



**HAL**  
open science

**Contribution à l'étude des propriétés structurales et électroniques de composés équiatomiques RTX (T = Ti, V, Cr, Mn, Fe; X = Si, Ge) et des quaternaires RTiGeCx et RCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>C, où R est un alcalino-terreux, l'yttrium, le lanthane ou un lanthanoïde**

Vincent Klosek

► **To cite this version:**

Vincent Klosek. Contribution à l'étude des propriétés structurales et électroniques de composés équiatomiques RTX (T = Ti, V, Cr, Mn, Fe; X = Si, Ge) et des quaternaires RTiGeCx et RCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>C, où R est un alcalino-terreux, l'yttrium, le lanthane ou un lanthanoïde. Chimie. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 2002. Français. NNT: 2002NAN10241 . tel-01746869

**HAL Id: tel-01746869**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01746869v1>**

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](mailto: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.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

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

## Thèse

présentée pour l'obtention du titre de

### Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy I

*Spécialité Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux*

Par

**Vincent KLOSEK**

**Contribution à l'étude des propriétés structurales et électroniques de  
composés équatômiques RTX (T = Ti, V, Cr, Mn, Fe ; X = Si, Ge) et  
des quaternaires RTiGeC<sub>x</sub> et RCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>C, où R est un alcalino-terreux,  
l'yttrium, le lanthane ou un lanthanoïde**

.....  
Soutenue publiquement le 10 octobre 2002

#### Jury

Président	M. J. RODRIGUEZ-CARVAJAL	Physicien chercheur, CEA - Saclay
Rapporteurs	M. C. GODART M. O. ISNARD	Directeur de Recherches au C.N.R.S, Thiais Professeur, Université Joseph Fourier, Grenoble I
Examineurs	M. P. GRESSIER Mme. A. VERNIERE M. B. MALAMAN	Professeur, Université de Nantes Maître de Conférences, U.H.P. Nancy I Professeur, U.H.P. Nancy I (Directeur de thèse)
Invité	M. J. TOBOLA	Professeur Assistant, Cracovie (Pologne)

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1  
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES  
Rue du Jardin Botanique - BP 11  
54601 VILLERS-LES-NANCY Cédex

*A mes parents*

*Ce travail a été préparé au Laboratoire de Chimie du Solide Minéral sous la direction de M. Bernard Malaman, Professeur à l'Université Henri Poincaré – Nancy I. Je lui témoigne toute ma gratitude pour m'avoir accordé sa confiance et son soutien au cours de ces trois années et demie.*

*Je suis très sensible à l'honneur que m'a fait M. Juan Rodriguez-Carvajal, physicien – chercheur au CEA, de présider ce jury.*

*J'adresse aussi mes sincères remerciements à Messieurs Claude Godart, Directeur de Recherche au CNRS, et Olivier Isnard, Professeur à l'Université Joseph Fourier – Grenoble I, pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail de thèse, et pour y avoir apporté de pertinentes remarques.*

*Je tiens également à remercier M. Pascal Gressier, Professeur à l'Université de Nantes, pour avoir bien voulu faire partie de ce jury.*

*J'ai beaucoup apprécié la collaboration de M. Janusz Tobola, Professeur Assistant à l'Université de Cracovie (Pologne), qui m'a notamment initié, avec patience et sympathie, à la méthode KKR. Je le remercie vivement d'avoir accepté de participer à ce jury.*

*Je ne saurais trop remercier Anne Vernière, Maître de Conférence à l'Université Henri Poincaré – Nancy I pour m'avoir supporté au cours de ces trois années de thèse, dans les bons moments, mais aussi lors des périodes moins roses... Ses qualités humaines et scientifiques ont en grande partie contribué à l'aboutissement de ce travail. J'espère de mon côté l'avoir confortée dans sa vocation pour la recherche et l'encadrement. Je suis particulièrement heureux de sa présence dans ce jury.*

*Je témoigne aussi toute ma reconnaissance à Thomas Mazet, Maître de Conférence à l'UHP, pour les longues discussions, souvent fructueuses, parfois brumeuses, que nous avons eues, et surtout pour son amitié.*

*Je tiens également à remercier Gérard Venturini, Chargé de Recherche au LCSM, qui m'a fait profiter de sa vaste culture et de son expérience, notamment lors des synthèses et des affinements structuraux.*

*Ce travail a nécessité la réalisation d'un grand nombre d'expériences de diffraction des neutrons à l'Institut Laue Langevin de Grenoble. Je souhaite vivement remercier les personnes ayant contribué à leur bon déroulement. Je pense en particulier à Bachir Ouladdiaf, Gwennaëlle Rousse et Alain Daramsy pour leur aide indispensable, leur grande disponibilité et leur motivation sans faille, notamment au cours des essais à hautes pressions.*

*Je n'oublierai pas de remercier, pour les analyses à la microsonde, Frédéric Diot, Sandrine Barda et Renaud Podor, aussi sympathiques et patients que compétents.*

*Les mesures de susceptibilité alternative et d'aimantation pour des champs supérieurs à 1,7 T ont été effectuées au Service Commun de Magnétisme de l'UHP – Nancy I. Je remercie Joël Hübsch pour sa précieuse assistance, ainsi que Luc Moreau pour avoir assuré la partie cryogénie.*

*Je souhaite également remercier Emmanuel Wenger et Slimane Dahaoui pour leur soutien technique lors des expériences effectuées au Service Commun de Diffractométrie X sur Monocristaux. J'adresse aussi un salut particulier à Michel François qui m'a beaucoup assisté lors du traitement des données de diffraction. J'ai apprécié ses qualités scientifiques, mais aussi, et surtout, sa sympathie et son sens de l'humour.*

*Je remercie Michel Vilasi pour nous avoir permis d'effectuer les essais de synthèses par fusion à l'arc.*

*Je ne saurais oublier de remercier Jean-Paul Emeraux pour son assistance technique au sein du LCSM, ainsi que Fabienne Rocher au secrétariat.*

*J'ai évidemment une pensée pour tous les thésards, anciens thésards, techniciens et autres membres du Laboratoire de Chimie du Solide Minéral rencontrés au cours de ces trois années et demie, et qui sont, pour la plupart, devenus des amis. Je pense en particulier à Ismaïl, Kenza, Dominique, Anne (bon courage, et bonjour à Clint), Christophe, Sandra et Aurélie (faites couler le café, j'arrive...), Lionel, Jean, Cécile, Olivier, Myriam, Sophie, Lavinia, Axel et Fred (bonjour à Raoul). Merci pour tous les bons moments passés avec vous.*

*Enfin, cette thèse n'aurait certainement pas pu voir le jour sans le soutien constant de mes parents, ainsi que de mes amis les plus chers. Arnaud, Phil, Séb, Xav', Pierre, Soph', Nico, Aurélie, Tom, Hugues, trouvez ici le témoignage de toute mon affection.*

<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>1 Cristallochimie des composés intermétalliques ternaires RTX (R = Sc, Y, La ou lanthanoïde ; T = métal de la 1<sup>ère</sup> série de transition ; X = Si ou Ge)</b>	<b>5</b>
1.1. La structure-type CeFeSi.....	6
1.2. La structure-type CeScSi.....	7
1.3. La structure-type TiNiSi.....	8
1.4. La structure-type ZrNiAl.....	9
1.5. Existence et stabilité relative de ces différents types structuraux.....	9
1.6. Bilan.....	12
<i>Bibliographie</i> .....	14
<b>2 Synthèse des échantillons</b>	<b>16</b>
<i>Bibliographie</i> .....	24
<b>3 Etude des composés RTX (R = Y, La et lanthanoïde ; T = Ti, V, Cr, Mn et Fe ; X = Si et Ge)</b>	<b>25</b>
3.1. Introduction.....	25
3.2. Les germaniures de titane RTiGe (R = Y, La – Nd, Sm, Gd – Tm, Lu).....	26
3.2.1. <i>Résultats cristallographiques</i> .....	26
3.2.2. <i>Mesures magnétiques macroscopiques</i> .....	27
3.2.3. <i>Etude par diffraction des neutrons (R = Pr, Nd, Tb – Er)</i> .....	29
3.2.4. <i>Bilan</i> .....	33
3.3. Les siliciures de titane RTiSi (R = Y, Gd – Tm, Lu) isotypes de CeFeSi.....	33
3.3.1. <i>Résultats cristallographiques</i> .....	34
3.3.2. <i>Mesures magnétiques macroscopiques</i> .....	34
3.3.3. <i>Etude par diffraction des neutrons des composés TbTiSi, DyTiSi, HoTiSi et ErTiSi</i> .....	35
3.4. Discussion.....	37
3.4.1. <i>Cristallochimie</i> .....	37

3.4.2. Propriétés magnétiques.....	39
3.5. Bilan sur l'étude structurale et magnétique des composés RTiX (X = Si ou Ge).....	44
3.6. Calculs de structures électroniques.....	45
3.6.1. Structures électroniques des composés YTiSi et YTiGe isotypes de CeFeSi.....	46
3.6.2. Etude de la stabilité de la structure-type CeFeSi parmi les siliciures RTSi (T = V, Cr, Mn et Fe).....	49
3.6.3. Stabilité du type CeScSi parmi les composés RTiX (X = Si ou Ge).....	55
3.6.4. Bilan sur les calculs de structures électroniques.....	61
3.7. Conclusion.....	62
Bibliographie.....	64
<b>4 Influence de l'insertion de carbone sur les propriétés structurales et magnétiques des composés RTiGe (R =Gd – Tm, Y)</b>	<b>66</b>
4.1. Introduction.....	66
4.2. Synthèses et résultats cristallographiques.....	66
4.3. Propriétés magnétiques des composés RTiGeC <sub>x</sub> (0,05 ≤ x ≤ 0,12).....	68
4.3.1. Mesures de susceptibilité en champ continu.....	68
4.3.2. Mesures d'aimantation.....	70
4.3.3. Etude par diffraction des neutrons sur poudre.....	73
4.3.4. Mesures de susceptibilité en champ alternatif ( $\chi_{AC}$ ).....	76
4.3.5. Bilan sur l'étude magnétique.....	79
4.4. Discussion.....	80
4.4.1. Stabilité et cristalochimie.....	80
4.4.2. Propriétés magnétiques.....	81
4.5. Conclusions et perspectives.....	83
Bibliographie.....	85
<b>5 Etude des composés RCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>C (R = La – Nd, Sm, Gd – Er, Y)</b>	<b>86</b>
5.1. Introduction.....	86
5.2. Synthèses et résultats cristallographiques.....	87

5.3. Structures électroniques du composé hypothétique $YCr_2Si_2$ , isotype de $CeMg_2Si_2$ , et du composé $YCr_2Si_2C$ .....	89
5.4. Mesures magnétiques.....	93
5.5. Etude par diffraction des neutrons des composés $RCr_2Si_2C$ (R = La – Nd, Tb, Dy).....	95
5.6. Discussion.....	96
5.7. Conclusions et perspectives.....	100
<i>Bibliographie</i> .....	102
<b>6 Etude du comportement magnétique du manganèse dans les siliciures et germaniures <math>RMnX</math></b> .....	<b>103</b>
6.1. Introduction.....	103
6.2. Etude des composés $RMnSi$ (R = Y, Er) et $RMnGe$ (R = Y, Gd, Dy – Tm) isotypes de $TiNiSi$ .....	105
6.2.1. <i>Résultats cristallographiques</i> .....	105
6.2.2. <i>Mesures magnétiques</i> .....	106
6.2.3. <i>Etude par diffraction des neutrons</i> .....	107
6.2.4. <i>Discussion</i> .....	114
6.3. Structures électroniques des composés $RMnX$ (R = Y, Mg, Ca, Sr, Ba ; X = Si ou Ge) isotypes de $CeFeSi$ et $TiNiSi$ .....	122
6.3.1. <i>Calculs non polarisés</i> .....	122
6.3.2. <i>Calculs polarisés en spin</i> .....	125
6.3.3. <i>Bilan</i> .....	131
6.4. Effet de la pression sur les propriétés magnétiques du sous-réseau de Mn : étude préliminaire du composé $La_{0,7}Y_{0,3}MnSi$ .....	132
6.5. Conclusions et perspectives.....	135
<i>Bibliographie</i> .....	136
<b>Conclusion générale</b> .....	<b>138</b>

<b>Annexe A : Méthodes expérimentales de caractérisation et traitement des données</b>	<b>143</b>
<b>Annexe B : Introduction à la méthode KKR pour le calcul de la structure électronique des solides</b>	<b>153</b>

## Introduction générale

Les composés intermétalliques  $R_xT_yX_z$  associant un métalloïde X (Si, Ge, B, C, Sn...) à deux métaux R et T de tailles et d'électronégativités nettement différentes (R = lanthanoïdes ou métaux de transition de début de série ; T = métaux des groupes 7 à 11) sont l'objet d'un grand nombre d'études depuis une vingtaine d'années. Ces matériaux sont en effet, pour la plupart, des composés atypiques dont le comportement métallique cache des interactions localisées de type covalent. La découverte et la compréhension de nombreux phénomènes singuliers ont, ainsi, été possibles : magnétisme itinérant, aimants permanents, valences intermédiaires, fermions lourds...

La thématique de recherche du laboratoire dans ce domaine 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 ou à l'étain. Plusieurs buts sont poursuivis : approche expérimentale et théorique des liaisons chimiques dans ce type de matériaux, corrélation avec les comportements magnétiques observés en particulier grâce à l'analyse de différents couplages (R - R, R - T et T - T) et amélioration de certaines propriétés pour une finalité plus appliquée. Ce type de matériaux présente donc à la fois un

intérêt fondamental (magnétisme des lanthanoïdes, interactions magnétiques lanthanoïdes – métaux de transition...) et appliqué (aimants permanents, réfrigération magnétique...).

Les siliciures et germaniures équiatomiques RTX isotypes de CeFeSi constituent l'une des principales familles de composés étudiés au laboratoire dans le prolongement de travaux menés sur deux autres séries de matériaux  $RT_2X_2$  et  $RTX_2$ , respectivement isotypes de  $ThCr_2Si_2$  et  $LaMnSi_2$ . Ces trois structures-types peuvent être décrites comme des variantes d'empilement, plus ou moins anisotropes, de plans carrés d'atomes métalliques (R et T) et de métalloïdes (X) avec les séquences suivantes :  $R - X - T_2 - X - R$  ( $ThCr_2Si_2$ ),  $R - X - T_2 - X - R - X - X - R - X - T_2 - X - R$  ( $LaMnSi_2$ ) et  $R - X - T_2 - X - R - R - X - T_2 - X - R$  ( $CeFeSi$ ). Cette représentation montre l'existence d'une entité structurale commune : le bloc  $R - X - T_2 - X - R$  ('BaAl<sub>4</sub>'). Les travaux de R. Welter (Thèse, Nancy, 1994) ont montré que les interactions magnétiques R – R au travers du bloc 'BaAl<sub>4</sub>' sont similaires dans les composés RTX,  $RTX_2$  et  $RT_2X_2$  (T = Fe, Co, Ru, Os). Des températures particulièrement élevées de mise en ordre magnétique du sous-réseau de lanthanoïde ont ainsi été observées dans les composés au ruthénium. Le comportement magnétique du sous-réseau de manganèse (seul métal de transition porteur d'un moment magnétique dans ces matériaux) a aussi été largement étudié. L'existence d'une distance Mn – Mn critique corrélée aux valeurs du moment magnétique du manganèse et à la nature du couplage Mn – Mn a été tout d'abord mise en évidence. L'influence des contacts Mn – X sur le comportement magnétique du manganèse a ensuite été considérée. Puis I. Ijjaali (Thèse, Nancy, 1999) a étendu ce type d'analyse à des composés  $RMnX$  isotypes de  $TiNiSi$  (essentiellement des siliciures).

Les objectifs de mes travaux de thèse, définis à mon arrivée au laboratoire, étaient l'étude structurale et magnétique de siliciures et germaniures équiatomiques RTX impliquant un élément T de la première série de transition, et dont la cristallographie s'appuie essentiellement sur les deux types structuraux CeFeSi et  $TiNiSi$ . Pour mener à bien cette étude, j'ai tout d'abord effectué un grand nombre de synthèses ou d'essais de synthèses avec T = Ti, V, Cr, Mn pour, d'une part, étendre le nombre de représentants de la famille RTX et, d'autre part, préparer des matériaux déjà connus, ceci afin de préciser leurs structures cristallographiques et/ou leurs comportements magnétiques. La caractérisation de certains composés RTX avec le type structural CeScSi m'a amené, par la suite, à stabiliser des composés pseudo-ternaires  $RTXC_x$  isotypes de CeScSi, ainsi que des composés quaternaires  $RT_2X_2C$  de structure apparentée.

La détermination des propriétés structurales et magnétiques de tous ces composés a nécessité la mise en œuvre de nombreuses techniques expérimentales : la diffraction des rayons X sur poudre et sur monocristal, les mesures magnétiques macroscopiques en champ continu et alternatif, la diffraction des neutrons sur poudre. Afin de compléter cette approche expérimentale, j'ai eu la chance d'être initié par J. Tobola (Cracovie, Pologne) et T. Mazet (LCSM, Nancy) à la méthode KKR de calcul de la structure électronique des solides. Cette méthode de calcul s'est révélée indispensable pour la compréhension de ces composés. Elle m'a ainsi permis d'apprécier plus finement la corrélation entre les liaisons chimiques, la stabilité et les propriétés magnétiques de l'ensemble des matériaux étudiés.

Ce mémoire est structuré de la façon suivante :

Le premier chapitre de ce mémoire est consacré à la cristallographie des germaniures et siliciures RTX lorsque T est un élément de la première série des métaux de transition. Les quatre principales structures-types rencontrées lors de ce travail (CeFeSi, CeScSi, TiNiSi et ZrNiAl) sont décrites en détail, et un bilan bibliographique, recensant les composés connus avant cette étude, est présenté.

Les différentes méthodes expérimentales mises en œuvre pour la synthèse et la caractérisation chimique des composés sont exposées dans le deuxième chapitre. Un bilan des résultats de tous les essais de synthèses est dressé.

Les quatre chapitres suivants sont consacrés à l'étude des quatre familles de composés RTiX, RTiGeC<sub>x</sub>, RCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>C et RMnX avec R = Y, La et lanthanoïdes, et X = Si et Ge. Pour chaque série de matériaux, l'ensemble des résultats expérimentaux est analysé en termes de stabilité des différents types structuraux et de comportements magnétiques associés. Ces conclusions sont corrélées aux résultats théoriques déduits de calculs de structures électroniques.

L'étude des composés à base de titane (RTiGe, RTiSi et RTiGeC<sub>x</sub>) fait l'objet des chapitres 3 et 4. Dans les deux premières séries (RTiX avec R = Y, La ou un lanthanoïde, et X = Ge ou Si), l'analyse structurale précise, sur monocristaux, de composés isotypes de CeFeSi et de CeScSi est présentée, ainsi que la caractérisation du comportement magnétique de tous les composés. L'exposé de ces résultats expérimentaux est suivi de calculs de structures électroniques, outil indispensable à la compréhension de la stabilité des différents types structuraux et de l'existence ou de l'absence de certains composés selon le métal T envisagé. L'étude des composés pseudo-ternaires RTiGeC<sub>x</sub> (R = Y, Gd – Tm) est l'objet du quatrième chapitre. Elle s'appuie sur la mise en œuvre des techniques expérimentales utilisées

précédemment et qui ont été complétées par des mesures de susceptibilité en champ alternatif, indispensables pour mettre en évidence des transitions non détectées par diffraction des neutrons.

Le cinquième chapitre est consacré aux nouveaux composés quaternaires  $\text{RCr}_2\text{Si}_2\text{C}$  ( $\text{R} = \text{Y}, \text{La} - \text{Er}$ ) dont l'étude, expérimentale et théorique, m'a permis d'établir un parallèle entre les composés  $\text{RTiGe}$  et  $\text{RTiGeC}_x$  d'une part, et  $\text{RCr}_2\text{Si}_2$  et  $\text{RCr}_2\text{Si}_2\text{C}$  d'autre part.

Enfin, les structures magnétiques de sept composés  $\text{RMnX}$  ( $\text{R} = \text{Dy} - \text{Tm}, \text{Y}$  ;  $\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}$ ) ont été déterminées et sont présentées dans le dernier chapitre. L'étude structurale et magnétique des siliciures et germaniures de manganèse  $\text{RMnX}$  isotypes de  $\text{TiNiSi}$ , amorcée par I. Ijjaali dans sa thèse, a ainsi été complétée. De nombreux calculs de structures électroniques ont ensuite été effectués, et l'ensemble des résultats expérimentaux et théoriques m'a permis de préciser l'influence des liaisons  $\text{Mn} - \text{Mn}$  et  $\text{Mn} - \text{X}$  sur l'amplitude du moment magnétique et sur la mise en ordre du sous-réseau de manganèse dans cette classe de matériaux, quelle que soit la structure cristalline ( $\text{CeFeSi}$  ou  $\text{TiNiSi}$ ).

Les résultats sont discutés tout au long de ce mémoire et une conclusion générale est présentée après le chapitre 6.

Deux annexes complètent ce mémoire. L'annexe A présente les différentes méthodes expérimentales utilisées pour les caractérisations physiques des matériaux. Enfin, l'annexe B constitue une introduction à la méthode KKR utilisée pour les calculs de structures électroniques.

Tableau 1.1 : Principaux paramètres cristallographiques des structures-types CeFeSi, CeScSi, TiNiSi et ZrNiAl.

