléaire, car elle fait intervenir des interactions nucléaires. Lorsque l'ion incident passe assez près d'un noyau cible, la répulsion coulombienne (interactions électrostatiques entre les charges positives des deux noyaux) devient sensible. La particule incidente, d'énergie E_0 , entre en collision puis rebondit sur le noyau cible, entraînant une perte d'énergie ΔE . La particule incidente est ensuite diffusée avec une énergie E_1 inférieure à E_0 (figure D.1).

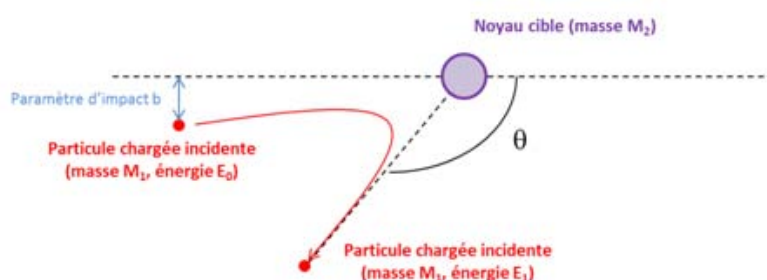


Figure D.1 : Représentation de l'interaction nucléaire entre le projectile et la cible.

L'énergie de l'ion diffusé (E_1) est fonction de sa masse, de l'angle de détection θ (relatif à la position du détecteur dans la chambre d'analyse) et de la masse du noyau cible. La perte d'énergie provoquée par cette diffusion inélastique est donc caractéristique de l'élément cible permettant une sélectivité chimique. Ainsi, le spectre RBS obtenu pour un échantillon

présentant N éléments sera composé de N paliers superposés correspondant aux différents éléments sondés (figure D.2).

Les ions rétrodiffusés sont détectés en fonction de leur énergie. En effet, lors d'une collision avec un noyau, les ions rétrodiffusés perdent d'autant plus d'énergie que le noyau est léger (perte d'énergie par recul du noyau). De plus, la particule rétrodiffusée doit également ressortir de l'échantillon en perdant de nouveau une partie de son énergie. Il est alors possible d'établir une correspondance entre le décalage en énergie à partir de la surface (E_1) et la profondeur à laquelle a lieu l'interaction (encart de la figure D.2).

La simple mesure de la hauteur des marches permet de connaître la composition relative des éléments présents dans l'échantillon analysé. En effet, la hauteur des marches est proportionnelle à la quantité et au carré du numéro atomique Z de l'élément, les éléments légers ($Z < 10$) ne sont pas détectés.

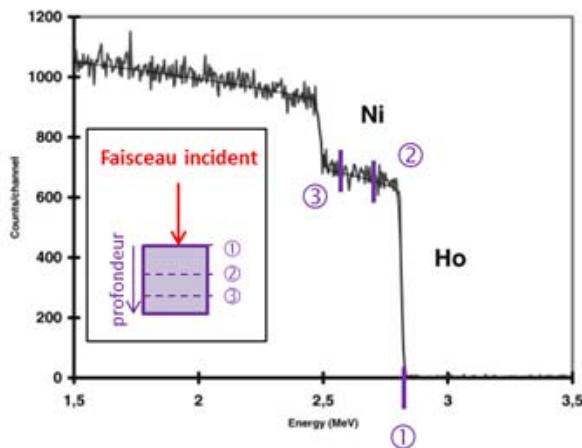


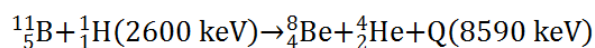
Figure D.2 : Spectre RBS induit par un faisceau d'ions ^3He de 3,0 MeV sur le composé $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ [1].