**Type CeFeSi**

(groupe d'espace  $P4/nmm$ ,  $a \approx 4 \text{ \AA}$ ,  $c \approx 7 \text{ \AA}$ )

Atome	Position	Symétrie ponctuelle	x	y	z
Ce	2(c)	4mm	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\sim 0,66$
Fe	2(a)	42m	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	0
Si	2(c)	4mm	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\sim 0,18$

**Type CeScSi**

(groupe d'espace  $I4/mmm$ ,  $a \approx 4 \text{ \AA}$ ,  $c \approx 15 \text{ \AA}$ )

Atome	Position	Symétrie ponctuelle	x	y	z
Ce	4(e)	4mm	0	0	$\sim 0,32$
Sc	4(c)	mmm	0	$\frac{1}{2}$	0
Si	4(e)	4mm	0	0	$\sim 0,12$

**Type TiNiSi**

(groupe d'espace  $Pnma$ ,  $a \approx 7 \text{ \AA}$ ,  $b \approx 4 \text{ \AA}$ ,  $c \approx 8 \text{ \AA}$ )

Atome	Position	Symétrie ponctuelle	x	y	z
Ti	4(c)	m	$\sim 0,02$	$\frac{1}{4}$	$\sim 0,67$
Ni	4(c)	m	$\sim 0,12$	$\frac{1}{4}$	$\sim 0,055$
Si	4(c)	m	$\sim 0,28$	$\frac{1}{4}$	$\sim 0,38$

**Type ZrNiAl**

(groupe d'espace  $P-62m$ ,  $a \approx 6,8 \text{ \AA}$ ,  $c \approx 3,5 \text{ \AA}$ )

Atome	Position	Symétrie ponctuelle	x	y	z
Zr	3(g)	m2m	$\sim 0,26$	0	$\frac{1}{2}$
Ni	3(f)	m2m	$\sim 0,58$	0	0
Al(1)	2(c)	-6	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0
Al(2)	1(b)	-62m	0	0	$\frac{1}{2}$

## Chapitre 1

# Cristallographie des composés intermétalliques ternaires RTX (R = Sc, Y, La ou lanthanoïde ; T = métal de la 1<sup>ère</sup> série de transition ; X = Si ou Ge)

Les composés intermétalliques ternaires RTX où R correspond à l'yttrium, au lanthane ou à un lanthanoïde, T à un métal de transition et X à un métalloïde (Si, Ge, mais aussi Ga, Sn, In ou Sb) cristallisent dans des types structuraux variés, tels que MgCu<sub>2</sub> (cubique désordonné), MgAgAs (cubique ordonné), PbFCl ( $\equiv$  CeFeSi ; quadratique), LaPtSi (quadratique), CaIn<sub>2</sub>, MgZn<sub>2</sub>, Ni<sub>2</sub>In, ZrNiAl (hexagonaux), TiNiSi (orthorhombique)... Pour une revue détaillée de tous ces types structuraux, le lecteur se reportera à la référence [1]. Il est à signaler que, très récemment, un nouveau type structural de symétrie monoclinique a été proposé pour le composé YbFeGe [2].

Au cours de ce travail, nous avons été amenés à étudier essentiellement des composés isotypes de CeFeSi, TiNiSi et ZrNiAl, qui sont des structures largement représentées parmi les composés équiatomiques RTX. Nous avons également pu identifier des composés présentant une structure cristalline plus confidentielle, à savoir la structure-type CeScSi, qui correspond à une variante ordonnée de la structure-type La<sub>2</sub>Sb. Les principaux paramètres cristallographiques de ces quatre types structuraux sont regroupés dans le tableau 1.1.

Nous décrivons ici leurs principales caractéristiques, notamment en termes de polyèdres de coordination des différents éléments impliqués. Les résultats importants, issus de

Figure 1.1 : Vue tridimensionnelle de la structure du composé CeFeSi.

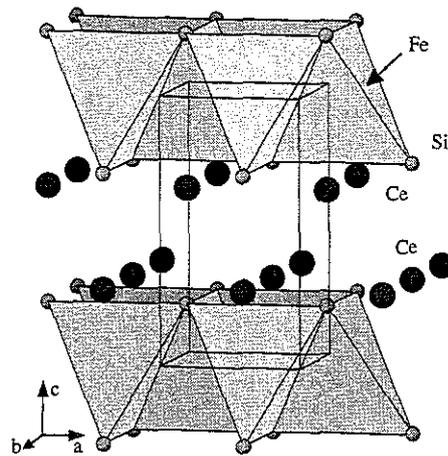


Figure 1.2 : Polyèdres de coordination dans les composés RTX isotypes de CeFeSi : (a) coordination du métal de transition ; (b) coordination du métal R ; (c) coordination du métalloïde X.

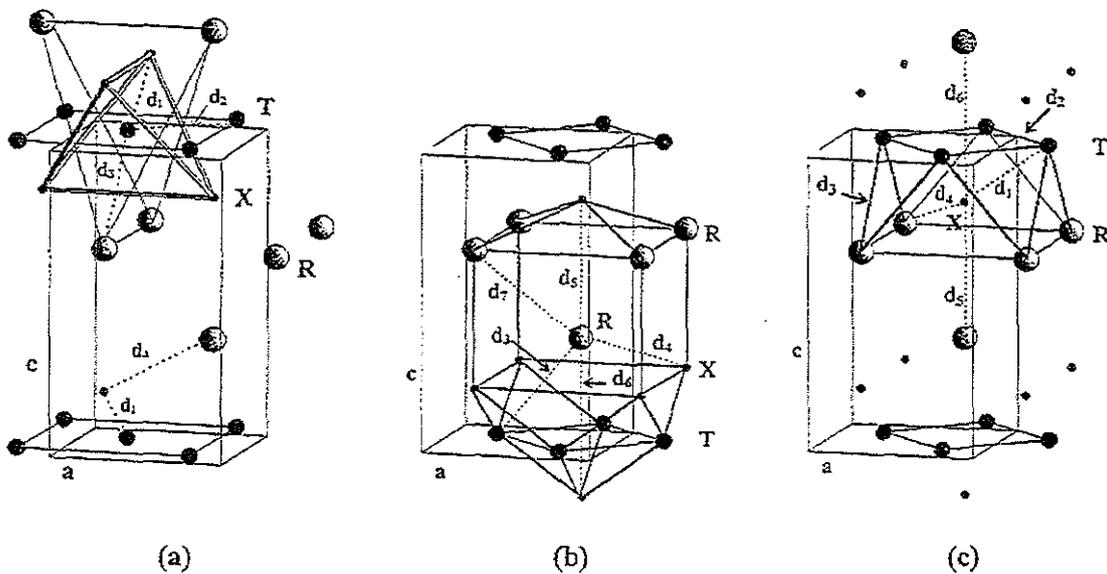


Tableau 1.2 : Expressions analytiques des principales distances interatomiques dans la structure-type CeFeSi (voir Figure 1.2).

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

précédentes études, concernant la stabilité relative de ces structures parmi les composés équiatomiques ternaires RTX sont également résumés et discutés.

## 1.1. La structure-type CeFeSi

La structure de CeFeSi a été caractérisée pour la première fois par Bodak et *al* [3]. CeFeSi cristallise dans le système quadratique avec le groupe d'espace  $P4/nmm$ . Les atomes de cérium et de silicium occupent des positions 2(c) ( $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, z_i$ ) tandis que l'atome de fer occupe une position 2(a) ( $\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, 0$ ) (figure 1.1).

Ce type structural est constitué de plans carrés (001) de R, X et T<sub>2</sub> empilés le long de la direction *c* suivant la séquence R – R – X – T<sub>2</sub> – X – R – R. Les polyèdres de coordination respectifs des atomes R, T et X ainsi que les principaux contacts interatomiques ( $d_i$ ) sont représentés sur la figure 1.2. Les expressions analytiques des distances interatomiques correspondantes sont données dans le tableau 1.2.

Le métal de transition T est en coordination 'double tétraèdre' avec quatre atomes métalloïdes X premiers voisins à une distance  $d_1$  (tétraèdre TX<sub>4</sub>) et quatre atomes R seconds voisins à une distance  $d_3$  (tétraèdre TR<sub>4</sub>). Quatre atomes T (à une distance  $d_2$ ), formant un plan carré, complètent l'environnement de T à douze voisins (NC = 12).

La sphère de coordination de R (NC = 14) est constituée de 4 atomes X, 4 T et 4 R à des distances relativement courtes ( $d_4, d_3$  et  $d_7$  respectivement) et de deux atomes X supplémentaires situés à de plus grandes distances ( $d_5$  et  $d_6$ ).

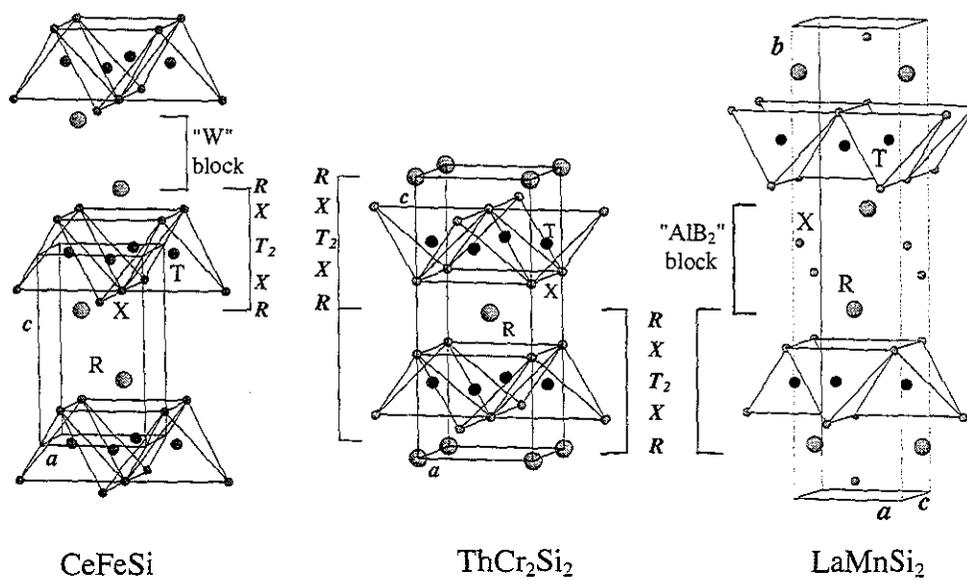
Les atomes de métalloïde X (NC = 10) occupent le centre d'antiprismes à base carrée R<sub>4</sub>T<sub>4</sub>. Deux atomes R supplémentaires complètent cet environnement. Les atomes X forment un réseau de tétraèdres X<sub>4</sub> centrés par T, sans contact direct X – X ( $d_{X-X} = a \gg 2 r_X$ ).

La structure CeFeSi se caractérise par deux paramètres affinables ( $z_X$  et  $z_R$ ) qui permettent d'ajuster les principaux contacts interatomiques présentant des taux de contractions négatifs ou proches de zéro. Rappelons que le taux de contraction (ou de dilatation) est défini par :

$$\Delta_{ij} = \frac{100 \cdot [d_{ij} - (r_i + r_j)]}{(r_i + r_j)}$$

où  $d_{ij}$  est la distance interatomique et  $r_i, r_j$  les rayons métalliques évalués par Teatum et *al*. [4].

Figure 1.3 : Comparaison des trois structures  $\text{CeFeSi}$ ,  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  et  $\text{LaMnSi}_2$  mettant en évidence une entité structurale commune  $\text{R-X-T}_2\text{-X-R}$  (= bloc  $\text{BaAl}_4$ ).



Les contacts T – X et R – X (correspondant aux distances  $d_1$  et  $d_4$ , respectivement) dépendent directement de la valeur de la coordonnée  $z_X$ , tandis que la coordonnée  $z_R$  gère les contacts R – T et R – R (distances  $d_3$  et  $d_7$ ).

Les nombreux affinements structuraux de composés RTX (T = Mn, Fe, Co et Ru) effectués par I. Ijjaali au cours de sa thèse [5] ont ainsi 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 (caractérisées par des dilatations négatives ou proches de zéro) en fonction de la taille de R. Les distances T – X mesurées au cours de ces travaux mettent notamment en évidence des liaisons Mn – X plus faibles (*‘moins covalentes’*) que les autres liaisons T – X (T = Fe, Co, Ru). De même, les contacts R – T sont caractérisés par des taux de dilatation faiblement positifs quand T = Mn. Les quatre contacts R – X, correspondant à la distance  $d_4$ , sont légèrement contractés par rapport à la somme des rayons atomiques et varient très faiblement en fonction de la taille de T. Les autres contacts R – X (correspondant à  $d_5$  et  $d_6$ ) varient plus largement. Ainsi, lorsque T = Mn,  $d_5$  est beaucoup plus courte que  $d_6$ , ce qui conduit à la formation d’une pyramide à base carrée  $RX_5$ . Avec les autres éléments T,  $d_5$  et  $d_6$  sont voisines et uniformément courtes, et on observe la formation d’un octaèdre allongé  $RX_6$ . Pour tous les composés RTX étudiés par I. Ijjaali [5], les contacts T – T sont toujours plus grands que la somme des rayons métalliques, et leurs variations suivent celles du paramètre  $a$ .

Enfin, il est important de souligner l’étroite parenté qui existe entre le type structural CeFeSi, le type  $ThCr_2Si_2$  (groupe d’espace  $I4/mmm$ ), très largement représenté parmi les composés intermétalliques ternaires de stoechiométrie  $RT_2X_2$ , et le type  $LaMnSi_2$  (groupe d’espace  $Cmcm$ ). Tous trois peuvent, en effet, se décrire comme des variantes d’intercroissance de blocs ‘BaAl<sub>4</sub>’ (figure 1.3), définis par la séquence d’empilement R – X – T<sub>2</sub> – X – R. Ces blocs sont connectés par une bicouche de X dans le type  $LaMnSi_2$  (bloc ‘AlB<sub>2</sub>’ 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).

## 1.2. La structure-type CeScSi

CeScSi [6] cristallise dans le système quadratique (groupe d’espace  $I4/mmm$ ). Les atomes de cérium et de silicium occupent des sites 4(e) (0, 0,  $z_i$ ) tandis que les atomes de scandium occupent des sites 4(c) (0, ½, 0) (figure 1.4).

Figure 1.4 : Vue tridimensionnelle de la structure-type CeScSi.

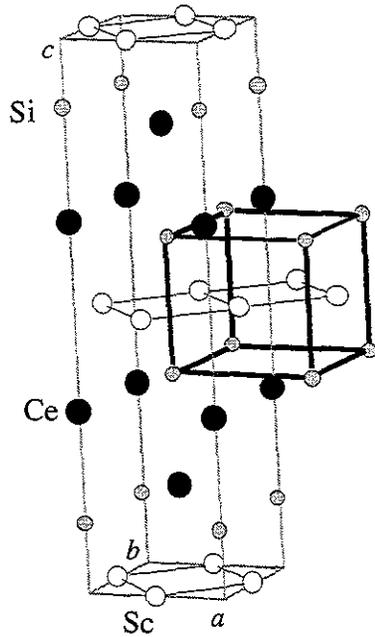


Figure 1.5 : Projections suivant [010] des structures CeFeSi et CeScSi (en gris :  $y = 1/2$ , sinon  $y = 0$ ).

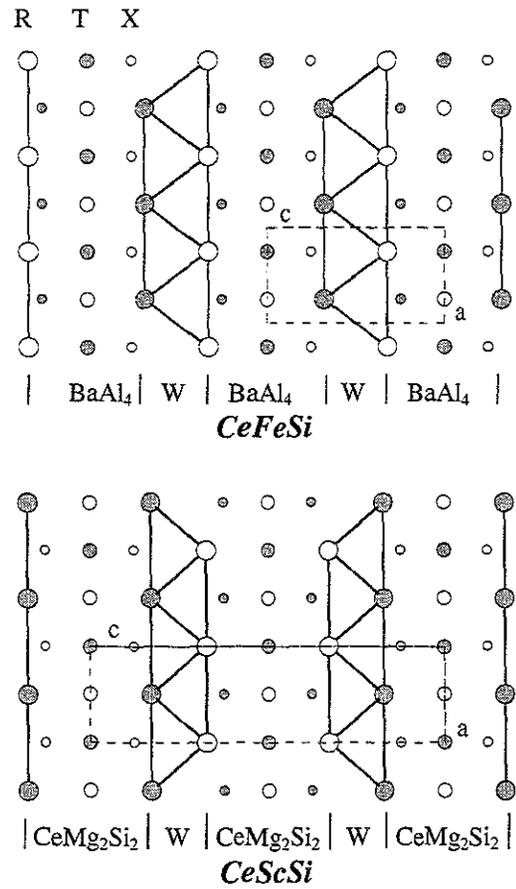
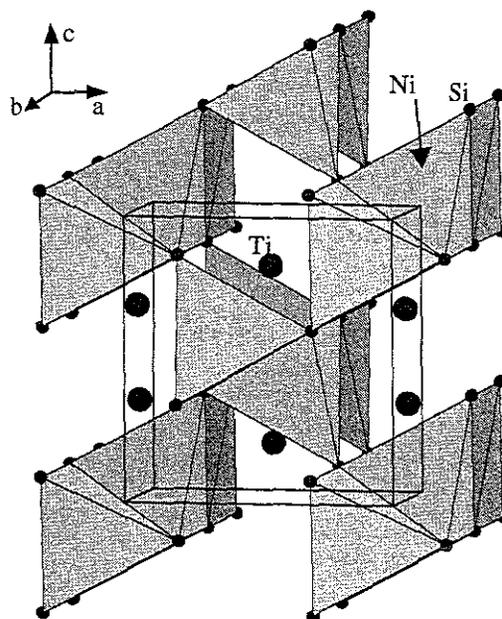


Figure 1.6 : Vue tridimensionnelle de la structure du composé TiNiSi.



Tout comme la structure-type CeFeSi, la structure-type CeScSi peut se décrire par un empilement le long de la direction  $c$  de plans carrés (001) d'atomes métalliques et de métalloïde suivant la même séquence : R – R – X – T<sub>2</sub> – X – R – R. Cependant, alors que la structure CeFeSi consiste en une intercroissance de blocs 'BaAl<sub>4</sub>' et 'W', la structure CeScSi correspond à une intercroissance de blocs 'CeMg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>' et 'W' (figure 1.5).

La structure CeMg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> dérive de la structure ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> par une simple translation suivant [ $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ , 0] d'une tranche X – R – X [1]. Si l'on applique la même translation aux tranches de type ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> de la structure CeFeSi (c'est-à-dire aux blocs 'BaAl<sub>4</sub>') de telle sorte qu'elles deviennent des tranches de type CeMg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, on obtient la structure-type CeScSi (figure 1.5).

La différence structurale essentielle entre les deux types 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. Dans les deux cas, quatre atomes T forment 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<sub>2</sub>, les distances T – X et T – R restant par ailleurs inchangées.

La sphère de coordination de R (NC = 13) est quasiment identique à celle décrite dans la structure CeFeSi, avec 4 atomes X, 4 T et 4 R à des distances relativement courtes. Cependant, l'élément R ne voit désormais plus qu'un seul atome X selon la direction  $c$ .

### 1.3. La structure-type TiNiSi

Le type structural TiNiSi a été caractérisé pour la première fois par C.B. Shoemaker et *al.* [7]. Il est très largement représenté parmi les composés intermétalliques RTX puisque environ un tiers d'entre eux adoptent cette structure [8]. TiNiSi cristallise dans le système orthorhombique avec le groupe d'espace  $Pnma$ . Chacun des atomes Ti, Ni et Si occupe une position 4(c) ( $x_i$ ,  $\frac{1}{4}$ ,  $z_i$ ). Les atomes R sont au centre de pyramides tétraogales déformées d'atomes X, et les atomes T dans des tétraèdres irréguliers de métalloïde. Chaque type de polyèdre s'enchaîne deux à deux par les arêtes suivant l'axe  $b$ , et par les sommets selon les autres directions (figure 1.6). Dans cette structure, le sous-réseau d'atomes T est caractérisé cette fois, par des chaînes en zigzag alignées le long de la direction  $b$ . Chaque atome T n'a

Figure 1.7 : Projection le long de [001] de la structure-type ZrNiAl.

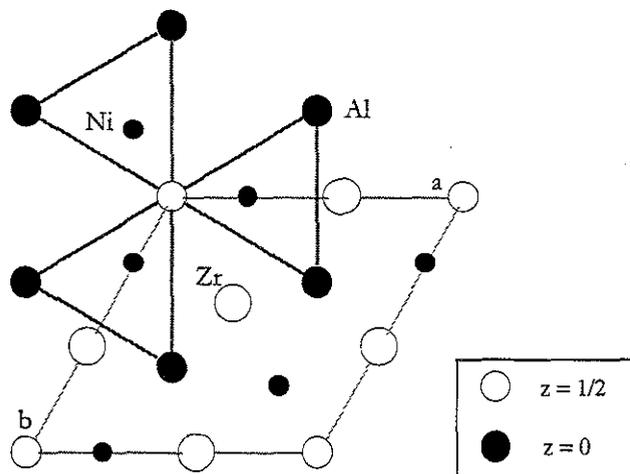


Figure 1.8 : Existence et distribution des différents types structuraux dans les composés équiatomiques RTX (T = Sc - Ni, X = Si ou Ge).

RTSi

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Y	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Sc
Sc	☒	☒	☒	☒			☒									
Ti																
V																
Cr																
Mn	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕		⊕	⊕	⊕/⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	♠
Fe	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕		⊕	⊕	⊕	⊕	⊕			⊕		⊗
Co	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕		⊕		⊕	⊗	⊗	⊗	⊗		⊗	⊗
Ni	◇	◇	◇	◇	⊗		⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗

RTGe

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Y	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Sc
Sc	☒	☒	☒	☒	☒		☒		☒							
Ti							⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕		⊕	
V																
Cr																
Mn	⊕	⊕	⊕	⊕/⊗	⊗		⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗/♠	♠	♠
Fe														⊕		♠
Co	⊕	⊕	⊕	⊕	⊗		⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗
Ni						*	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗

- ☒ CeScSi                      Ti<sub>5</sub>Ga<sub>4</sub>  
 ⊕ CeFeSi                      ◇ LaPtSi  
 ⊗ TiNiSi (ou Co<sub>2</sub>Si)      \* EuNiGe  
 ♠ ZrNiAl                        ⊕ YbFeGe

donc plus que deux atomes T premiers voisins. Les atomes R forment, quant à eux, des chaînes le long de l'axe  $a$ .

Ce type structural a la particularité de posséder un grand nombre de coordonnées ajustables. I. Ijjaali a pu montrer [5] que l'évolution de ces 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 (*i.e.* à l'affinité existant entre R et T).

## 1.4. La structure-type ZrNiAl

La structure de ZrNiAl a été citée pour la première fois par P.I. Krypyakevich et *al.* [9]. De nombreux composés ternaires RTX ont depuis été identifiés comme cristallisant dans ce type structural (groupe d'espace  $P-62m$ ), qui est une variante ordonnée du type Fe<sub>2</sub>P. Les atomes R occupent les sites pyramidaux 3(g) ( $x_R, 0, \frac{1}{2}$ ), les atomes de métal de transition occupent les sites tétraédriques 3(f) ( $x_T, 0, 0$ ) et les atomes de métalloïde se répartissent sur les sites 2(c) ( $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0$ ) et 1(b) ( $0, 0, \frac{1}{2}$ ) (figure 1.7). Les tétraèdres TX<sub>4</sub> partagent des sommets et les pyramides RX<sub>5</sub> des arêtes pour former des chaînes infinies parallèles à l'axe sénaire. Les atomes T sont aux sommets de triangles équilatéraux isolés les uns par rapport aux autres.

Dans cette structure, la dimension d'un polyèdre conditionne la dimension de l'autre. Les deux sites de R et T sont caractérisés par des distances interatomiques et des coordinations en métalloïde X voisines [10]. Le type ZrNiAl est donc particulièrement adapté à des composés ternaires dans lesquels la taille des atomes métalliques est peu différente.

## 1.5. Existence et stabilité relative de ces différents types structuraux

La figure 1.8 résume l'existence ainsi que la distribution des structures adoptées par les composés équiatomiques RTX pour T = Sc – Ni et X = Si ou Ge. Les types CeFeSi et TiNiSi sont les plus représentés parmi cette classe de composés. La structure-type ZrNiAl se rencontre surtout avec les indures RTIn (T = Ni, Cu, Rh, Pd, Pt ou Au) et les stannures RTSn (T = Rh, Pd, Ir ou Pt).

Seuls les composés RScSi et RScGe sont signalés avec la structure-type CeScSi, lorsque R est suffisamment gros (pour R = La – Gd dans les siliciures, R = La – Tb dans les germaniures) [6, 11, 12]. Avec les plus petits éléments R, le type structural  $Ti_5Ga_4$  (groupe d'espace  $P6_3/mcm$ ) est stabilisé [12].

Les germaniures de titane RTiGe n'ont été signalés avec la structure-type CeFeSi que pour les éléments R les plus lourds (R = Gd – Tm, Y) [13].

Les ternaires équiatomiques RMnSi cristallisent dans les trois types structuraux CeFeSi (R = La – Tb, Y), TiNiSi (R = Tb – Sc) et ZrNiAl (R = Sc) [5, 10, 14, 15]. Les composés RMnGe ont également été signalés avec les types CeFeSi (R = La – Nd, Sm [10]), TiNiSi (R = Nd, Tb, Yb),  $Co_2Si$  (R = Dy – Tm) et ZrNiAl (R = Yb, Sc) [15-18] (*Rq* : le type structural  $Co_2Si$  correspond à une distribution aléatoire des éléments T et X sur les sites de Ni et Si de la structure TiNiSi).

Les composés à base de fer n'existent presque que sous forme de siliciures RFeSi avec la structure-type CeFeSi pour R = La – Sm, Gd – Ho, Y [3, 10]. Le germaniure ScFeGe est isotype de ZrNiAl [19], et YbFeGe a été identifié récemment avec une structure de symétrie monoclinique [2].

Les ternaires base cobalt RCoX cristallisent dans le type CeFeSi avec les éléments R les plus légers [3] et dans le type TiNiSi avec les éléments R plus lourds.

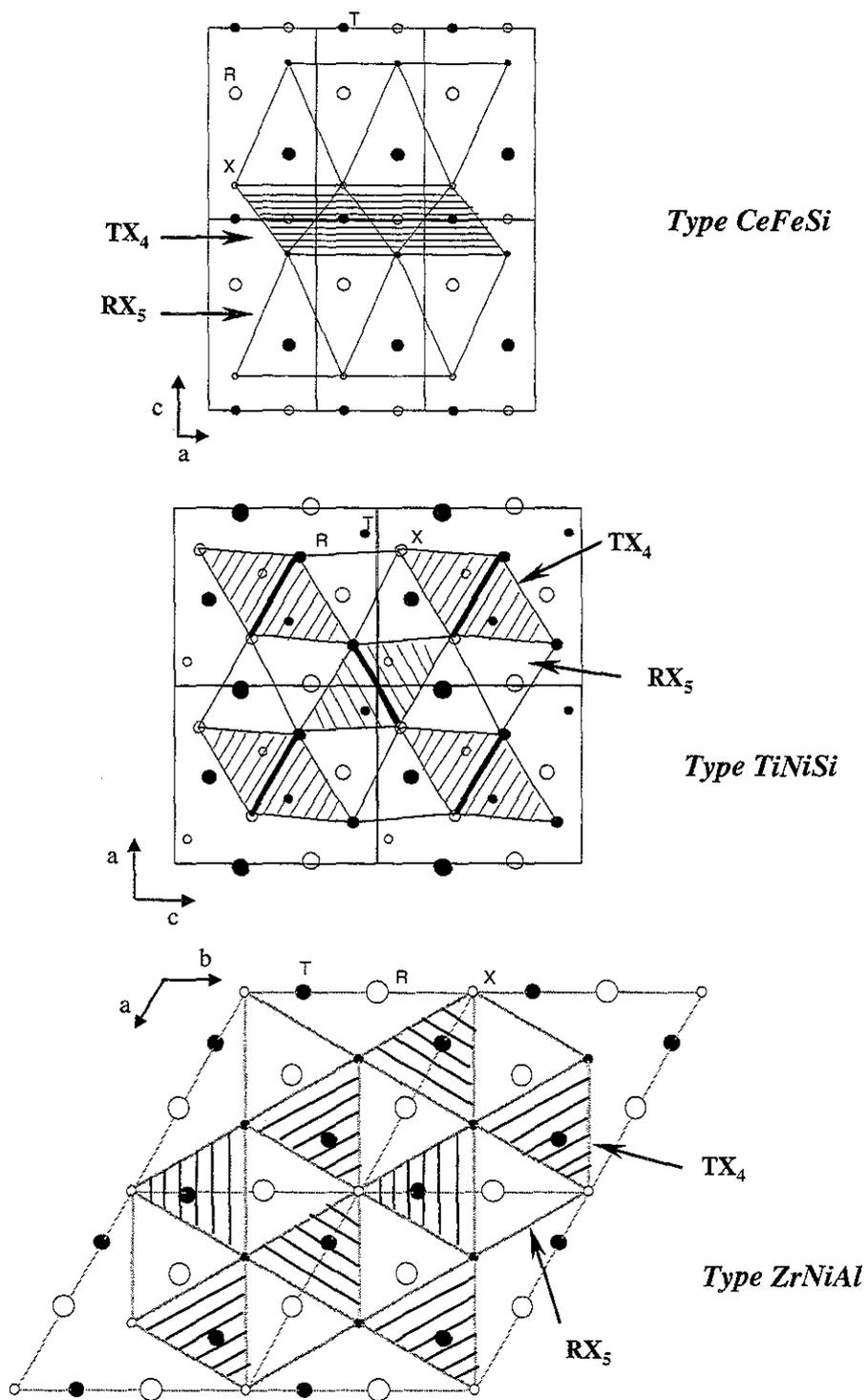
Enfin, les composés au nickel RNiX sont stables dans le type TiNiSi avec les éléments R les plus lourds uniquement (R = Gd – Lu, Y [20]). Les siliciures RNiSi avec R = La – Nd cristallisent dans la structure-type LaPtSi (quadratique) [21, 22].

Pour un métal T donné, ces évolutions structurales sont reliées à la taille de l'élément R, comme l'explique I. Ijjaali dans sa thèse [5]. 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 est une faible variation des coordonnées atomiques et des rapports de 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 est une transformation structurale qui conduit généralement à des changements significatifs des polyèdres de coordination des atomes R et T. Les trois types structuraux CeFeSi, TiNiSi et ZrNiAl sont, de ce point de vue, particulièrement intéressants

Figure 1.9 : Arrangement des tétraèdres  $TX_4$  et des pyramides  $RX_5$  dans les structures-types  $CeFeSi$ ,  $TiNiSi$  et  $ZrNiAl$ .



puisqu'ils ne diffèrent principalement que par l'arrangement tridimensionnel des polyèdres de coordination  $RX_5$  et  $TX_4$  (figure 1.9). En effet, dans le type CeFeSi, des tranches infinies de polyèdres  $RX_5$  sont séparées par des tranches de tétraèdres  $TX_4$ . Le type TiNiSi est, 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  $TX_4$ .

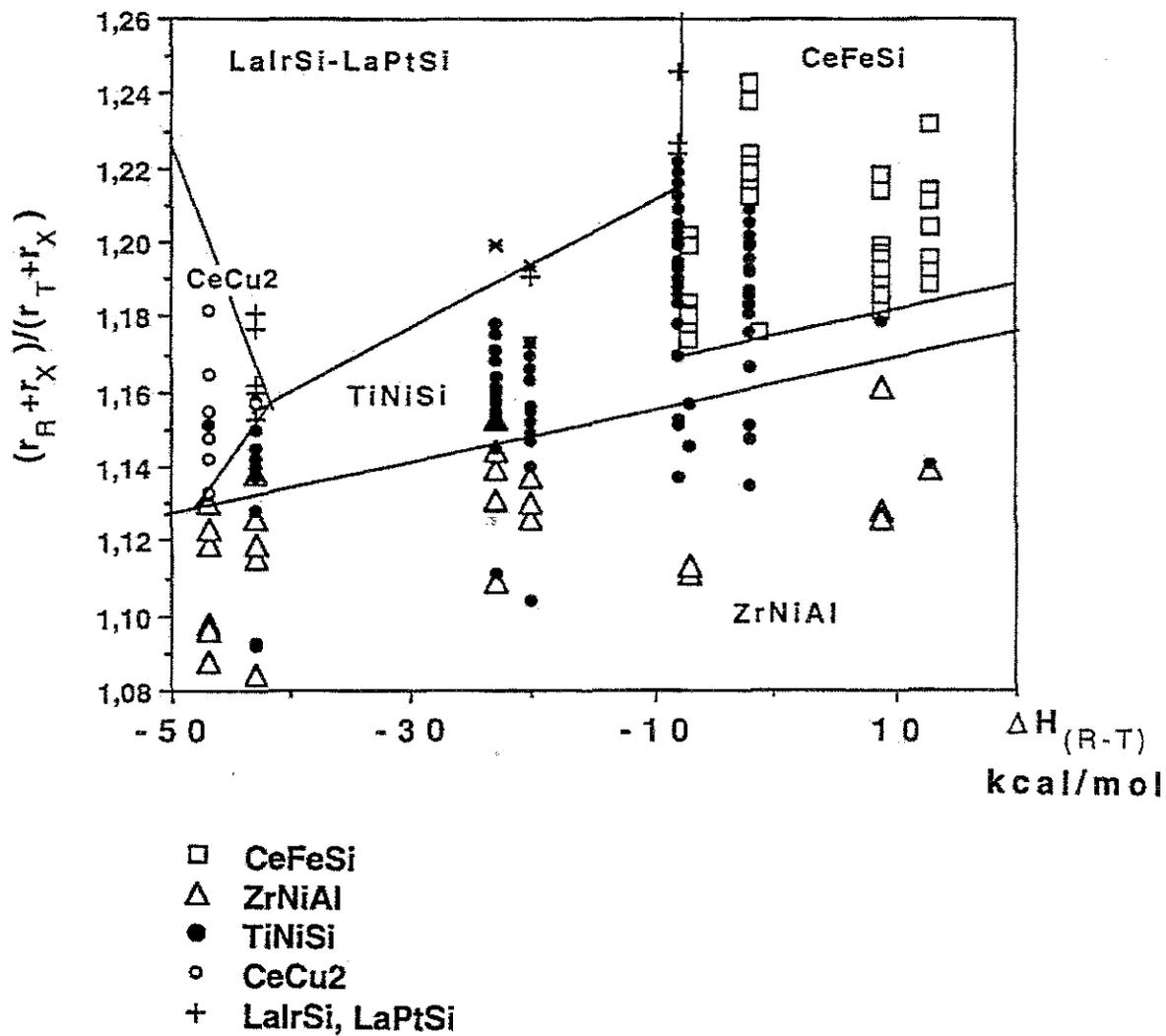
Ainsi, le type CeFeSi est capable de s'adapter à des éléments R de différentes tailles en modifiant l'épaisseur des tranches  $RX_5$  [5, 10]. De même, le type TiNiSi peut s'adapter en déformant les sections des canaux (R) et (T) [5]. Par contre, dans le type ZrNiAl, les volumes des colonnes  $RX_5$  et  $TX_4$  sont fortement corrélés. Cette caractéristique limite beaucoup plus l'adaptation de ce type structural à des éléments R de tailles variées : la structure ZrNiAl reste réservée à des systèmes RTX présentant de faibles différences de tailles entre les constituants R et T. Ce type est donc plutôt stabilisé avec les plus petits éléments R.

En ce qui concerne les polyèdres de coordination des atomes R, ils ne varient pas beaucoup entre le type TiNiSi et le type ZrNiAl. Par contre, la coordination de 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. Selon les forces relatives des interactions R - T et R - R, cette ségrégation a un effet déstabilisant plus ou moins marqué. Le changement structural du type CeFeSi au type TiNiSi, observé dans les composés base manganèse et base cobalt, pourrait donc provenir de différences d'affinités entre les éléments R et T [5].

Tout comme la structure-type CeFeSi, la structure-type CeScSi implique une grande ségrégation entre les espèces R et T et peut parfaitement s'adapter à des modifications de la taille de l'élément R. 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 X situés de part et d'autre des plans carrés (001) de métal de transition. Ceci suggère la possible création de faibles liaisons X - X qui augmenteraient la stabilité de ce type structural.

Les forces des interactions R - T peuvent être estimées à l'aide du modèle *empirique* proposé par Miedema [23, 24] pour décrire la formation d'alliages binaires à partir de leurs constituants élémentaires. Ce modèle établit notamment qu'aucune interaction ne peut exister entre un lanthanoïde et un élément de transition des groupes 4 à 6, tandis que l'affinité R - T

Figure 1.10 : Diagramme de stabilité des structures-types rencontrées pour les phases équiatomiques RTX.



augmente progressivement à partir du groupe 7 [25]. En s'appuyant sur ces prédictions, R. Welter a proposé dans sa thèse [10] un diagramme d'existence des différents types structuraux dans les siliciures, germaniures et stannures d'éléments de terres rares et de métaux de transition du groupe du fer et du manganèse. Ce diagramme est reproduit figure 1.10. Sur l'axe correspondant au critère géométrique figure le rapport  $A = (r_R + r_X)/(r_T + r_X)$ , où les valeurs  $r_i$  sont les rayons atomiques des éléments  $i$  [4]. Sur l'autre axe sont portées les enthalpies de formation des binaires RT tirées du modèle de Miedema [25]. Pour les faibles valeurs de  $A$ , on rencontre les isotopes de ZrNiAl, qui sont caractérisés par une faible différenciation de la taille des sites. Le type CeFeSi se rencontre dans la partie du diagramme correspondant à des rapports  $A$  importants et à de faibles interactions lanthanoïde – métal de transition ( $\Delta H_{R-T} > 0$ ). La partie centrale du diagramme est occupée par les isotopes de TiNiSi. On remarquera que le domaine à faibles interactions R – T est majoritairement occupé par les isotopes de CeFeSi et ZrNiAl. En résumé, ce diagramme permet de dégager certaines tendances :

- la structure-type CeFeSi est favorisée pour des éléments R et T de tailles très différentes et présentant très peu d'affinité (*i.e.* en général avec les éléments R les plus gros) ;
- lorsque l'affinité entre les espèces métalliques augmente et la différence de taille entre les métaux R et T diminue, on évolue progressivement vers la structure-type TiNiSi ;
- lorsque R et T sont de tailles très voisines, le type ZrNiAl est privilégié.

## 1.6. Bilan

Cette approche de la stabilité des différents types structuraux reste très approximative. Rappelons tout d'abord que le modèle de Miedema établit des règles *empiriques* : celles-ci ont remporté un succès considérable pour déterminer les signes et les ordres de grandeur des enthalpies de formation de très nombreux composés binaires, mais le modèle physique proposé par Miedema a été reconnu depuis plusieurs années comme incorrect, notamment parce qu'il ne tient pas du tout compte de la structure cristalline [26, 27]. De plus, dans les études précédentes, la nature du métalloïde a été quasiment ignorée : la stabilité relative des types structuraux n'a toujours été analysée qu'en termes de taille des éléments R et T (le

rayon  $r_X$  étant introduit dans le rapport  $A$  uniquement afin de ‘gommer’ les différences de tailles des atomes métalliques) et d’affinité  $R - T$ .

Le choix d’une structure cristalline particulière dépend de critères à la fois géométriques et électroniques. La taille des éléments impliqués 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 qui la constituent. Il est donc nécessaire de connaître la nature et les forces relatives de ces liaisons si l’on veut discuter, en toute rigueur, de la stabilité d’un type structural par rapport à un autre.

Nous nous sommes proposés d’adopter un nouveau type d’approche afin d’étudier et de comprendre la stabilité des phases RTX.

La figure 1.8 présentait de nombreuses lacunes, en particulier, en ce qui concernait les siliciures de titane et les composés RTX base vanadium ou base chrome. De plus, l’existence de germaniures RTiGe, isotypes de CeFeSi [13], pour les seuls éléments  $R$  les plus petits était également tout à fait surprenante puisque ce type structural était considéré comme particulièrement adapté aux gros éléments  $R$ . Il convenait donc, dans un premier temps, de préciser de manière rigoureuse ces résultats expérimentaux. C’est pourquoi nous avons effectué un important travail de synthèse et de caractérisation de siliciures et germaniures RTX afin de vérifier et de compléter les données de la figure 1.8.

Dans un second temps, nous nous sommes attachés à l’analyse des résultats expérimentaux en terme de liaisons chimiques  $R - R$ ,  $R - T$ ,  $R - X$ ,  $T - T$ ,  $T - X$  et éventuellement  $X - X$ . A cette fin, des calculs *ab initio* de structures électroniques et d’énergies totales ont été entrepris. Les résultats se sont montrés d’un apport considérable. Ils ont tout d’abord permis d’étudier l’influence de la nature du métal de transition  $T$  et du métalloïde  $X$  sur la stabilité du type CeFeSi parmi les composés équiatomiques RTX. Ils ont ensuite été étendus à la comparaison de la stabilité relative des types structuraux CeFeSi et CeScSi, rencontrés dans les composés RTiX. Enfin, ils ont permis une analyse plus fine du comportement magnétique du sous-réseau de manganèse dans les composés RMnX ( $X = Si$  ou  $Ge$ ) en fonction des différentes liaisons chimiques, et de l’arrangement structural, CeFeSi ou TiNiSi, adopté par ces matériaux.