2.3. NRA : Nuclear Reaction Analysis

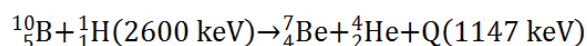
La technique NRA est la méthode la mieux adaptée pour la détermination des éléments légers. Elle détecte les particules chargées, les neutrons et les rayons γ émis par réactions nucléaires. Si le paramètre d'impact b (cf. figure D.1) est suffisamment petit, la distance minimale entre le projectile et la cible devient de l'ordre de grandeur d'une dimension nucléaire et permet le franchissement de la barrière coulombienne. Le projectile pénètre alors le noyau cible et donne lieu à une réaction nucléaire. Comme la barrière coulombienne est directement proportionnelle au nombre de protons du noyau cible et que l'énergie du faisceau incident est limitée à quelques MeV, seuls les éléments compris entre l'hydrogène et le soufre peuvent créer des réactions nucléaires et ainsi être analysés. Comme la plupart des réactions nucléaires sont exothermiques, les particules émises ont des énergies

plus importantes que celle du faisceau incident. Ainsi, ces particules peuvent facilement être distinguées de celles formant le bruit de fond.

De plus, les réactions nucléaires sont propres aux propriétés nucléaires du noyau, permettant une sélectivité isotypique. Par exemple la réaction nucléaire entre un ion ^1H et un atome ^{11}B est :



alors que celle entre un ion ^1H et un ^{10}B est :



Cette dernière réaction se note $^{10}\text{B}(p,\alpha)^7\text{Be}$, où ^{10}B correspond au noyau cible, p à la particule incidente, α à la particule émise et ^7Be au noyau créé.

3. Analyses des échantillons $\text{R}_3\text{Ti}_4\text{Ge}_3\text{B}_x$

Les expériences de microsonde nucléaire ont été réalisées au Laboratoire d'Etude des Eléments Légers (LEEL) au CEA de Saclay à Gif-sur-Yvette en collaboration avec S. Surblé et P. Berger.

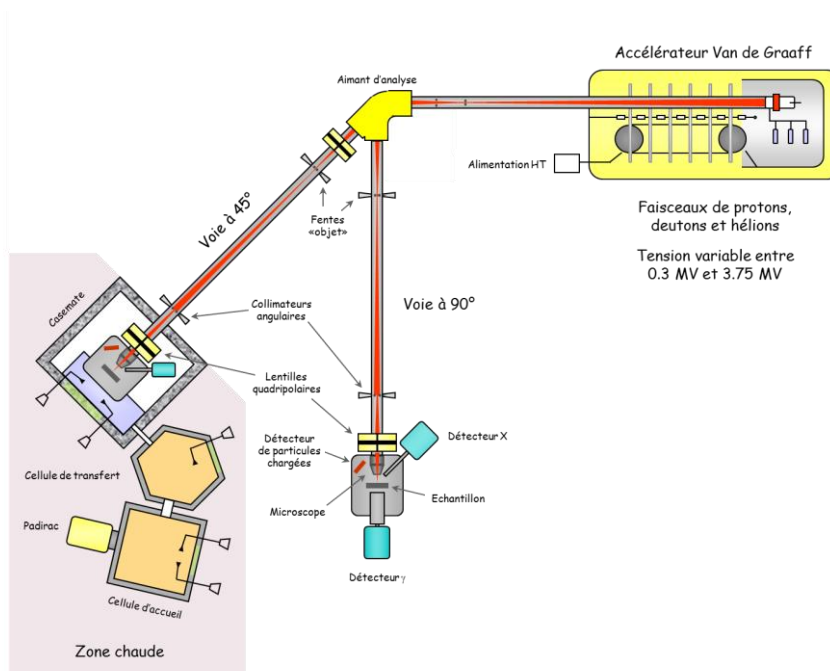


Figure D.3 : Schéma de la microsonde nucléaire du LEEL.

3.1. Montage expérimental de la microsonde nucléaire de Saclay

La microsonde nucléaire de Saclay est constituée d'un accélérateur Van de Graaff permettant la production d'un faisceau d'ion $^1\text{H}^+$, $^2\text{H}^+$, $^3\text{He}^+$ ou $^4\text{He}^+$. Ces ions sont transportés dans la ligne de faisceau puis focalisés dans la chambre d'analyse à l'aide d'un doublet de lentilles électromagnétiques. Deux lignes de microfaisceau sont installées après un dipôle magnétique à double focalisation, l'une à 90° et l'autre à 45° . La ligne à 90° est utilisée pour l'étude standard des échantillons alors que celle à 45° est dédiée à l'étude d'échantillon radioactif (figure D.3). Les chambres d'analyses sont munies de différents détecteurs permettant de réaliser les techniques d'analyses présentées précédemment. Une description du montage expérimental est donnée en référence [2].