## *Bibliographie*

1. E. Parthé, B. Chabot, dans : K.A. Gschneider, Jr, L. Eyring (Eds.) Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 6, North-Holland, Amsterdam, 1984, p. 133.
2. O. Sologub, P. Salamakha, G. Bocelli, S. Otani, T. Takabatake, J. Alloys Compd. 312 (2000) 196.
3. O.I. Bodak, E.I. Gladishevskii, P.I. Kripyakevitch, J. Struct. Chem., 11 (1970) 283.
4. E. Teatum, K. Gschneider, J. Waber, dans : W.B. Pearson (Ed.), The Crystal Chemistry and Physics of Metal and Alloys, Wiley, New York, 1972, p. 151.
5. I. Ijjaali, Thèse Université Nancy I, 1999, Nancy.
6. I.R. Mokra, O.I. Bodak, Akademiinuk Ukrainskoi Rsr, seruya A 4 (1979) 314.
7. C.B. Shoemaker, D.P. Shoemaker, Acta Crystallogr. 18 (1965) 900.
8. E. Hovestreydt, N. Engel, K. Klepp, B. Chabot, E. Parthé, J. Less-Common Met. 85 (1982) 247.
9. P.I. Krypyakevich, V.Ya. Markiv, Ya. Melnyk, Akademiinuk Ukrainskoi Rsr, seruya A 8 (1967) 750.
10. R. Welter, Thèse Université Nancy I, 1994, Nancy.
11. O.I. Bodak, Z.M. Shpyrka, I.R. Mokra, J. Alloys Compd. 247 (1997) 217.
12. A.V. Morozkin, Yu.D. Seropegin, V.K. Portnoy, A.V. Leonov, I.A. Sviridov, J. Alloys Compd. 278 (1998) L1.
13. A.V. Morozkin, Yu.D. Seropegin, A.V. Leonov, I.A. Sviridov, I.A. Tskhadadze, S.A. Nikitin, J. Alloys Compd. 267 (1998) L14.
14. B.Ya. Kotur, O.I. Bodak, O.Ya. Kotur, Dop. Akad. Nauk. Ukrainskoi Rsr, seruya A 42(8) (1980) 82.
15. M.L. Fornasini, F. Merlo, A. Palenzona, M. Pani, J. Alloys Compd. 335 (2002) 120.
16. G. Venturini, B. Malaman, E. Ressouche, J. Alloys Compd. 243(1-2) (1996) 98.
17. A.V. Morozkin, Yu.D. Seropegin, I.A. Sviridov, J. Alloys Compd. 269 (1998) L1.
18. R.V. Skolozdra, B.Ya. Kotur, R.I. Andrusyak, Yu.K. Gorelenko, Inorg. Mater. 27(8) (1991) 1371.
19. B.Ya. Kotur, R.I. Andrusjak, Dop. Akad. Nauk. Ukrainskoi Rsr, seruya B, (12) (1984) 41
20. A.E. Dwight, personal communication, 1981.
21. O.I. Bodak, M.G. Miskiv, A.T. Tyvanchuk, O.I. Kharchenko, E.I. Gladyshevskii, Inorg. Mater., 9 (1973) 777.

22. I. Mayer, I. Felner, *J. Solid State Chem.* 7 (1973) 292.
23. A.R. Miedema, R. Boom, F.R. de Boer, *J. Less-Common Met.* 41 (1975) 283.
24. A.R. Miedema, *Philips Tech. Rev.* 36 (1976) 217.
25. A.R. Miedema, *J. Less-Common Met.* 46 (1976) 67.
26. A.R. Williams, C.D. Gelatt, V.L. Moruzzi, *Phys. Rev. Lett.* 44 (1980) 429.
27. C.D. Gelatt, A.R. Williams, V.L. Moruzzi, *Phys. Rev. B* 27 (1983) 2005.

## Chapitre 2

### Synthèse des échantillons

Tous les composés étudiés durant ce travail ont été préparés à partir du mélange de leurs constituants : yttrium et lanthanoïdes (pureté > 99,99 %) utilisés sous forme de lingots ou limés en boîte à gants sous atmosphère d'argon purifié ; métaux de transition (pureté > 99,9 %) en lingots ou en poudre ; silicium et germanium (> 99,99 %) à l'état massif ou broyés, et carbone (pureté > 99,9 %) sous forme de paillettes de graphite.

Deux méthodes de fusion ont été mises en œuvre : fusion haute fréquence et fusion à l'arc.

La première, que nous avons le plus souvent utilisée, consiste à fondre les différents éléments constitutifs par chauffage inductif à haute fréquence. Les produits de départ sont placés dans un creuset de semi-lévitacion en cuivre refroidi. La fusion s'effectue sous atmosphère d'argon. Dans cette technique, les constituants 'métalliques', donc conducteurs, sont placés dans un champ d'induction haute fréquence, et sont le siège de courants de Foucault induits qui les portent à leur température de fusion. L'interaction entre les courants et le champ électromagnétique produit des forces de Laplace qui contrebalancent l'action de la pesanteur et homogénéisent le liquide en fusion. Le champ d'induction est produit par des spires tubulaires en cuivre, refroidies à l'eau, entourant le creuset cylindrique qui est également refroidi. Ce dernier est divisé en secteurs selon les génératrices du cylindre. La

forme des secteurs est telle que le gradient du champ magnétique produit des forces électromagnétiques qui diminuent le contact avec le creuset et permet ainsi d'éviter toute pollution de l'échantillon [1].

La seconde méthode consiste à fondre les différents éléments par chauffage à l'arc électrique (plasma d'argon). Les produits de départ, préalablement 'pastillés ensemble', sont placés sur un creuset de cuivre, refroidi à l'eau, et polarisé positivement. L'arc électrique est produit par une électrode en tungstène thorié, également refroidie, et polarisée négativement. La partie du matériau se trouvant en contact avec le cuivre reste à l'état solide et réalise un "auto creuset" évitant une pollution par l'élément constituant le creuset ; il convient de retourner l'échantillon pour l'homogénéiser. Cette technique permet, d'une part, d'atteindre de très hautes températures et, d'autre part, de pouvoir fondre des échantillons dont les éléments constitutifs présentent des températures de fusion très différentes (faible perte des éléments à forte tension de vapeur).

Les alliages polycristallins ainsi obtenus ont été, pour la plupart, soumis à des recuits en ampoules de silice, scellées sous atmosphère d'argon (environ 200 mm Hg). Les températures et les durées de ces traitements thermiques sont adaptées au type d'échantillon. Les recuits ont tous été suivis d'une trempe à l'eau.

La nature et la pureté des différents produits obtenus ont tout d'abord été contrôlées par diffraction des rayons X sur poudre. Des clichés de diffraction ont été effectués en chambre de Guinier (NONIUS, rayonnement Cu  $K_{\alpha 1}$  ou Co  $K_{\alpha 1}$ ) avec un étalon interne de silicium de haute pureté ( $a = 5,4309 \text{ \AA}$ ). Pour confirmer les hypothèses structurales, les intensités observées ont été comparées à des intensités calculées à l'aide du programme LAZY-PULVERIX [2]. Le programme U-FIT [3] a ensuite permis l'affinement des paramètres de maille par une méthode des moindres carrés à partir des distances réticulaires mesurées sur les clichés.

Un grand nombre de composés nouveaux a ainsi été synthétisé. La connaissance précise et la maîtrise de leur stœchiométrie étant primordiales, nous avons complété la caractérisation de nos échantillons par des analyses à la microsonde électronique, afin de déterminer très précisément la composition des phases présentes.

### *Analyse à la microsonde électronique*

Les analyses à la microsonde électronique (CAMECA SX50) ont été réalisées au Service Commun de Microanalyse Electronique de l'Université Henri Poincaré - Nancy I.

Les échantillons sont enrobés dans une résine polymérisant à froid, avec les témoins, polis avec une pâte diamantée jusqu'à une granulométrie de 1  $\mu\text{m}$  (polissage 'miroir') et métallisés, la plupart du temps, au carbone. Les témoins contiennent les différents éléments à analyser, généralement sous forme d'alliages binaires ou ternaires de composition définie. Ils sont choisis de manière à ce que les effets de matrice et les déplacements chimiques des éléments soient les plus proches possibles de ceux de l'échantillon dont on souhaite connaître la composition précise. Dans la mesure du possible, nous avons utilisé des composés  $\text{RT}_2\text{X}_2$  connus en guise de témoins.

La tension d'analyse de chaque élément (hormis le carbone) est égale à trois fois la valeur du seuil du niveau émetteur envisagé ( $\text{K}_\alpha$ ,  $\text{L}_\alpha$ , ...). Les mesures sont corrigées à l'aide d'un programme de correction ZAF (mode de calcul PAP [4]).

Les caractéristiques et les résultats de toutes ces synthèses sont exposés dans la suite de ce chapitre, pour chaque série de composés.

### *Composés de formule $\text{RTiX}$*

#### *Les germaniures $\text{RTiGe}$*

Avant ce travail, les composés  $\text{RTiGe}$  avaient été stabilisés pour  $\text{R} = \text{Gd} - \text{Tm}$  [5]. Nous avons étendu l'étude de cette famille de composés aux éléments de terres rares légères ( $\text{R} = \text{La} - \text{Sm}$ ). L'identification de ces nouveaux matériaux a montré qu'ils étaient isotypes de  $\text{CeFeSi}$ , quel que soit l'élément  $\text{R}$ .

Nous avons préparé des échantillons de l'ensemble des germaniures  $\text{RTiGe}$  ( $\text{R} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd} - \text{Tm}, \text{Lu}, \text{Y}$ ) par fusion au four à induction. Les matériaux ont généralement été obtenus à partir des mélanges stœchiométriques des différents constituants. Toutefois, les lanthanoïdes  $\text{R} = \text{La} - \text{Nd}$  et surtout  $\text{Sm}$  ayant tendance à se volatiliser lors des fusions, nous les avons introduits avec un léger excès, déterminé de manière expérimentale en répétant les synthèses. Dans la plupart des échantillons ainsi obtenus, nous ne sommes malheureusement jamais parvenus à totalement nous affranchir de la présence des impuretés binaires  $\text{R}_3\text{Ge}_3$  et  $\text{Ti}_3\text{Ge}_3$ . En revanche, étant donnée leur très faible proportion, leur présence ne s'est pas révélée gênante lors de l'étude magnétique des composés  $\text{RTiGe}$ .

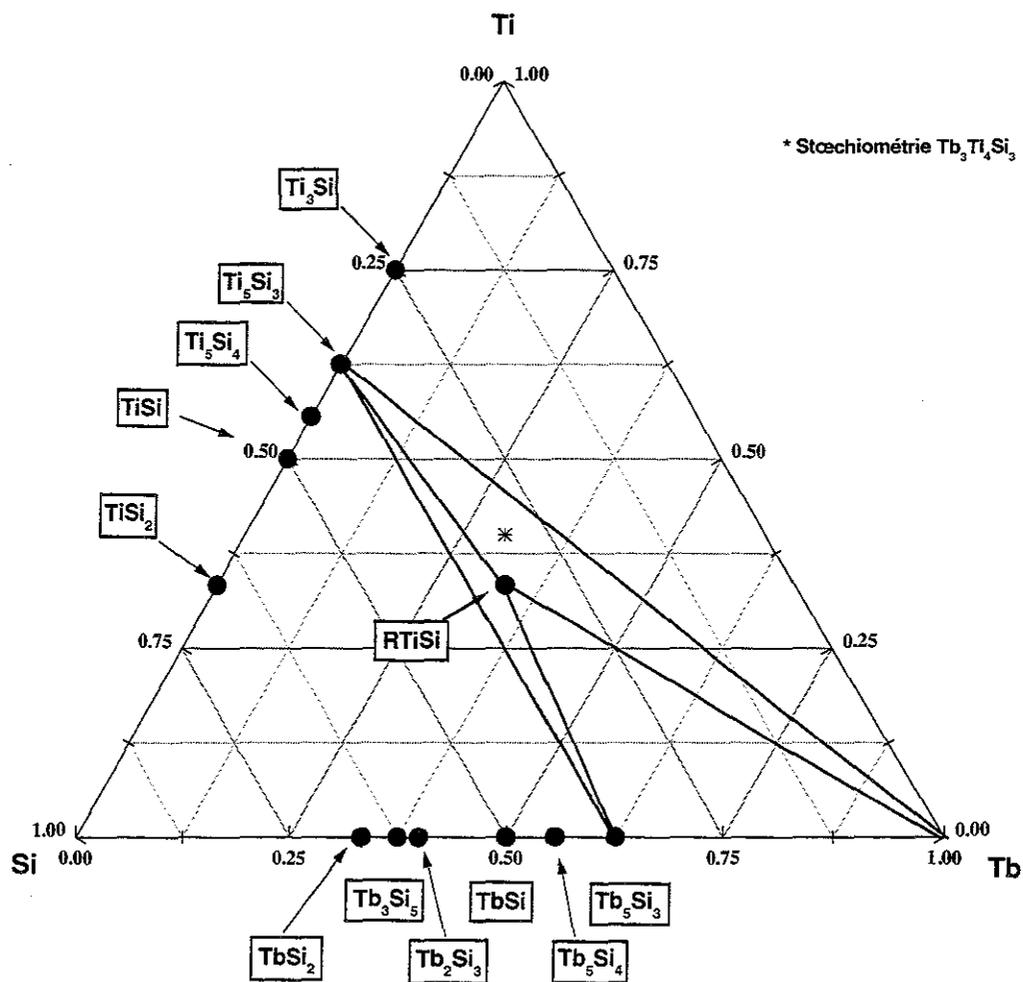


Figure 2.1 : Diagramme ternaire Tb – Ti – Si partiel à 1273 K.

### Les siliciures RTiSi

Aucun composé RTiSi n'était signalé avant cette étude. Nos essais de synthèse ont ainsi permis de mettre en évidence une nouvelle famille de siliciures ternaires pour R = Gd – Tm, Lu et Y. Lors de tous ces essais, nous ne sommes pas parvenus à stabiliser les composés RTiSi avec des éléments R légers (R = La – Nd, Sm). Toutes les tentatives ont systématiquement conduit à la formation des composés binaires  $R_5Si_3$  et  $Ti_5Si_3$ , et ce quel que soit le traitement thermique effectué.

Les siliciures RTiSi (R = Gd – Tm, Lu, Y) ont tous été préparés par fusion au four à induction. Nos premiers essais de synthèse avec la stœchiométrie ' $R_1Ti_1Si_1$ ' ont abouti à la présence, en assez grande quantité, des impuretés magnétiques  $R_5Si_3$ , présence excluant toute étude magnétique correcte. La recherche d'une stœchiométrie optimale a montré que la stœchiométrie de départ ' $R_3Ti_4Si_3$ ' était la mieux adaptée pour éviter l'apparition de ces impuretés magnétiques. En contrepartie, l'impureté non magnétique  $Ti_5Si_3$  a toujours été obtenue en équilibre avec le composé équiatomique. Lors des analyses à la microsonde, des traces de Gd et de Tb métalliques ont également été détectées dans les échantillons GdTisi et TbTiSi. Elles sont liées, de toute évidence, à la présence, dans les diagrammes ternaires d'équilibre R – Ti – Si correspondants, d'un domaine triphasé ' $RTiSi - Ti_5Si_3 - R$ ' (figure 2.1). Enfin, il est à noter que, en dépit de la stœchiométrie employée, l'échantillon DyTiSi contient toujours une très faible quantité de  $Dy_5Si_3$ .

Remarque : au cours de ce travail, A.V. Morozkin a également signalé l'existence des siliciures RTiSi (R = Gd – Er, Lu, Y) [6, 7].

Tous les échantillons RTiGe et RTiSi, synthétisés par fusion haute fréquence, ont ensuite été soumis à un recuit de deux semaines à 1273 K.

### **Composés de formules RVX et RCrX**

Aucun composé intermétallique ternaire RTX (R = Sc, Y, La ou lanthanoïde ; T = Cr, V ; X= Si, Ge) n'était signalé avant ce travail. De nombreux essais de synthèses ont donc été effectués au sein des systèmes ternaires R - V - X et R – Cr – X, afin de stabiliser d'éventuels composés équiatomiques à base de vanadium RVX ou de chrome RCrX. Malheureusement, aucun composé de ce type n'a pu être obtenu au cours de ces travaux.

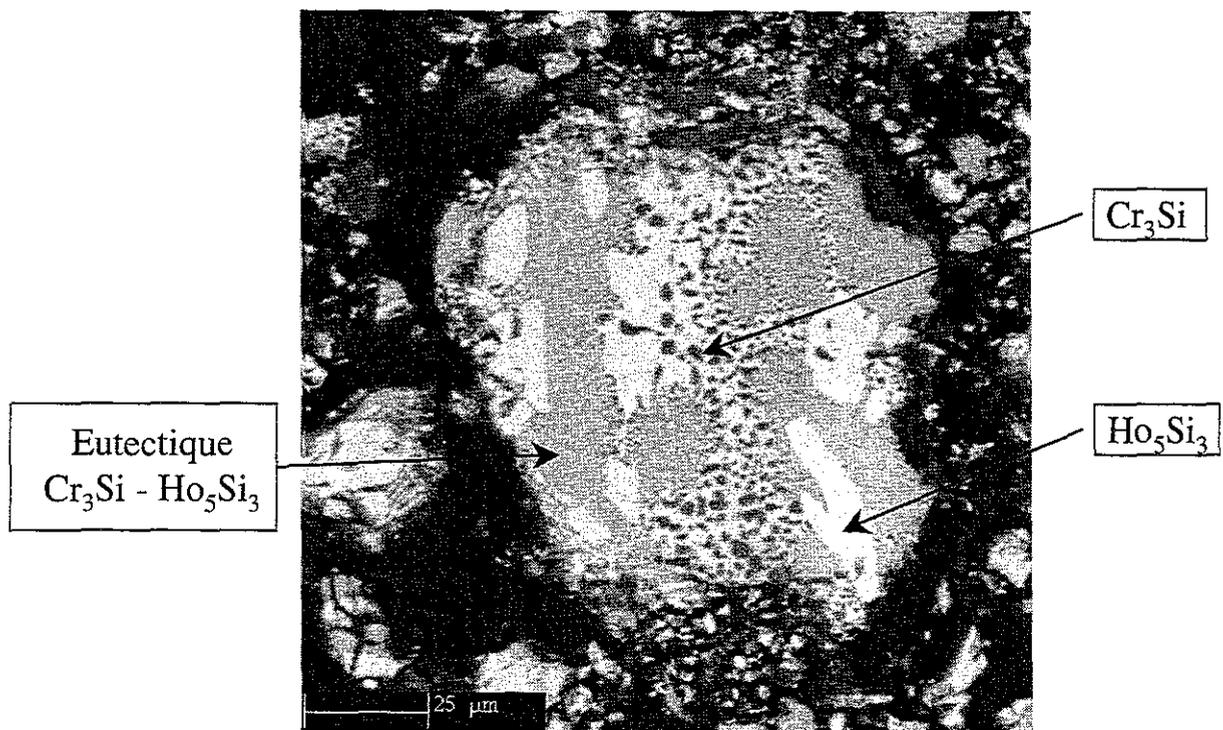


Figure 2.2 : Image en mode BSE (électrons rétrodiffusés) d'un échantillon de 'HoCrSi' fondu (tension d'accélération : 20 kV).

- systemes R-V-Si et R-V-Ge

Les premières fusions que nous avons effectuées au four à induction ont montré que le vanadium ( $T_f(V) = 2163$  K) fondait particulièrement mal et ne réagissait pas avec les éléments R et X. Ainsi, la grande majorité des échantillons obtenus étaient simplement biphasés avec, d'un côté, le binaire RX et, de l'autre, du vanadium métallique presque intact. Nous avons donc réalisé la plupart des fusions à l'aide d'un four à arc électrique, espérant atteindre par cette méthode des températures suffisamment élevées pour faire réagir le vanadium avec les autres éléments présents. Malheureusement, les essais effectués à partir des mélanges stœchiométriques des éléments purs (R = Ce, Nd, Tb et Er, et X = Si ou Ge) ne nous ont permis d'obtenir que des phases du type RGe, RSi (ou  $RSiV_{-0,05 \text{ à } 0,2}$ ),  $R_5Ge_3$ ,  $V_3Ge$ ,  $V_5Si_3$ , ici encore très souvent en présence de vanadium n'ayant pas réagi. Les multiples traitements thermiques n'ont pas modifié la nature des phases obtenues à la fusion, et ce quelle que soit la température du recuit ( $T = 800, 900, 1000, 1100$  ou  $1200$  K). Différentes stœchiométries (' $R_3V_4X_3$ ', ' $R_{1,2}V_{1,2}X$ ', ou ' $RVX_{1,1}$ ') ont également été testées, mais nous avons toujours obtenu les mêmes types de phases, en proportions variables.

- systemes R-Cr-Si et R-Cr-Ge

Les mélanges stœchiométriques des éléments purs ont été fondus par fusion haute fréquence ou au four à arc électrique, le chrome fondant parfois très difficilement ( $T_f(Cr) = 2130$  K). Avec R = Ce, Nd, Gd, Tb, Ho, Tm, Lu et Y, les essais ont conduit à la formation de nombreuses phases binaires ou ternaires :

- pour X = Si : les binaires  $R_5Si_3$  et  $Cr_3Si$  ont été systématiquement obtenus, comme le montre la photo, prise en mode 'électrons rétrodiffusés', d'un échantillon de 'HoCrSi' (figure 2.2).  $Cr_3Si$  apparaît en noir, et  $Ho_5Si_3$  en blanc. Les deux phases binaires sont finement entremêlées au niveau des zones qui apparaissent grises, et qui ont en fait un aspect 'peau de léopard'. Cette microstructure est caractéristique de l'existence d'un eutectique entre  $Cr_3Si$  et  $Ho_5Si_3$ . Les analyses à la microsonde ont également parfois révélé la présence des siliciures RSi, d'alliages ternaires du type  $R_2Cr_4Si_3$  ou  $R_2Cr_3Si_5$  en très faibles quantités ou même des composés  $RCr_2Si_2$  [8] pour les plus petits éléments R (Gd – Tm, Lu, Y).
- pour X = Ge : des binaires comme  $Cr_3Ge$ , RGe,  $R_5Ge_3$ , ou  $R_5Ge_4$ , et des ternaires du type  $R_2CrGe_2$  ou  $RCr_2Ge$ , la plupart du temps en équilibre avec du chrome métallique.