3.2. Détails expérimentaux

La préparation des échantillons à analyser est relativement simple. Ces derniers doivent cependant être sous forme massive et présenter des faces parallèles. Le porte-échantillon est introduit dans la chambre d'analyse (figure D.4) dans laquelle un vide secondaire ($\sim 6.10^{-5}$ mbar) est établi avant le début des mesures.

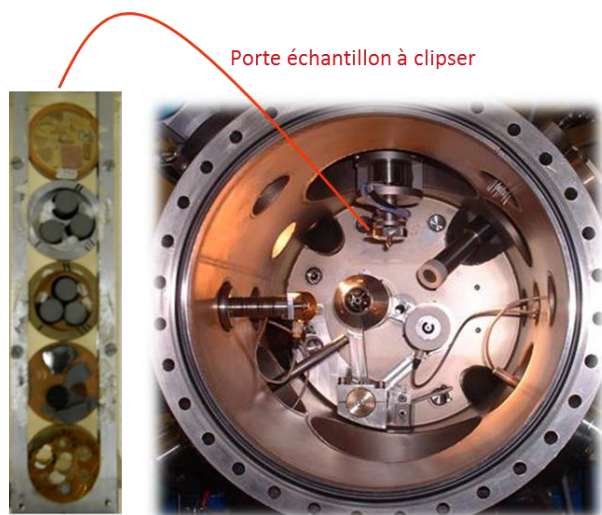


Figure D.4 : Porte-échantillon et chambre d'analyse de la microsonde nucléaire.

La chambre d'analyse est équipée de deux détecteurs : le détecteur X et le détecteur de particules ou détecteur annulaire (figure D.5). Ce dernier est placé à 170° par rapport à l'échantillon afin de capter les particules rétrodiffusées ou émises vers l'arrière. Le détecteur n'identifie pas la particule par sa nature mais par son énergie. Par ailleurs, lors de l'enregistrement du spectre, les énergies des particules détectées sont codées sur une échelle de canaux. Il faut donc calibrer la chaîne de mesure à l'aide d'échantillons témoins. Ces

témoins standards contiennent en général des éléments de numéros atomiques voisins afin d'obtenir une précision de calibration acceptable.

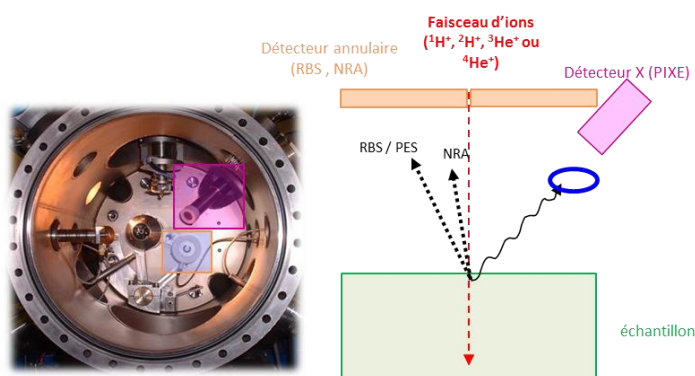


Figure D.5 : Disposition des détecteurs dans la chambre d'analyse.

Deux conditions de faisceau ont été requises pour les analyses des échantillons. Dans un premier temps, un faisceau de particules alpha à 3000 keV a été utilisé pour pouvoir quantifier correctement le rapport des éléments lourds (R, Ti, Ge). Dans un second temps un faisceau de protons d'énergie 2600 keV a été utilisé pour quantifier et cartographier la répartition du bore dans nos matériaux, en exploitant la réaction nucléaire $^{11}\text{B}(p,\alpha)^8\text{Be}$.

Les mesures ont été réalisées en mode cartographie, par balayage du faisceau sur des zones de taille $100 \times 100 \mu\text{m}^2$, permettant ainsi d'établir une cartographie de la répartition des éléments.

L'interprétation des spectres est réalisée à l'aide de plusieurs logiciels. Le logiciel Rismin[®] permet tout d'abord de réécrire les données d'acquisition en format utilisable par le logiciel d'interprétation SimNRA[®]. Ce dernier permet d'effectuer la quantification des différents éléments. Il est cependant nécessaire de connaître la géométrie de l'installation (détecteur annulaire à 170°), les sections efficaces et les quantités approximatives de chaque élément.

3.3. Résultats expérimentaux obtenus pour le composé DyTiGeB_x

Les cartographies enregistrées pour chaque élément (RBS et NRA) mettent en évidence une inhomogénéité en composition de l'échantillon $\text{Dy}_3\text{Ti}_4\text{Ge}_3\text{B}_{1,5}$ (figure D.6).

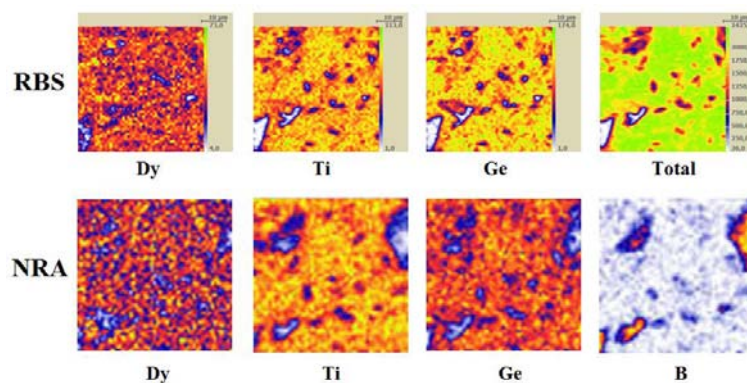


Figure D.6 : Cartographies élémentaires en mode RBS (en haut) et NRA (en bas) de l'échantillon $\text{Dy}_3\text{Ti}_4\text{Ge}_3\text{B}_x$.

L'affinement des résultats mesurés par la technique RBS permet d'obtenir des rapports atomiques corrects en éléments lourds, tandis qu'avec la technique NRA (détection des atomes de bore) l'importante inhomogénéité de la teneur en bore conduit à des résultats aberrants (figure D.7) [3]. Il est important de noter que les sections efficaces du bore, utilisées pour l'interprétation des résultats, sont valables pour un angle de détection θ de 165° , alors que les mesures ont été réalisées avec un angle θ de 170° . Ces résultats indiquent cependant la présence de deux phases : (i) l'une riche en bore, qui pourrait correspondre au composé TiB_2 , (ii) l'autre pauvre en bore, correspondant au composé DyTiGeB_x (figure D.8).

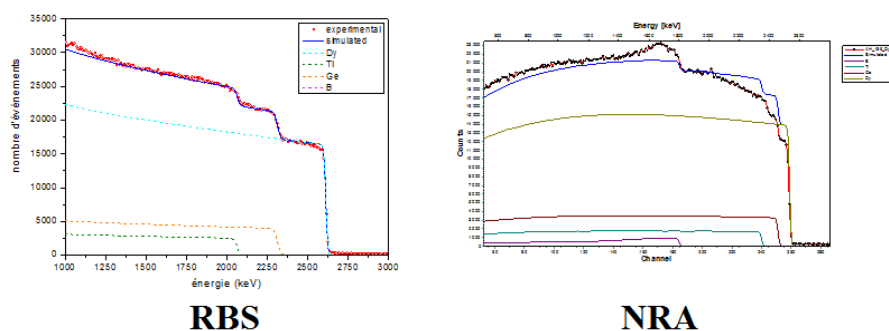


Figure D.7 : Spectres RBS et NRA de l'échantillon $\text{Dy}_3\text{Ti}_4\text{Ge}_3\text{B}_x$ [3].