Les recuits effectués à différentes températures ( $T = 800, 900, 1000, 1100$  et  $1200$  K), pendant des durées allant de 1 à 6 semaines, n'ont pas changé la nature des produits obtenus à la fusion. De même, les nombreuses tentatives menées en décalant la composition des mélanges initiaux (' $R_3Cr_4X_3$ ', ' $R_{1,5}Cr_{1,5}X$ ', ' $R_{1,2}CrX$ ', ou encore ' $RCrX_{1,1}$ ', par exemple) n'ont eu pour principal effet que de modifier les proportions des différentes phases.

### ***Composés de formules RTiGeC<sub>x</sub> et RCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>C***

#### ***Les composés RTiGeC<sub>x</sub>***

Comme le montrera la suite de ce mémoire, l'idée d'utiliser du carbone comme élément d'insertion dans les composés RTiGe, pour induire une transition structurale du type CeFeSi au type CeScSi, provient de considérations cristallographiques. Des calculs de structures électroniques ayant confirmé cette hypothèse, nous avons tenté de synthétiser des composés RTiGeC<sub>x</sub> quel que soit l'élément de terre rare. Sept nouveaux matériaux ont ainsi pu être préparés pour  $R = Gd - Tm, Y$ .

Ils ont tous été obtenus par fusion haute fréquence du mélange des éléments purs. Le carbone a été tout d'abord pastillé avec le métal de transition et le métalloïde, puis la pastille fondue avec le morceau d'yttrium ou de terre rare. La stœchiométrie de départ  $R_3Ti_4Ge_3C_{1,5}$  a été utilisée, l'excès de titane visant, ici encore, à éviter l'apparition d'impuretés magnétiques du type  $R_5Ge_3$ . Les composés RTiGeC<sub>x</sub> ont été identifiés par diffraction des rayons X et les impuretés détectées sont essentiellement du type  $Ti_5Ge_3C_x$  ( $x < 1$ ). Les solutions solides  $R_5Ge_3C_x$  [9] ont également été observées en quantités non négligeables dans les échantillons à l'erbium et au thulium, et sous forme de traces dans les autres échantillons. Avec les éléments de terres rares plus légères, seuls les composés ternaires RTiGe isotypes de CeFeSi, en équilibre avec des carbures du type  $Ti_5Ge_3C_x$  et  $R_5Ge_3C_x$ , ont été obtenus. Le très faible pourcentage massique, et surtout la faible énergie des raies d'émission X du carbone ne nous ont pas permis de doser précisément cet élément à l'aide de la microsonde. Il est toutefois à noter que des dosages 'par différence' nous ont, la plupart du temps, permis d'estimer assez grossièrement les teneurs en carbone des différentes phases formées.

Comme nous le verrons dans le *Chapitre 4* du présent mémoire, la diffraction des neutrons s'est révélée un outil indispensable pour déterminer plus précisément la quantité  $x$  de carbone présent dans les composés RTiGeC<sub>x</sub>. Cette étude conduit à des valeurs de  $x$  de l'ordre de 0,1.

### Les composés $RCr_2Si_2C$

En ce qui concerne les composés  $RCr_2Si_2C$ , leur existence a été mise en évidence lors d'essais de synthèse visant à stabiliser des phases de type  $RCrSiC_x$ , grâce à l'insertion de carbone.

Nos synthèses ont permis la découverte de onze nouveaux composés au chrome  $RCr_2Si_2C$  pour  $R = La - Nd, Sm, Gd - Er, Y$ . Ils ont été, pour la plupart, obtenus à partir du mélange stœchiométrique de leurs constituants. Un léger excès de lanthanoïde a toutefois été utilisé pour  $R = La - Nd$  et  $Sm$ , afin de tenir compte de leur volatilisation partielle à haute température. Dans cette famille de composés, un taux de remplissage en carbone égal à 1 a été à la fois confirmé par diffraction des rayons X sur monocristaux et par diffraction des neutrons sur poudre. Excepté pour  $R = Ho$  et  $Er$ , les seules impuretés détectées sont les carbures de formule générale  $RC_2$  [9] et les composés binaires  $RSi$ , en proportions extrêmement faibles. Les analyses à la microsonde n'ont révélé aucune autre phase parasite. En ce qui concerne les composés à l'holmium et à l'erbium, tous nos essais ont conduit à des échantillons polyphasés. La microanalyse et la diffraction des rayons X montrent que la phase de stœchiométrie  $RCr_2Si_2C$  est présente mais accompagnée de nombreuses phases parasites de type  $RCr_4Si_3C_{-1,5}$  et  $R_2CrSi_2C_{-1}$ , ainsi que des ternaires  $RCr_2Si_2$  isotypes de  $ThCr_2Si_2$  [6].

*Remarque :* durant ce travail, Tang et al. ont également signalé l'existence du composé  $CeCr_2Si_2C$  [10].

### **Composés de formule $RMnX$**

Les composés intermétalliques à base de manganèse  $RMnX$  ( $X = Si, Ge$ ) étaient connus avant ce travail [11 et références du chapitre 6]. Le but des synthèses que nous avons effectuées était d'obtenir des échantillons purs destinés à des études structurales et magnétiques, notamment par diffraction des neutrons sur poudre. Nous avons donc synthétisé, par fusion haute fréquence, les sept composés  $RMnX$  suivants :  $YMnGe(Si)$ ,  $ErMnSi$ ,  $(Dy - Tm)MnGe$ .

Le manganèse ayant tendance à se volatiliser à haute température, un léger excès ( $\approx 5\%$  at.) a été introduit dans les mélanges initiaux. Des recuits de une à deux semaines à 1273 K ont ensuite été effectués. Les principales impuretés détectées lors des analyses à la microsonde électronique sont des binaires ou des pseudo-binaires du type  $R_5X_3$  et  $RX_{1-x}Mn_x$

( $x \sim 0,1$ ). Une très faible quantité de  $\text{ErMn}_2\text{Si}_2$  a également pu être identifiée dans l'échantillon  $\text{ErMnSi}$ .

### *Obtention de monocristaux*

L'ensemble de ce travail de thèse repose sur une connaissance approfondie de la structure cristalline de tous les composés étudiés. Pour ce faire, un certain nombre de matériaux ont été analysés par diffraction des rayons X sur monocristal. Les échantillons monocristallins de petite taille (diamètre moyen de l'ordre de  $40 \mu\text{m}$ ) nécessaires à cette technique de mesure ont été extraits des lingots bruts de fusion. Un refroidissement lent engendre la création de poches de retassure à l'intérieur desquelles la croissance de monocristaux est favorisée.

### **Conclusions**

En résumé, tout ce travail de recherche de nouveaux matériaux et de préparation d'échantillons les plus purs possibles a permis :

- d'étendre la série des composés  $\text{RTiGe}$  [5] aux éléments de terres rares légères,
- de mettre en évidence l'existence de deux nouvelles familles de composés ternaires  $\text{RTiSi}$  ( $\text{R} = \text{Gd} - \text{Tm}, \text{Lu}, \text{Y}$ ) et pseudo-quaternaires  $\text{RTiGeC}_x$  ( $\text{R} = \text{Gd} - \text{Tm}, \text{Y}; x \sim 0,1$ ),
- d'établir l'absence de composés équiatomiques ternaires dans les systèmes  $\text{R} - \text{Cr} - \text{X}$  et  $\text{R} - \text{V} - \text{X}$  ( $\text{R} = \text{Y}, \text{La}$  ou lanthanoïde et  $\text{X} = \text{Ge}, \text{Si}$ ),
- de synthétiser la série de composés quaternaires  $\text{RCr}_2\text{Si}_2\text{C}$  ( $\text{R} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd} - \text{Er}, \text{Y}$ ) qui définissent un nouveau type structural.

## *Bibliographie*

1. B.A. Smith, *Mat. Res. Bull.* 14 (1979) 431.
2. K. Yvon, W. Jeitschko, E. Parthé, Programme LAZY-PULVERIX, *J. Appl. Cryst.* 10 (1977) 73.
3. M. Evain, Programme U-FIT, Institut des Matériaux de Nantes.
4. J.L. Pouchon, F. Pichoir, *Rech. Aerosp.* 3 (1984) 13.
5. A.V. Morozkin, Yu.D. Seropegin, A.V. Leonov, I.A. Sviridov, I.A. Tskhadadze, S.A. Nikitin, *J. Alloys Comp.* 267 (1998) L14.
6. A.V. Morozkin, *J. Alloys Comp.* 284 (1999) L7.
7. A.V. Morozkin, *J. Alloys Comp.* 289 (1999) L10.
8. A. Dommann, F. Hulliger, Ch. Baerlocher, *J. Less-Common Met.* 138 (1988) 113.
9. G.Y. Adachi, N. Imanaka, Z. Fuzhong dans : K.A. Gschneider Jr. and L.Eyring (Eds.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 15, North Holland, Amsterdam, 1991, p. 61.
10. C. Tang, S. Fan, M. Zhu, *J. Alloys Comp.* 299 (2000) 1.
11. B.Ya. Kotur, O.I. Bodak, O.Ya. Kotur, *Dop. Akad. Nauk. Ukrainskoi Rsr*, seruya A 42(8) (1980) 82.

## Chapitre 3

### Etude des composés RTX (R = Y, La et lanthanoïde ; T = Ti, V, Cr, Mn et Fe ; X = Si et Ge)

#### 3.1. Introduction

Comme nous l'avons vu dans le *chapitre 1*, le type structural CeFeSi était jusqu'alors stabilisé pour des systèmes impliquant les plus gros lanthanoïdes, les composés des plus petits éléments R cristallisant préférentiellement dans les types TiNiSi ou ZrNiAl. Par conséquent, la stabilisation de composés RTiGe isotypes de CeFeSi avec les seuls éléments R les plus lourds [1] était très étonnante. Elle nous a incité à réexaminer l'existence de ces équiatomiques base titane pour toute la série des éléments de terre rare et en particulier avec les éléments R légers (La – Nd, Sm). Nos essais de synthèse ayant abouti à l'obtention de ces matériaux, quel que soit l'élément R, nous avons entrepris leurs caractérisations structurale et magnétique. Tout naturellement, notre intérêt a aussi porté sur l'existence des siliciures RTiSi. Les huit nouveaux composés préparés (R = Gd – Tm, Lu, Y) ont été étudiés de façon analogue et leur comportement comparé à celui des germaniures correspondants

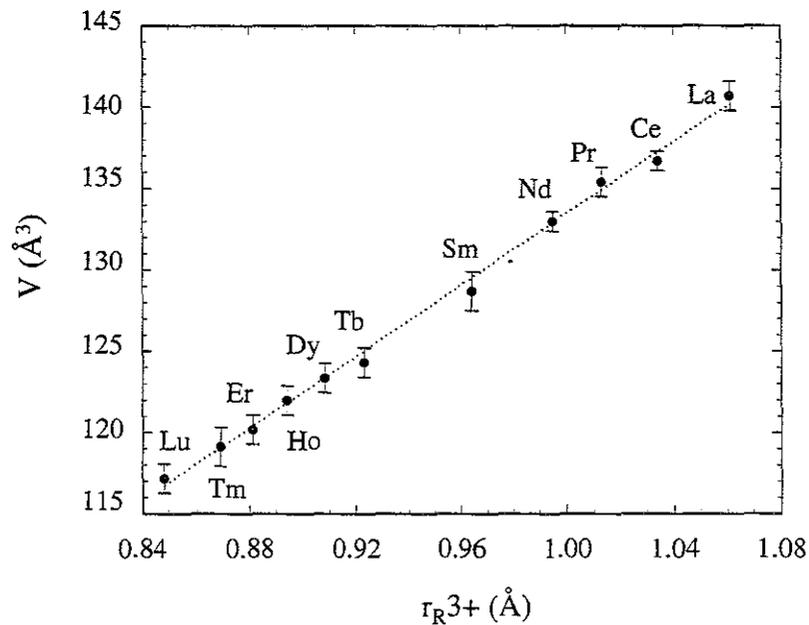
La seconde partie de ce travail a été consacrée à une étude théorique des différentes liaisons chimiques présentes dans les équiatomiques RTX lorsque T est un métal de transition *3d*. En nous appuyant sur des calculs de structures électroniques (méthode KKR), nous avons en particulier, tenté d'expliquer :

Tableau 3.1 : Paramètres de maille des composés RTiGe (R = La – Nd, Sm, Gd – Tm, Lu, Y).

Composé	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$c/a$
LaTiGe	4,170(8)	8,090(9)	140,7(9)	1,940
CeTiGe	4,143(1)	7,960(4)	136,7(2)	1,921
PrTiGe	4,136(1)	7,913(3)	135,4(3)	1,913
NdTiGe	4,114(2)	7,857(3)	133,0(2)	1,909
SmTiGe	4,077(3)	7,742(8)	128,7(4)	1,899
GdTiGe(*)	4,046(1)	15,378(5)	251,7(5)	3,800
TbTiGe	4,036(1)	7,634(5)	124,3(3)	1,891
DyTiGe	4,028(2)	7,602(4)	123,3(3)	1,887
HoTiGe	4,018(1)	7,556(4)	121,9(3)	1,880
ErTiGe	3,997(2)	7,521(7)	120,2(3)	1,881
TmTiGe	3,988(3)	7,490(8)	119,1(4)	1,878
LuTiGe	3,973(2)	7,423(4)	117,2(4)	1,868
YTiGe	4,034(1)	7,600(4)	123,7(1)	1,884

(\*) forme CeScSi.

Figure 3.1 : Evolution du volume de maille en fonction du rayon ionique de  $R^{3+}$  dans les composés RTiGe.



- le domaine de stabilité du type structural CeFeSi des composés au titane RTiX qui diffère avec la nature de X,
- l'absence totale de composés RTX lorsque T est le chrome ou le vanadium et plus généralement, la stabilité de la structure-type CeFeSi lorsque T est un métal de la première série de transition (Fe, V, Cr et Mn).

## 3.2. Les germaniures de titane RTiGe (R = Y, La - Nd, Sm, Gd - Tm, Lu)

### 3.2.1. Résultats cristallographiques

Les composés RTiGe (R = Y, La – Nd, Sm, Gd – Tm, Lu) ont été clairement identifiés dans nos échantillons ‘bruts de fusion’. Six nouveaux composés (R = La - Nd, Sm, Lu) ont ainsi pu être stabilisés. L'analyse des clichés de diffraction X (Guinier Co  $K\alpha$ ) montre sans ambiguïté que tous ces composés cristallisent dans la structure-type CeFeSi, à l'exception de GdTiGe.

Les paramètres de maille, affinés à partir des clichés de diffraction X sur poudre, sont regroupés dans le tableau 3.1. L'évolution du volume de la maille en fonction du rayon de l'atome de lanthanoïde indique un état trivalent du cérium dans CeTiGe (figure 3.1). Tous les composés sont caractérisés par des rapports  $c/a$  plus importants que ceux mesurés dans les autres siliciures et germaniures RTX isotypes (T = Mn, Fe, Co ou Ru) [2]. Si l'on prend en compte le fait que l'atome de titane est le plus gros des atomes de métal de transition considérés, les composés RTiGe présentent donc des paramètres  $a$  remarquablement petits.

Morozkin *et al.* affirment avoir réussi à stabiliser GdTiGe dans la structure CeFeSi grâce à une trempe rapide [1]. Cependant, malgré de nombreux essais de synthèse, nous n'avons jamais réussi à préparer cette phase, le composé GdTiGe n'ayant pu être obtenu que dans la structure-type CeScSi. Il est également important de signaler que dans le cas du composé TbTiGe, un recuit de longue durée (> 4 semaines) à 1073 K entraîne une transformation structurale très partielle du type CeFeSi vers le type CeScSi. Cette évolution n'a pas été observée avec les autres composés. Tous ces résultats suggèrent que les composés GdTiGe et TbTiGe admettent une forme haute température (HT) isotype de CeFeSi et une forme basse température (BT) isotype de CeScSi. Enfin, en collaboration avec Morozkin et

Tableau 3.2 : Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermiques des composés YTiGe, TbTiGe, GdTiGe e TbTi<sub>0,85</sub>Mo<sub>0,15</sub>Ge.

Site	Atome	x	y	z	B <sub>eq</sub> (Å <sup>2</sup> )	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>
<i>YTiGe type CeFeSi (R = 2,57 %)</i>								
2(c)	Y	0,25	0,25	0,6547(1)	0,72(1)	0,0094(3)	0,0094(3)	0,0085(4)
2(a)	Ti	0,75	0,25	0	0,59(3)	0,0087(4)	0,0087(4)	0,0052(6)
2(c)	Ge	0,25	0,25	0,2451(1)	0,69(2)	0,0084(3)	0,0084(3)	0,0092(4)
<i>TbTiGe type CeFeSi (R = 4,42 %)</i>								
2(c)	Tb	0,25	0,25	0,6526(1)	0,54(3)	0,0067(5)	0,0067(5)	0,0071(6)
2(a)	Ti	0,75	0,25	0	0,60(5)	0,0069(7)	0,0069(7)	0,0090(12)
2(c)	Ge	0,25	0,25	0,2427(2)	0,51(7)	0,0074(11)	0,0074(11)	0,0046(16)
<i>GdTiGe type CeScSi (R = 6,40 %)</i>								
4(e)	Gd	0	0	0,3252(2)	0,66(2)	0,0085(2)	0,0085(2)	0,0079(3)
4(c)	Ti	0	0,5	0	0,61(3)	0,0092(5)	0,0080(5)	0,0058(4)
4(e)	Ge	0	0	0,1214(4)	0,62(3)	0,0079(4)	0,0079(4)	0,0079(5)
<i>TbTi<sub>0,85</sub>Mo<sub>0,15</sub>Ge type CeScSi (R = 4,88 %)</i>								
4(e)	Tb	0	0	0,3280(1)	0,48(4)	0,0050(5)	0,0050(5)	0,0083(6)
4(c)	Ti / Mo	0	0,5	0	0,90(8)	0,0112(9)	0,0104(9)	0,0126(11)
4(e)	Ge	0	0	0,1240(3)	0,48(5)	0,0052(7)	0,0052(7)	0,0078(4)

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

$$\text{avec } U_{12} = U_{23} = U_{13} = 0$$

Tableau 3.3 : Principales distances interatomiques (Å) et dilatations relatives correspondantes dans les composés YTi et TbTiGe isotopes de CeFeSi.

	YTiGe		TbTiGe	
	<i>d<sub>inter</sub></i> (Å)	$\Delta$ (%)	<i>d<sub>inter</sub></i> (Å)	$\Delta$ (%)
4R-Ge	2,956(1)	-6,7	2,980(1)	-5,4
1R-Ge	3,121(1)	-1,5	3,145(10)	-0,2
4R-Ti	3,317(1)	+1,6	3,384(4)	+3,5
4R-R	3,702(1)	+2,8	3,700(5)	+3,9
4Ti-Ge	2,750(1)	-2,9	2,765(5)	-2,4
4Ti-Ti	2,855(1)	-2,4	2,876(1)	-1,2
4Ge-Ge	4,694(3)		4,702(3)	

Tableau 3.4 : Principales distances interatomiques (Å) et dilatations relatives correspondantes dans les composés GdTi et TbTi<sub>0,85</sub>Mo<sub>0,15</sub>Ge isotopes de CeScSi.

	GdTiGe		TbTi <sub>0,85</sub> Mo <sub>0,15</sub> Ge	
	<i>d<sub>inter</sub></i> (Å)	$\Delta$ (%)	<i>d<sub>inter</sub></i> (Å)	$\Delta$ (%)
4R-Ge	2,992(3)	-5,6	2,962(2)	-6,0
1R-Ge	3,154(11)	-0,5	3,118(8)	-1,0
4R-Ti	3,384(4)	+3,7	3,321(2)	+2,7
4R-R	3,700(5)	+2,7	3,731(3)	+4,6
4Ti-Ge	2,768(5)	-1,2	2,777(4)	-1,6
4Ti-Ti	2,876(1)	-1,6	2,869(1)	-1,3
1Ge-Ge	3,757(14)		3,791(11)	

*al.*, nous avons pu montrer que la forme CeScSi peut également être stabilisée, pour tout le domaine d'existence de TbTiGe, en substituant partiellement le titane par le molybdène [3].

Afin de préciser la cristallographie des composés RTiGe, nous avons entrepris une étude structurale par diffraction des rayons X sur monocristaux des composés YTiGe, TbTiGe, GdTiGe et TbTi<sub>0.85</sub>Mo<sub>0.15</sub>Ge. Les conditions d'enregistrement des données et d'affinement des structures sont regroupées dans l'*Annexe A*.

Les résultats montrent clairement que YTiGe et TbTiGe cristallisent dans le type structural CeFeSi, alors que GdTiGe et TbTi<sub>0.85</sub>Mo<sub>0.15</sub>Ge présentent la forme CeScSi. Les coordonnées atomiques, ainsi que les paramètres d'agitation thermique, sont regroupés dans le tableau 3.2. L'analyse des principales distances interatomiques et de leurs dilatations relatives  $\Delta$  (*cf. chapitre 1*) révèle des contacts Ti – R faibles, et ceci dans les deux types structuraux (tableaux 3.3 et 3.4). Les distances Ti – Ge ( $\Delta \sim -1$  à  $-3$  %) et R – Ge ( $\Delta \sim -0,2$  à  $-1,5$  %) sont, quant à elles, caractérisées par des valeurs de  $\Delta$  légèrement négatives, laissant supposer un caractère faiblement covalent des liaisons correspondantes. De la même façon, et en accord avec les petits paramètres  $a$  mesurés, les liaisons Ti – Ti paraissent relativement courtes ( $\Delta \sim -1$  à  $-2$  %). Un point également intéressant concerne les distances Ge – Ge entre atomes situés de part et d'autre des plans carrés de titane, *i.e.* à travers les blocs 'BaAl<sub>4</sub>' de la structure CeFeSi ( $d_{Ge-Ge} \approx 4,7$  Å) ou les blocs 'CeMg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>' de la structure CeScSi ( $d_{Ge-Ge} \approx 3,7$  Å). Même si ces distances sont, dans les deux structures, caractérisées par des dilatations très largement positives, on remarque qu'elles sont plus courtes d'environ 20 % dans la structure-type CeScSi.