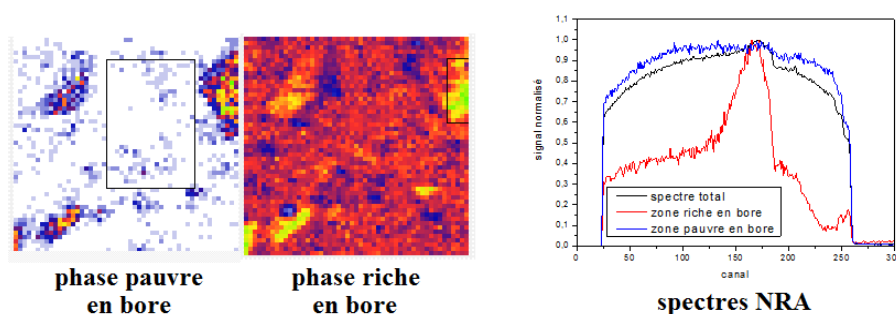


Figure D.8 : Mise en évidence des phases pauvre et riche en bore (zones encadrées) et de leur spectre NRA respectifs [3].

Une réduction de la surface d'analyse, afin de détecter une zone ne contenant que la phase pauvre en bore, permet d'obtenir une composition affinée de $\text{Dy}_{3,00}\text{Ti}_{4,84}\text{Ge}_{3,58}\text{B}_{0,27}$ (figure D.9) [3]. Cette composition ne correspond pas exactement à la composition du composé DyTiGeB_x , notamment avec une teneur trop importante en titane et en germanium. Ce décalage peut être dû à une phase secondaire (type Ti_5Ge_3) présente sous la surface (détection volumique) ou dispersée sous forme de microdomaines dans l'échantillon. Cette composition permet cependant de montrer que la concentration x en bore est sous-stoechiométrique et du même ordre de grandeur que celle déterminée par diffraction des neutrons pour le composé TbTiGeB_x .

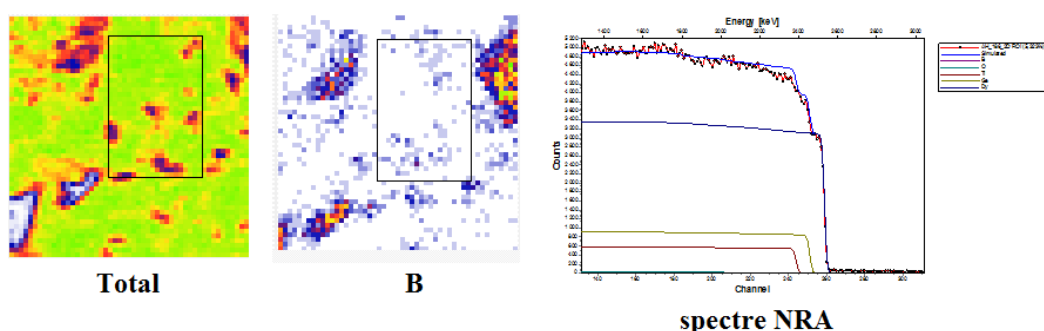


Figure D.9 : Cartographies et spectre NRA de la phase pauvre en bore (zone encadrée) dans l'échantillon $\text{Dy}_3\text{Ti}_4\text{Ge}_3\text{B}_x$ [3].

Les analyses réalisées à la microsonde nucléaire ne nous ont pas permis d'estimer avec exactitude la teneur en bore dans les composés RTiGeB_x . Les difficultés rencontrées proviennent principalement de l'inhomogénéité des échantillons, mais également de problèmes de mesure de charge ($Q_{\text{éch}}$) dus à une épaisseur trop importante des échantillons et de valeurs de sections efficaces utilisées pour le bore non adaptées.

Références

- [1] P. Berger, E. Tominez, C. Godart, E. Alleno, L. Daudin, J.P. Gallien, J. Solid State Chem. 154 (2000) 301.
- [2] H. Khodja, E. Berthoumieux, L. Daudin, J.P. Gallien, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 181 (2001) 83.
- [3] S. Surblé, communication privée.