Dans le cas du composé TbTi<sub>0.85</sub>Mo<sub>0.15</sub>Ge, l'affinement des facteurs d'occupation nous amène à conclure que les deux sites 4(e) sont entièrement occupés par les atomes de Tb et Ge, respectivement. Les atomes de titane et de molybdène sont, quant à eux, distribués de manière aléatoire sur les sites 4(c), avec un rapport Ti / Mo  $\sim 0,87(2) / 0,13(2)$ . La formule déduite de cette étude est donc en bon accord avec la composition de départ.

### **3.2.2. Mesures magnétiques macroscopiques**

Les résultats des mesures, réalisées entre 4 et 800 K, sont regroupés dans le tableau 3.5.

Tableau 3.5 : Principales données magnétiques des composés RTiGe (R = La – Nd, Sm, Gd – Tm, Lu, Y).

Composé	$T_N \pm 5$ (K)	$\theta_p \pm 10$ (K)	$\mu_{eff}$ ( $\mu_B/mol$ )
YTiGe	-	-	-
LaTiGe	-	-	-
CeTiGe	-	-20	2,7
PrTiGe	60	26	3,5
NdTiGe	135, 85	93	3,6
SmTiGe	260, 215	non Curie-Weiss	non Curie-Weiss
GdTiGe ( <i>CeScSi</i> )	$T_C = 370$	460	7,8
TbTiGe	270	263	9,9
DyTiGe	170	155	10,7
HoTiGe	115	103	10,7
ErTiGe	41	34	10,0
TmTiGe	15	1	7,6
LuTiGe	-	-	-

Figure 3.2 : Variation thermique de la susceptibilité magnétique de YTiGe, SmTiGe et LuTiGe.

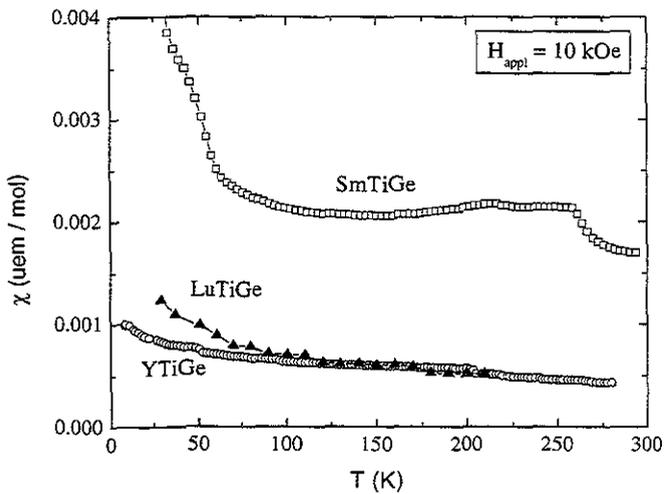


Figure 3.3 : Variation thermique de la susceptibilité magnétique des composés RTiGe (R = Ce - Nd)

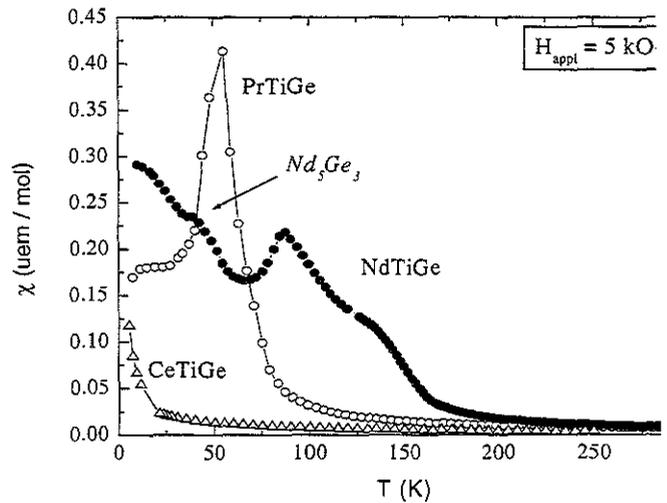
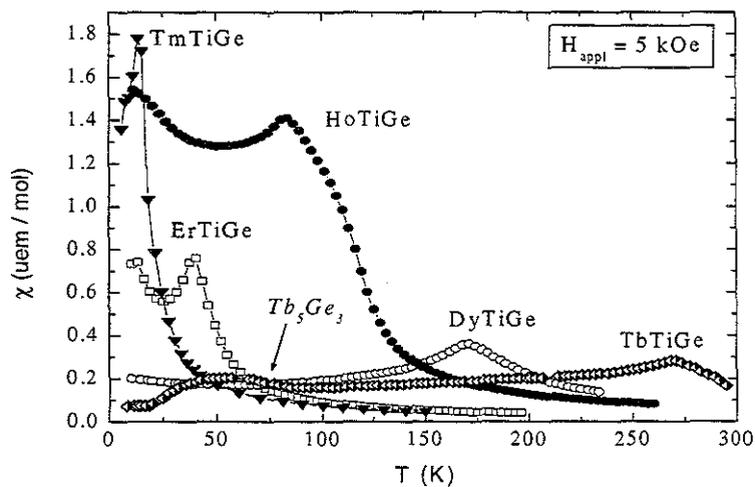


Figure 3.4 : Variation thermique de la susceptibilité magnétique des composés RTiGe (R = Tb – Tm).



### 3.2.2.1. Domaine paramagnétique

LaTiGe, LuTiGe et YTiGe présentent un comportement paramagnétique de Pauli (figure 3.2), ce qui indique clairement que le titane ne porte aucun moment magnétique dans ces composés.

Les susceptibilités magnétiques des autres composés, contenant une terre rare paramagnétique, suivent une loi de Curie – Weiss à haute température, sauf dans le cas de SmTiGe (figure 3.2) qui a un comportement en accord avec la théorie de Van Vleck [4] pour des multiplets énergétiquement proches. Les valeurs des moments effectifs sont en bon accord avec les valeurs théoriques attendues pour les ions libres  $R^{3+}$  (tableau 3.5). Ceci permet de confirmer une nouvelle fois l'absence de moment magnétique sur l'atome de titane dans ces composés. En ce qui concerne CeTiGe, le moment effectif expérimental ( $\mu_{\text{eff}} = 2,7 \mu_B$  / unité formulaire) est également proche de la valeur théorique pour l'ion libre  $Ce^{3+}$  ( $\mu_{Ce^{3+}} = 2,54 \mu_B$ ), ce qui confirme bien les hypothèses émises à partir des variations des paramètres de maille sur l'état de valence du cérium (tableau 3.1 et figure 3.1).

Les températures de Curie paramagnétiques  $\theta_p$  (tableau 3.5) déduites des mesures à haute température sont positives, excepté pour  $R = Ce$ , et indiquent l'existence d'assez fortes interactions ferromagnétiques dans ces composés.

### 3.2.2.2. Domaine ordonné

Aucune transition magnétique n'est observée pour CeTiGe jusqu'à 4,2 K, tandis que les autres composés sont caractérisés par des transitions antiferromagnétiques à des températures relativement élevées.

La variation thermique de la susceptibilité magnétique des composés PrTiGe et NdTiGe est tracée figure 3.3, pour un champ appliqué de 5 kOe. Le composé PrTiGe présente une transition antiferromagnétique autour de 60 K, tandis que NdTiGe admet une première transition antiferromagnétique autour de 135 K, suivie par une seconde transition vers 85 K. Il est à noter que l'anomalie visible vers 45 K correspond au point de Curie de l'impureté  $Nd_5Ge_3$  [5], identifiée sur les clichés de diffraction X.

SmTiGe est caractérisé par une très faible réponse magnétique. Comme pour NdTiGe, deux transitions peuvent être observées sur la courbe de susceptibilité : une première, assez marquée, à  $T_N = 260$  K, ainsi qu'une seconde, beaucoup moins nette, à  $T_1 = 215$  K (figure 3.2). L'augmentation de l'aimantation observée en dessous de 60 K environ est due à la présence en faibles quantités d'impuretés magnétiques.

Figure 3.5 : Courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué pour les composés RTiGe (R = Ho – à 10 K.

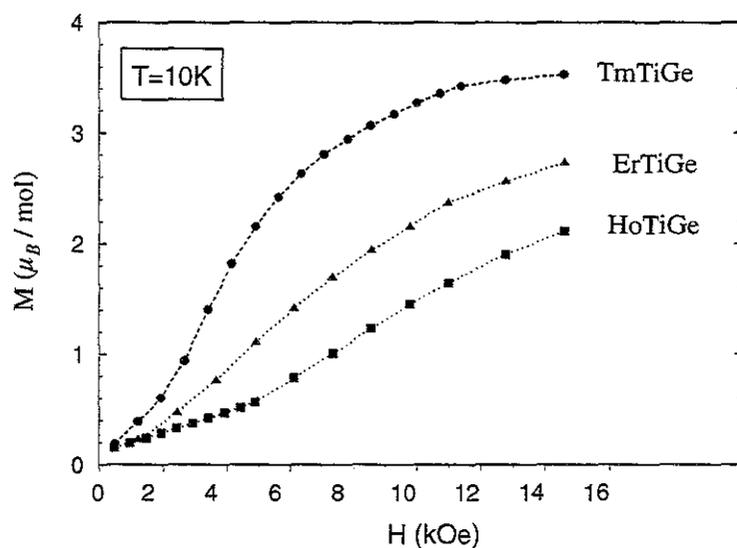
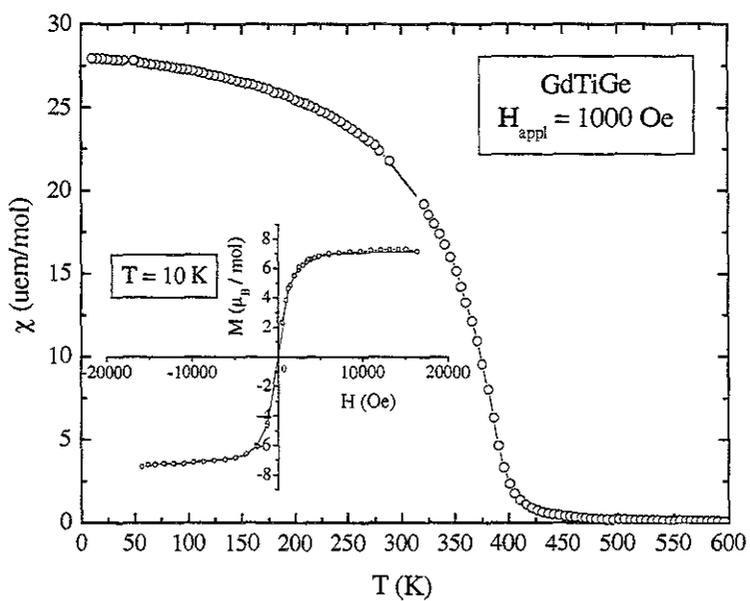


Figure 3.6 : Courbes magnétiques isochamp et isotherme du composé GdTiGe isotype de CeScSi.



Enfin, les composés TbTiGe, DyTiGe, HoTiGe, ErTiGe et TmTiGe sont antiferromagnétiques en dessous de  $T_N = 270, 170, 115, 41$  et  $15$  K respectivement (figure 3.4, tableau 3.5). L'anomalie détectée vers  $85$  K sur la courbe de susceptibilité de l'échantillon au terbium correspond à la mise en ordre antiferromagnétique de  $Tb_5Ge_3$  [6].

En ce qui concerne les trois composés HoTiGe, ErTiGe et TmTiGe, les mesures d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué mettent en évidence des comportements de type métamagnétique à basse température (figure 3.5). Les champs seuils sont voisins de  $5$  kOe ( $R = Ho$ ) et  $2$  kOe ( $R = Er$  et  $Tm$ ), et les valeurs maximales d'aimantation obtenues ( $H_{appl} = 16$  kOe) sont d'environ  $2,0 \mu_B / mol$  pour HoTiGe,  $2,5 \mu_B / mol$  pour ErTiGe et  $3,5 \mu_B / mol$  pour TmTiGe. Les autres membres de la série sont tous caractérisés par une évolution linéaire de l'aimantation, pour des champs allant jusqu'à  $16$  kOe.

**Remarque :** Pour des températures supérieures à  $77$  K, les propriétés magnétiques de tous nos composés impliquant des éléments  $R$  lourds sont en excellent accord avec les données publiées au cours de ce travail par Nikitin et al [7]. Selon ces derniers, le composé GdTiGe de type CeFeSi présenterait un point de Néel vers  $T_N = 412$  K. Notre composé GdTiGe (de type CeScSi) est, quant à lui, ferromagnétique en dessous de  $T_C = 370$  K, et son aimantation à saturation est de  $7 \mu_B / mol$  à  $10$  K (figure 3.6).

### 3.2.3. Etude par diffraction des neutrons ( $R = Pr, Nd, Tb - Er$ )

Les diagrammes de diffraction des neutrons ont été enregistrés, à l'Institut Laüe - Langevin de Grenoble, sur les appareillages D1b ( $\lambda = 2.524 \text{ \AA}$ ) et D20 ( $\lambda = 2.413 \text{ \AA}$ ), dans la gamme de température  $315 - 1,6$  K.

Pour tous les échantillons, les diagrammes enregistrés dans le domaine paramagnétique sont caractéristiques de la seule diffusion d'origine nucléaire. Les conditions d'extinctions du groupe d'espace  $P4/nmm$  sont vérifiées et la structure de type CeFeSi de ces composés est ainsi confirmée sans ambiguïté. Les facteurs de March ( $f_{cor}$ ) observés pour TbTiGe et ErTiGe indiquent un fort effet d'orientation préférentielle dans ces deux composés.

Figure 3.7 : Diagrammes de diffraction neutronique de PrTiGe à 178 et 2 K ( $\lambda = 2,524 \text{ \AA}$ ).

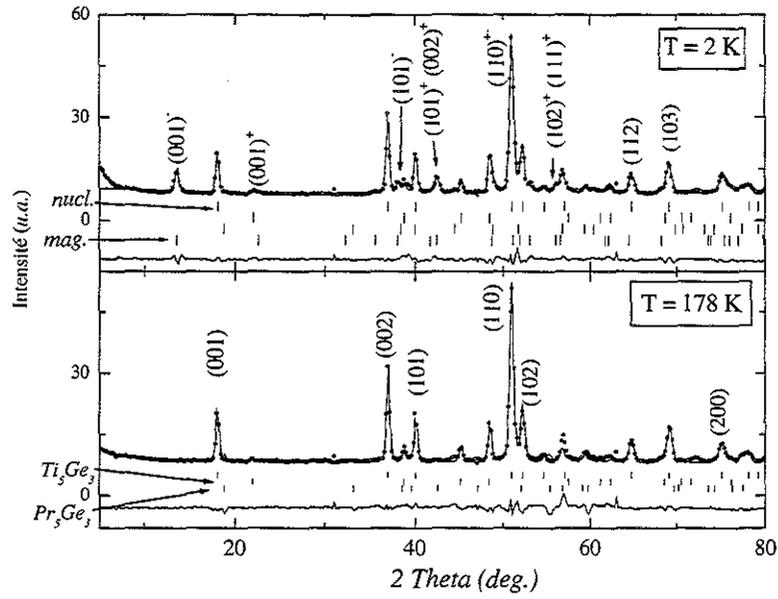


Figure 3.8 : Thermogramme partiel entre 80 et 40 K du composé PrTiGe ( $\lambda = 2,524 \text{ \AA}$ ).

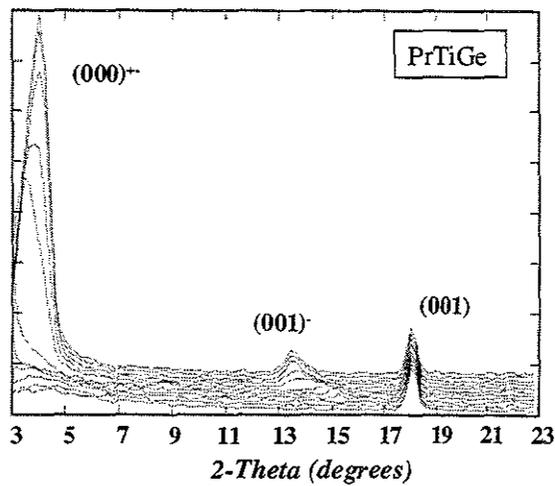


Figure 3.9 : Variation thermique du moment magnétique  $\mu_{Pr}$  et de la composante  $q_z$  du vecteur de propagation dans PrTiGe.

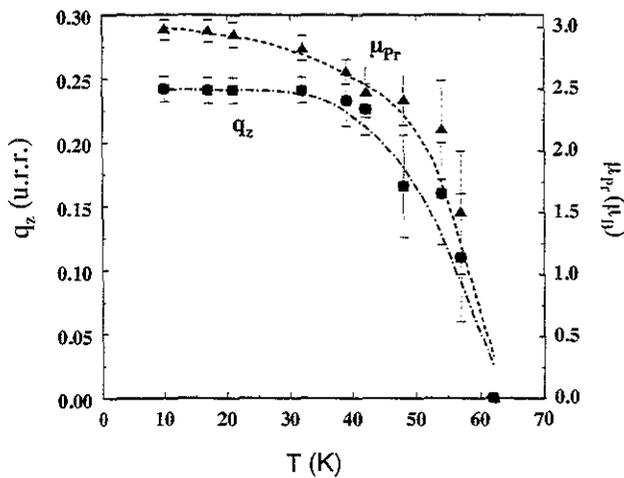


Tableau 3.6 : Résultats des affinements des diffractogrammes neutroniques de PrTiGe à 178 et 2 K

	178 K	2 K
$a$ (Å)	4,117(1)	4,1148(9)
$c$ (Å)	7,870(4)	7,876(2)
$z_{Pr}$	0,651(1)	0,652(1)
$z_{Ge}$	0,225(1)	0,2250(9)
$f_{cor}$	1,07(1)	1,07(1)
$\mu_{Pr}$ ( $\mu_B$ )	-	3,01(8)
$q_z$ (u.r.r.)	-	0,2446(9)
$\phi$ (°)	-	- 23(2)
$R_n$ (%)	4,89	4,96
$R_m$ (%)	-	14,1
$R_{wp}$ (%)	18,3	15,1
$R_p$ (%)	3,09	3,09

### 3.2.3.1. PrTiGe

Les diffractogrammes enregistrés à  $T = 178$  et  $2$  K ainsi qu'un thermogramme partiel (entre  $80$  et  $40$  K) sont présentés figures 3.7 et 3.8. Les réflexions correspondant aux impuretés  $\text{Pr}_5\text{Ge}_3$  et  $\text{Ti}_5\text{Ge}_3$  sont indiquées sur le diffractogramme obtenu à  $178$  K. Les nombreuses réflexions additionnelles observées à  $2$  K sont caractéristiques d'une mise en ordre antiferromagnétique du sous-réseau de praséodyme. Ces réflexions s'indexent en considérant un vecteur de propagation  $\vec{k} = (0, 0, q_z)$ , mettant ainsi en évidence une structure magnétique incommensurable pour  $T < T_N \sim 65$  K. Le thermogramme indique clairement une variation du module de  $\vec{k}$  avec la température. La valeur de  $q_z$  augmente en effet fortement entre  $60$  K ( $q_z \sim 0,12$  unités du réseau réciproque) et  $45$  K ( $q_z \sim 0,24$  u.r.r.), puis reste constante jusqu'à  $2$  K ( $q_z = 0,2446(9)$  u.r.r.) (figure 3.9). L'absence de contribution magnétique aux pics nucléaires ainsi que de satellites d'ordres supérieurs  $nq_z$  permet d'exclure une structure conique ou de modulation carrée, et la présence de réflexions satellites de type  $(0\ 0\ l)^\pm$  permet d'établir que les moments magnétiques sont orientés parallèlement au plan  $(001)$ . La structure magnétique du composé PrTiGe est donc hélicoïdale ou modulée sinusoidalement en amplitude.

Les affinements menés ne nous ont malheureusement pas permis de choisir sans ambiguïté entre une structure héliomagnétique avec un moment constant de  $2,8(1) \mu_B$  à  $2$  K, et une structure antiferromagnétique modulée avec un moment maximal de  $3,0(1) \mu_B$ . Les facteurs de confiance obtenus sont en effet strictement identiques pour les deux modèles ( $R_m = 14,1\%$  à  $2$  K). Comme nous le verrons par la suite, la structure magnétique du composé au néodyme, entre  $130$  et  $80$  K, présente les mêmes caractéristiques mais en revanche, elle redevient commensurable à plus basse température. Cette évolution nous fait pencher en faveur de la structure modulée sinusoidalement (figure 3.10).

A  $2$  K, la valeur maximale du moment affinée en considérant la structure modulée en amplitude ( $3,0(1) \mu_B$ ) est en bon accord avec la valeur théorique de l'ion libre  $\text{Pr}^{3+}$ , qui est de  $3,20 \mu_B$ . Il a été nécessaire d'affiner un déphasage  $\phi = 23(2)^\circ$  entre les atomes de praséodyme liés par le miroir de glissement  $n$ . L'évolution thermique du moment et du vecteur de propagation permet de déterminer sans ambiguïté la température de Néel du composé, soit  $T_N = 62(2)$  K (figure 3.9). Le tableau 3.6 fournit les résultats des affinements à  $178$  et à  $2$  K.

Figure 3.10 : Structure magnétique à 2 K de PrTiGe. L'angle de phase a été arbitrairement fixé à 0°.

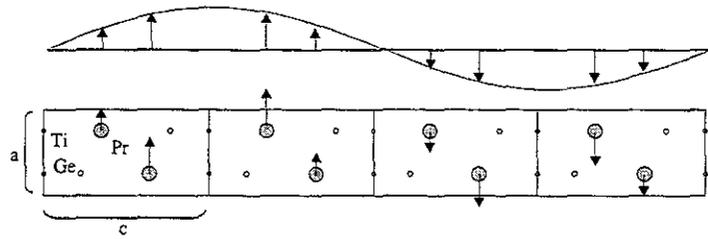


Figure 3.11 : Diagrammes de diffraction neutronique de NdTiGe à 300, 110 et 2 K ( $\lambda = 2,524 \text{ \AA}$ ).

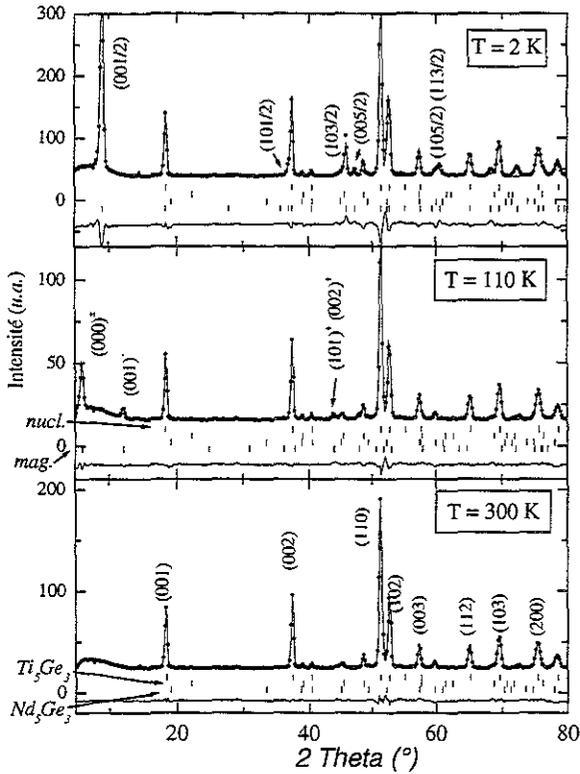


Figure 3.12 : Thermogramme partiel du composé NdTi

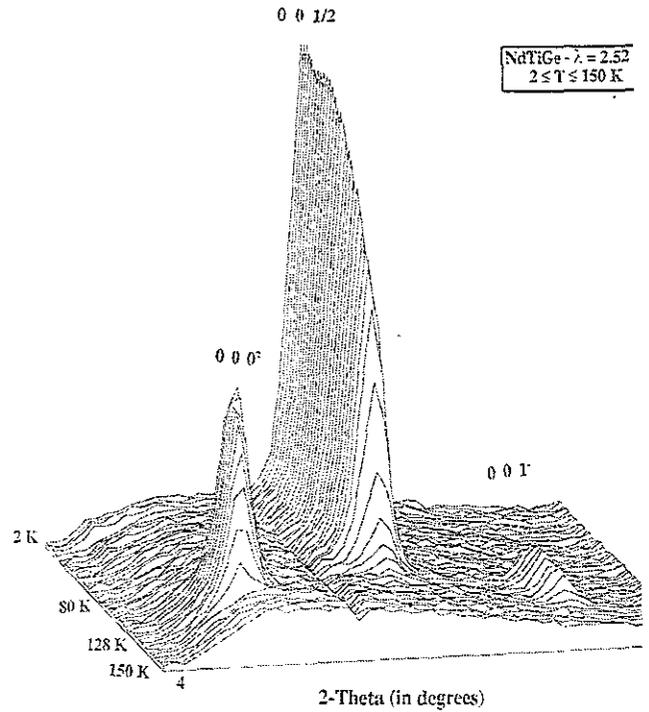
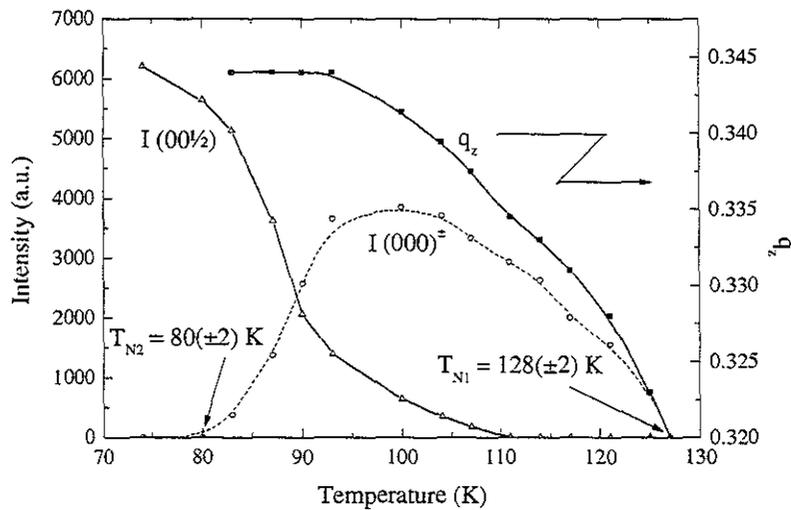


Figure 3.13 : Variations thermiques de la composante  $q_z$  du vecteur de propagation (en *u.r.r.*) et des intensités des réflexions magnétiques caractéristiques  $(0\ 0\ 1/2)$  et  $(0\ 0\ 0)^\pm$  du composé NdTiGe.



### 3.2.3.2. NdTiGe

Les diagrammes de diffraction neutronique enregistrés à  $T = 300, 110$  et  $2$  K et un thermogramme partiel sont présentés figures 3.11 et 3.12. La variation thermique des deux principales réflexions magnétiques (indexées comme  $(0\ 0\ 0)^\pm$  et  $(0\ 0\ \frac{1}{2})$ ) est représentée figure 3.13. Il apparaît que deux domaines d'ordre magnétique doivent être considérés, en rapport avec les transitions magnétiques détectées lors des mesures d'aimantation (tableau 3.5). Les réflexions correspondant aux impuretés  $\text{Nd}_5\text{Ge}_3$  et  $\text{Ti}_5\text{Ge}_3$  sont indiquées sur le diffractogramme obtenu à  $300$  K (figure 3.11).

#### Premier domaine : $80\text{ K} < T < 130\text{ K}$

En dessous de  $130$  K, les diffractogrammes sont similaires à ceux observés pour PrTiGe. Par conséquent, la structure magnétique correspond au même type d'arrangement antiferromagnétique incommensurable, avec un vecteur de propagation  $\vec{k} = (0, 0, q_z)$  et les moments orientés parallèlement au plan  $(001)$  (figure 3.10).

La composante  $q_z$  du vecteur de propagation augmente légèrement entre  $125$  K ( $q_z \sim 0,323$ ) et  $92$  K ( $q_z \sim 0,345$ ), puis elle reste constante jusqu'à  $80$  K. A cette température les réflexions  $(h\ k\ l)^\pm$  et en particulier la raie  $(0\ 0\ 0)^\pm$  disparaissent complètement (figure 3.13), alors que d'autres raies d'origine magnétique apparaissent. A  $T = 110$  K, les affinements conduisent à une valeur de  $q_z$  de  $0,335(1)$  u.r.r et à un moment maximal  $\mu_{\text{Nd}} = 1,08(2) \mu_B$  (tableau 3.7). La transition vers une structure magnétique commensurable à basse température observée pour NdTiGe confirme le choix d'une structure modulée en amplitude.

#### Second domaine : $T < 80\text{ K}$

A basse température, les raies de surstructure peuvent toutes s'indexer sur la base d'une maille magnétique ( $m$ ) multiple de la maille chimique ( $c$ ) en doublant le paramètre  $c$  (ce qui revient à considérer un vecteur de propagation  $\vec{k} = (0, 0, \frac{1}{2})$ ). La présence de la réflexion  $(0\ 0\ \frac{1}{2})$  indique que l'orientation des moments reste planaire. Dans la maille magnétique, les atomes de néodyme reliés par la translation de réseau  $c^c$  (c'est-à-dire les atomes ayant pour côtes  $z_{\text{Nd}}^m = z_{\text{Nd}}^c / 2$  et  $\frac{1}{2} + z_{\text{Nd}}^m$ ) doivent être couplés antiferromagnétiquement. La structure magnétique consiste donc en des plans  $(001)$  ferromagnétiques de néodyme couplés entre eux selon l'une des deux séquences  $++--$  ou  $+-+-$ . A  $2$  K, le meilleur affinement (tableau 3.7) montre sans ambiguïté que la séquence de couplage le long de l'axe  $c$  est  $++--$  (figure

Tableau 3.7 : Résultats des affinements des diffractogrammes neutroniques de NdTiGe à 300, 110 et 2 K.

T (K)	a (Å)	c (Å)	$z_{Nd}$	$z_{Ge}$	$f_{cor}$	$\mu_{Nd}$ ( $\mu_B$ )	$q_z$ (u.r.r.)	$\phi$ (°)	$R_n$ (%)	$R_m$ (%)	$R_{wp}$ (%)	$R_e$ (%)
300	4,1115(6)	7,838(1)	0,6523(5)	0,2249(5)	1,05(1)	-	-	-	3,34	-	8,85	1,6
110	4,1047(6)	7,832(1)	0,6523(6)	0,2262(6)	1,05(1)	1,08(2)	0,3350(7)	-47(3)	3,57	18,8	10,6	2,3
2	4,1003(8)	7,833(2)	0,651(1)	0,226(1)	1,06(1)	2,6(1)	0,5	-	6,8	17,1	16,3	1,0

Figure 3.14 : (a) Structure magnétique de NdTiGe et ErTiGe à 2 K ; (b) structure magnétique de TbTiGe, DyTiGe et HoTiGe à 2 K.

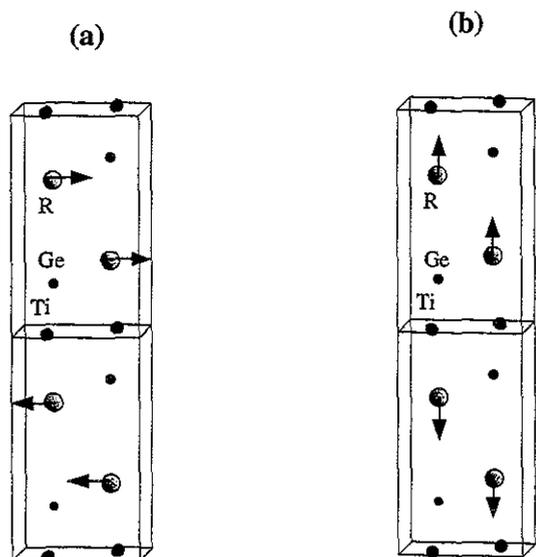


Figure 3.15 : Diagrammes de diffraction neutronique de NdTiGe et ErTiGe à 150 et 2 K ( $\lambda = 2,41$  Å).

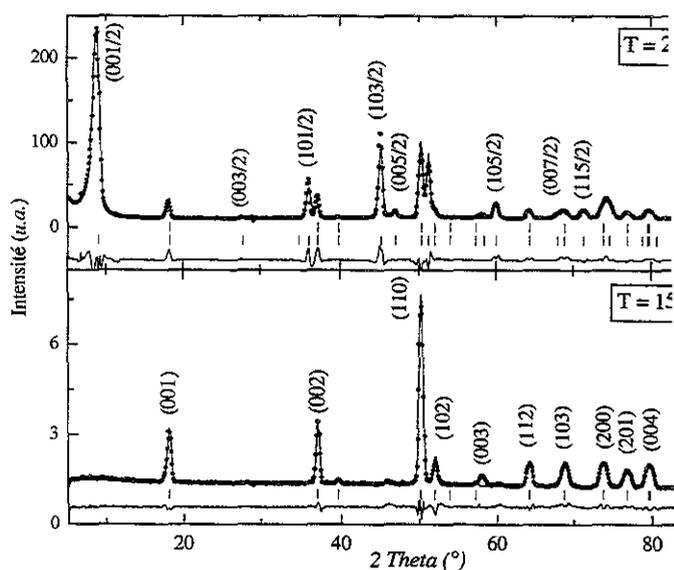
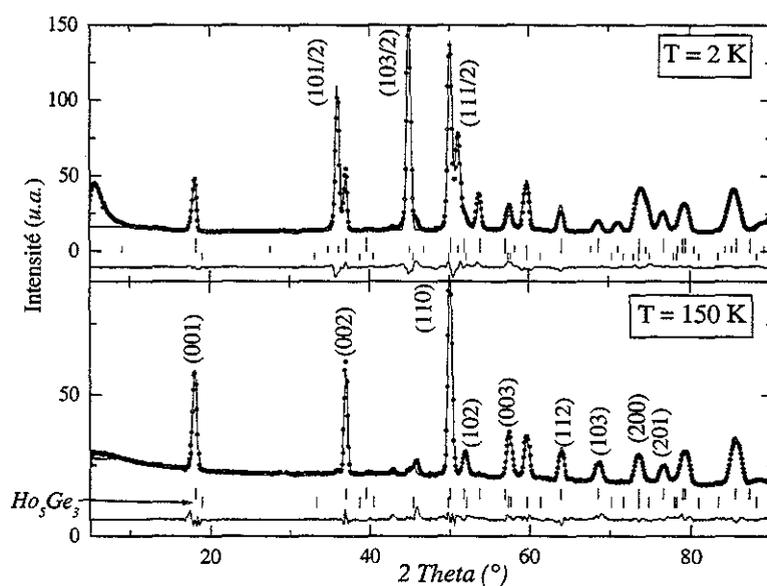


Figure 3.16 : Diagrammes de diffraction neutronique de HoTiGe à 150 et 2 K ( $\lambda = 2,41$  Å).



3.14a). La valeur affinée du moment magnétique du néodyme ( $\mu_{Nd} = 2,48(9) \mu_B$ ) est inférieure à celle attendue pour l'ion libre  $Nd^{3+}$  ( $gJ\mu_B = 3,27 \mu_B$ ).

La dépendance en température des intensités des raies magnétiques caractéristiques (figure 3.13) permet de déterminer les deux températures de transition :  $T_{N1} = 128(2)$  K et  $T_{N2} = 80(2)$  K. Il est intéressant de noter que les deux structures magnétiques coexistent dans le domaine de température  $\sim 105 - 80$  K (figure 3.13).

Le tableau 3.7 résume les résultats des affinements à 300, 110 et 2 K.

### 3.2.3.3. TbTiGe, DyTiGe, HoTiGe et ErTiGe

#### 3.2.3.3.1. ErTiGe

Les diagrammes de diffraction des neutrons enregistrés à 150 et 2 K sont présentés figure 3.15. Dans le domaine ordonné, les diffractogrammes sont strictement similaires à ceux observés pour le composé NdTiGe en dessous de 80 K. La structure magnétique consiste donc en un arrangement antiferromagnétique (+ + - -) du sous-réseau d'erbium, l'anisotropie étant planaire (figure 3.14a). A 2 K, la valeur affinée du moment magnétique de l'erbium est de  $8,6(2) \mu_B$  (tableau 3.8), valeur proche de celle attendue pour l'ion libre  $Er^{3+}$  ( $gJ\mu_B = 9,0 \mu_B$ ).

#### 3.2.3.3.2. TbTiGe, DyTiGe et HoTiGe

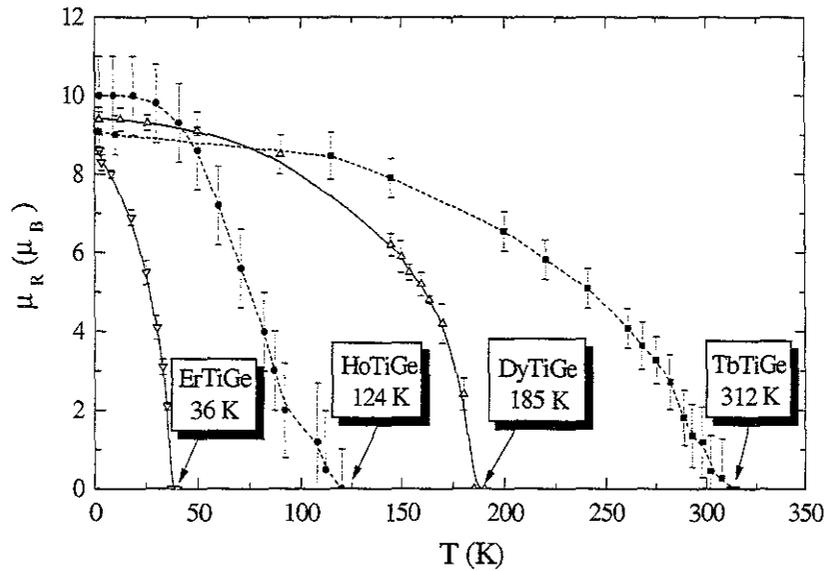
Sur toute la gamme de température étudiée, les diagrammes de diffraction des neutrons sont similaires pour ces trois composés. A titre d'exemple, les diffractogrammes obtenus avec l'échantillon HoTiGe à 150 et 2 K sont présentés figure 3.16. A basse température, ils sont caractérisés par l'apparition de raies de surstructure qui s'indexent sur la base d'une maille magnétique multiple de la maille chimique par doublement du paramètre  $c$ . Le meilleur affinement permet de déterminer sans ambiguïté la séquence de couplage + + - -, déjà observée pour les composés précédents. Cependant, contrairement aux composés NdTiGe et ErTiGe, l'absence des réflexions magnétiques  $(0\ 0\ l/2)$  montre que, cette fois, les moments magnétiques sont alignés le long de l'axe  $c$  (figure 3.14b).

A 2 K, les valeurs affinées des moments pour le terbium, le dysprosium et l'holmium sont respectivement :  $9,0(6) \mu_B$ ,  $9,4(2) \mu_B$  et  $10,0(1) \mu_B$ . Celles-ci sont proches des valeurs théoriques pour les ions libres ( $gJ\mu_B$ ) :  $\mu_{Tb^{3+}} = 9,0 \mu_B$ ,  $\mu_{Dy^{3+}} = 10,0 \mu_B$ ,  $\mu_{Ho^{3+}} = 10,0 \mu_B$ .

Tableau 3.8 : Résultats des affinements des diffractogrammes neutroniques des composés RTiGe (R = Tb – Er).

	TbTiGe		DyTiGe		HoTiGe		ErTiGe	
	315 K	2 K	310 K	2 K	150 K	2 K	150 K	2 K
$a$ (Å)	4,039(1)	4,025(1)	4,034(1)	4,025(2)	4,015(2)	4,010(1)	4,001(1)	3,997(1)
$c$ (Å)	7,635(2)	7,632(5)	7,606(1)	7,591(1)	7,557(2)	7,555(1)	7,522(1)	7,517(1)
$z_R$	0,656(4)	0,649(8)	0,656(1)	0,655(4)	0,658(9)	0,649(3)	0,657(2)	0,653(1)
$z_{Ge}$	0,247(2)	0,242(7)	0,259(7)	0,257(1)	0,253(7)	0,242(4)	0,254(1)	0,253(1)
$f_{cor}$	1,23(2)	1,22(1)	1,07(3)	1,08(4)	1,03(4)	1,03(4)	1,14(2)	1,14(2)
$\mu_R$ ( $\mu_B$ )	-	9,0(6)	-	9,4(2)	-	10,0(1)	-	8,6(2)
$R_n$ (%)	5,1	8,8	8,3	8,7	7,7	9,3	4,7	7,6
$R_m$ (%)	-	4,9	-	8,9	-	11,1	-	9,5
$R_{wp}$ (%)	15,5	12,9	13,3	13,8	14,8	17,8	9,5	15,6
$R_e$ (%)	0,4	0,2	0,9	0,8	3,1	0,2	0,6	0,4

Figure 3.17 : Evolution thermique des moments magnétiques dans les composés RTiGe (R = Tb – Er).



La dépendance en température des moments magnétiques (figure 3.17) permet de déterminer les températures de Néel des composés étudiés : 312(2) K, 185(2) K, 124(2) K et 36(2) K pour TbTiGe, DyTiGe, HoTiGe et ErTiGe respectivement, en bon accord avec les températures déterminées lors des mesures d'aimantation (tableau 3.5). Le tableau 3.8 résume les résultats des différents affinements effectués pour les quatre composés.

### 3.2.4. Bilan

Les composés RTiGe forment la première série de composés équiatomiques isotypes de CeFeSi stables pour tous les lanthanoïdes. Leur étude magnétique a révélé qu'ils étaient antiferromagnétiques, avec des températures de Néel relativement élevées. Des propriétés magnétiques originales ont également pu être mises en évidence lorsque R est une terre rare légère (Pr ou Nd). Enfin, curieusement, certains composés (GdTiGe et TbTiGe) présentent une forme *basse température* isotype de CeScSi, caractérisée cette fois par un comportement macroscopique ferromagnétique.

L'ensemble de ces caractéristiques cristallographiques et magnétiques originales nous a incités à étudier l'effet de la substitution du germanium par du silicium dans ce type de matériaux.

Avant cette étude, aucun composé RTiSi n'était signalé. Notre travail a permis de synthétiser et caractériser huit nouveaux matériaux.

## 3.3. Les siliciures de titane RTiSi (R = Y, Gd – Tm, Lu) isotypes de CeFeSi

Les composés équiatomiques RTiSi ont été stabilisés pour R = Y, Gd – Tm et Lu. En revanche, avec les éléments R légers (La – Nd), les tentatives de synthèses ont systématiquement conduit à la formation des composés binaires  $R_5Si_3$  et  $Ti_5Si_3$ , et ce quel que soit le traitement thermique effectué. La série des composés RTiSi n'existe donc qu'avec les éléments de terres rares lourdes (R = Gd – Tm, Lu) et avec l'yttrium.

Tableau 3.9 : Paramètres de maille des composés RTiSi (R = Y, Gd – Tm, Lu).

Composé	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$c/a$
YTiSi	4,029(3)	7,543(5)	122,4(3)	1,872
GdTiSi	4,049(1)	7,648(3)	125,4(1)	1,889
TbTiSi	4,038(1)	7,579(1)	123,6(1)	1,877
DyTiSi	4,025(1)	7,545(3)	122,3(1)	1,875
HoTiSi	4,0156(7)	7,513(2)	121,15(7)	1,871
ErTiSi	4,0029(4)	7,480(1)	119,86(4)	1,869
TmTiSi	3,989(1)	7,446(3)	118,5(2)	1,867
LuTiSi	3,974(1)	7,391(2)	116,7(1)	1,860

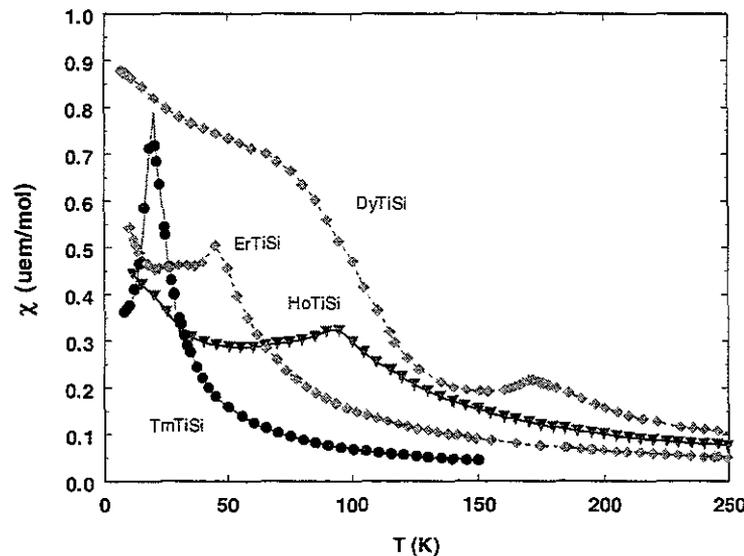
Tableau 3.10 : Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique des composés YTiSi et TbTiSi.

Site	Atome	$x$	$y$	$z$	$B_{eq}$ (Å <sup>2</sup> )	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$
<i>YTiSi type CeFeSi (R = 5,69 %)</i>								
2(c)	Y	0,25	0,25	0,6535(3)	1,38(6)	0,0151(10)	0,0151(10)	0,0223(13)
2(a)	Ti	0,75	0,25	0	1,45(9)	0,0162(15)	0,0162(15)	0,023(2)
2(c)	Si	0,25	0,25	0,2392(8)	1,40(11)	0,017(2)	0,017(2)	0,019(3)
<i>TbTiSi type CeFeSi (R = 3,97 %)</i>								
2(c)	Tb	0,25	0,25	0,6513(1)	0,95(2)	0,0120(4)	0,0120(4)	0,0119(5)
2(a)	Ti	0,75	0,25	0	0,87(5)	0,0110(9)	0,0110(9)	0,0111(16)
2(c)	Si	0,25	0,25	0,2327(8)	1,00(8)	0,0137(14)	0,0137(14)	0,011(3)

Tableau 3.11 : Principales distances interatomiques (Å) et dilatations relatives correspondantes dans les composés Y et TbTiSi isotypes de CeFeSi.

	YTiSi		TbTiSi	
	$d_{inter}$ (Å)	$\Delta$ (%)	$d_{inter}$ (Å)	$\Delta$ (%)
4R-Si	2,962(3)	- 5,1	2,988(2)	-3,6
1R-Si	3,125(7)	+ 0,2	3,173(6)	+2,3
4R-Ti	3,300(2)	+ 1,1	3,326(1)	+2,5
4R-R	3,671(3)	+ 1,9	3,663(1)	+2,8
4Ti-Si	2,704(4)	- 2,8	2,681(4)	-3,6
4Ti-Ti	2,849(2)	- 2,6	2,855(1)	-2,4

Figure 3.18 : Variations thermiques de la susceptibilité magnétique des composés RTiSi (R = Dy – Tm).  $H_{appl} = 200$  Oe



### 3.3.1. Résultats cristallographiques

Les clichés de diffraction des rayons X sur poudre montrent sans ambiguïté que tous ces composés ternaires équiatomiques cristallisent dans la structure-type CeFeSi. Malgré la plus petite taille de l'atome de silicium, les valeurs obtenues pour le paramètre  $a$  ainsi que pour les volumes de maille (tableau 3.9) sont très proches de celles déterminées dans les germaniures RTiGe. Ainsi, la substitution du germanium par le silicium n'entraîne qu'une faible réduction du paramètre  $c$ , le paramètre  $a$  étant essentiellement géré par les contacts Ti – Ti qui restent quasiment constants pour un atome R donné.

Afin de déterminer avec précision les caractéristiques cristallographiques des siliciures RTiSi, et de les comparer avec celles des germaniures RTiGe, une étude structurale par diffraction des rayons X sur monocristaux a été effectuée sur les composés YTiSi et TbTiSi. Les conditions d'enregistrement des données et d'affinement des structures sont regroupées dans l'Annexe A. Les coordonnées atomiques et les paramètres d'agitation thermique affinés sont regroupés dans le tableau 3.10. L'analyse des principales distances interatomiques et de leurs dilatations relatives  $\Delta$  (tableau 3.11) révèle, comme pour les germaniures correspondants, des contacts R – Ti assez faibles ( $\Delta \sim + 1$  à  $2 \%$ ). Les dilatations relatives des distances R – Si ( $\Delta \sim - 3$  à  $- 5 \%$ ) et Ti – Si ( $\Delta \sim - 3 \%$ ) sont légèrement négatives par rapport à la somme des rayons métalliques, indiquant sans doute un caractère faiblement covalent des liaisons correspondantes. De même, les distances Ti – Ti au sein des plans (001) de la structure-type CeFeSi sont assez courtes dans les composés RTiSi ( $\Delta \sim - 2$  à  $- 3 \%$ ), en accord avec des paramètres  $a$  anormalement petits.

### 3.3.2. Mesures magnétiques macroscopiques

Les variations thermiques de la susceptibilité magnétique des composés RTiSi (R = Y, Gd – Tm, Lu) ont été mesurées entre 4 K et 700 K (figures 3.18 et 3.19). Les principales données magnétiques déduites de ces mesures sont reportées dans le tableau 3.12.

YTiSi et LuTiSi ont un comportement paramagnétique de Pauli, tandis que les composés R(= Gd – Tm)TiSi présentent des transitions antiferromagnétiques à 400, 286, 170, 95, 50 et 20 K respectivement. Ces températures de Néel sont remarquablement proches de celles observées dans les germaniures correspondants.

A des températures largement supérieures à  $T_N$ , la dépendance thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique de chacun de ces composés obéit à une loi de type Curie –

Figure 3.19 : Variations thermiques de la susceptibilité magnétique du composé TbTiSi.  $H_{\text{appl}} = 2000$  Oe.

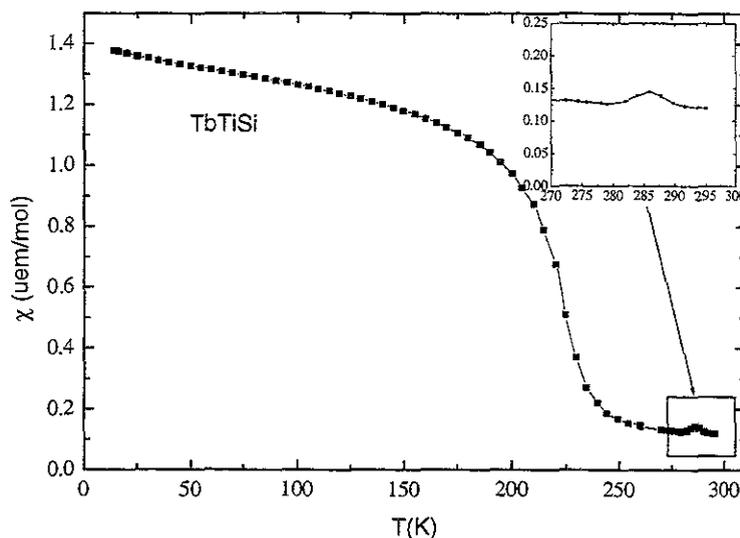


Tableau 3.12 : Principales données magnétiques des composés RTiSi (R = Gd – Tm, Lu, Y)

Composé	$T_N$ (K)	$\theta_p$ (K)	$\mu_{\text{eff}}$ ( $\mu_B$ )
YTiSi	-	-	-
GdTiSi	400(10)	369(10)	7,3(5)
TbTiSi	286(5)	186(10)	10,14(5)
DyTiSi	170(5)	110(5)	10,43(2)
HoTiSi	95(5)	50(5)	11,0(5)
ErTiSi	50(5)	25(5)	9,7(5)
TmTiSi	20(5)	11(3)	7,0(5)
LuTiSi	-	-	-

Tableau 3.13 : Résultats des affinements des diffractogrammes neutroniques des composés RTiSi (R = Tb – Er).

	T (K)	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$z_R$	$z_{\text{Si}}$	$f_{\text{cor}}$	$\mu_R$ ( $\mu_B$ )	$R_n$ (%)	$R_{\text{int}}$ (%)	$R_{\text{wp}}$ (%)	$R_e$ (%)
TbTiSi	300	4,032(1)	7,563(4)	0,651(2)	0,226(3)	1,16(1)	-	9,42	-	17,9	4,00
	2	4,0234(4)	7,5775(4)	0,6518(7)	0,219(3)	1,16(1)	8,5(3)	7,16	1,54	6,79	1,82
DyTiSi	300	4,017(2)	7,522(6)	0,653(2)	0,231(6)	1,00(1)	-	9,11	-	19,5	7,02
	2	4,0111(7)	7,5247(8)	0,652(1)	0,239(4)	1,00(1)	9,4 (3)	8,74	7,45	10,9	1,50
HoTiSi	120	4,0090(8)	7,511(3)	0,655(2)	0,240(2)	1,08(1)	-	5,67	-	9,14	4,36
	2	4,0044(4)	7,5010(4)	0,6524(7)	0,239(3)	1,11(1)	9,4(3)	7,11	1,79	7,62	1,98
ErTiSi	55	3,995(1)	7,471(6)	0,653(3)	0,235(4)	1,10(1)	-	10,8	-	19,9	12,8
	2	3,9932(8)	7,475(1)	0,654(1)	0,236(5)	1,14(1)	8,4(5)	11,9	2,94	9,7	1,48

Weiss. Les valeurs des moments effectifs expérimentaux sont en bon accord avec les valeurs théoriques des ions libres  $R^{3+}$ . L'absence de moment magnétique porté par le titane dans ces composés est ainsi confirmée.

Les températures de Curie paramagnétiques positives suggèrent des interactions ferromagnétiques dominantes, comme dans les germaniures RTiGe. Par contre, pour tous les composés RTiSi, les mesures à 5 K de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué ne mettent en évidence aucun comportement de type métamagnétique jusqu'à 16 kOe.

Enfin, il est à noter que la lente remontée de l'aimantation observée entre 150 et 90 K pour l'échantillon DyTiSi (figure 3.18) peut être attribuée à l'impureté magnétique  $Dy_5Si_3$  qui s'ordonne à  $T_t = 107$  K [8]. Le point de Curie vers 225 K présent sur la courbe de susceptibilité du composé TbTiSi (figure 3.19) peut, quant à lui, s'expliquer par la présence d'une très faible quantité de terbium métallique ( $T_t \sim 220$ K) dans notre échantillon (*cf. Chapitre 2*).

### ***3.3.3. Etude par diffraction des neutrons des composés TbTiSi, DyTiSi, HoTiSi et ErTiSi***

Les diagrammes de diffraction des neutrons ont été enregistrés à l'Institut Laue – Langevin sur l'appareillage D1b ( $\lambda = 2,524$  Å) entre 300 et 2 K.

Pour les quatre composés étudiés, les diffractogrammes obtenus à 300 K sont caractéristiques de la seule diffusion d'origine nucléaire. Les conditions d'extinctions relatives au groupe d'espace  $P4/nmm$  sont vérifiées et la structure de type CeFeSi de ces composés est ainsi confirmée. L'affinement des facteurs de March ( $f_{cor}$ ) indique des effets d'orientation préférentielle non négligeables, sauf dans le cas de DyTiSi (tableau 3.13). Il faut noter que cet échantillon présentant une importante absorption due au dysprosium a été placé dans un porte échantillon spécifique, cylindrique à double parois concentriques. Sa géométrie permet de réduire l'épaisseur de poudre traversée par les neutrons et donc leur absorption. Par ailleurs, son utilisation permet de réduire l'orientation des cristallites.

#### ***3.3.3.1. ErTiSi***

Les diffractogrammes neutroniques enregistrés à 55 et 2 K sont représentés figure 3.20. Les réflexions supplémentaires observées à 2 K mettent en évidence un arrangement antiferromagnétique du sous-réseau d'erbium. Ces raies de surstructure s'indexent

Figure 3.20 : Diagrammes de diffraction neutronique de ErTiSi à 55 et 2 K ( $\lambda = 2,524 \text{ \AA}$ ).

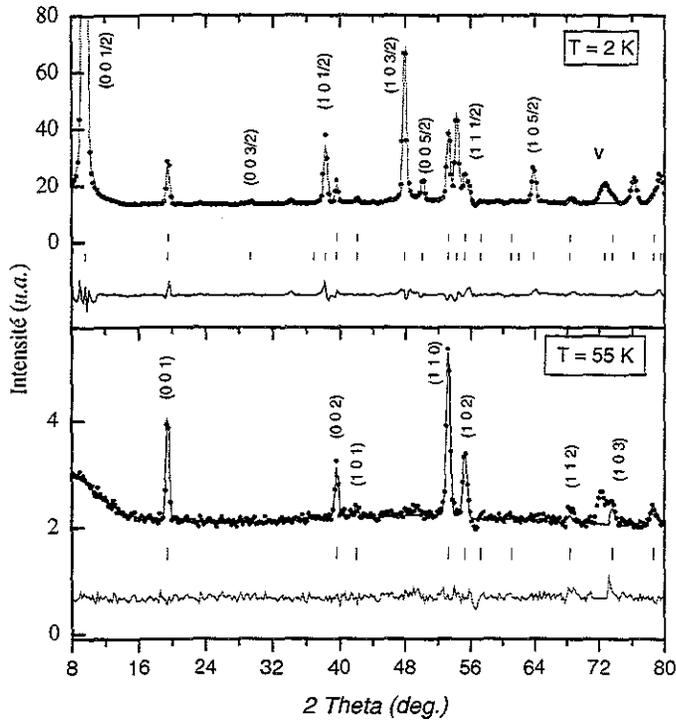


Figure 3.22 : Evolution thermique des moments magnétiques dans les composés RTiSi (R = Tb – Er).

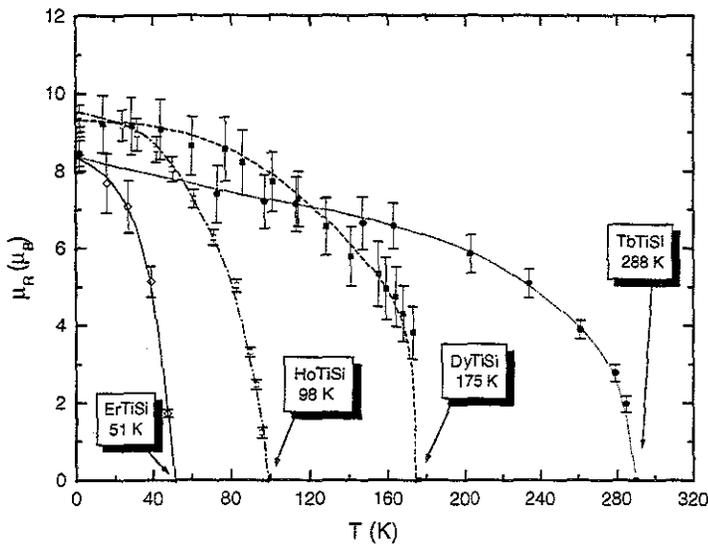


Figure 3.21 : (a) Structure magnétique de ErTiSi  $\bar{c}$  (b) structure magnétique de TbTiSi, DyTiSi et Ho 2 K.

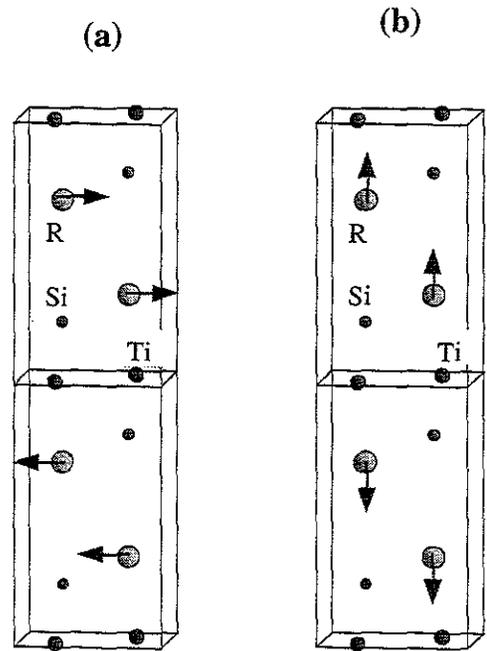
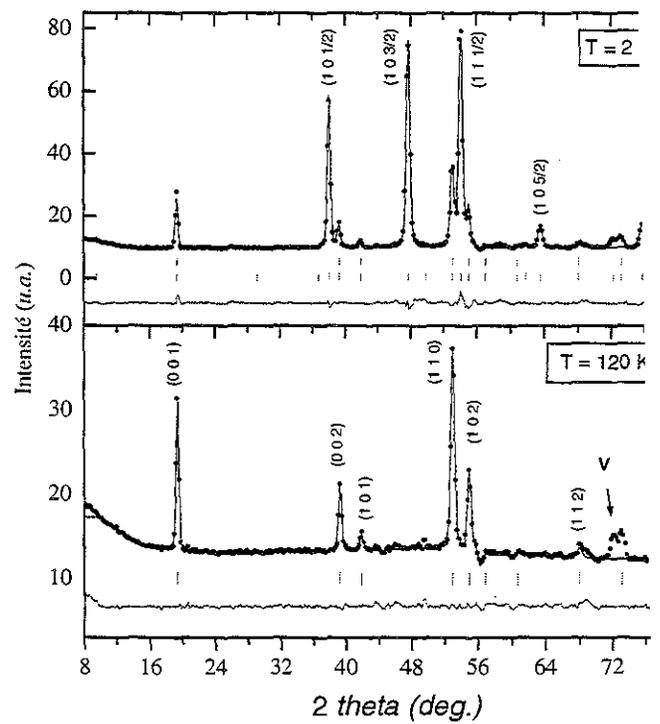


Figure 3.23 : Diagrammes de diffraction neutronique HoTiSi à 120 et 2 K ( $\lambda = 2,524 \text{ \AA}$ ).



parfaitement si l'on considère une maille magnétique ( $m$ ) deux fois plus grande que la maille chimique ( $c$ ) par doublement du paramètre  $c$  (ce qui correspond à un vecteur de propagation  $\vec{k} = (0,0,q_z = 1/2)$ ). La présence des réflexions  $(0\ 0\ 1/2)$  indique que les moments magnétiques sont orientés parallèlement au plan  $(001)$ . Pour les raisons déjà évoquées lors de la détermination des structures magnétiques des germaniures RTiGe, les moments peuvent être couplés le long de  $c$  suivant deux types de séquence :  $++--$  ou  $+-+-$ . A 2 K, les meilleurs affinements (tableau 3.13) conduisent à considérer la séquence de couplage  $++--$  (figure 3.21a). La valeur affinée du moment de l'erbium ( $\mu_{\text{Er}} = 8,4(5) \mu_{\text{B}}$ ) est proche de celle attendue pour l'ion libre  $\text{Er}^{3+}$  ( $gJ\mu_{\text{B}} = 9,0 \mu_{\text{B}}$ ). Sa dépendance en température (figure 3.22) permet d'obtenir une température de Néel de 51(2) K, en bon accord avec les mesures d'aimantation (tableau 3.12).

### 3.3.3.2. TbTiSi, DyTiSi et HoTiSi

Dans toute la gamme de température étudiée, les diagrammes de diffraction des neutrons obtenus présentent les mêmes caractéristiques pour les trois composés. A titre d'exemple, ceux obtenus avec HoTiSi à 120 et 2 K sont présentés figure 3.23. A basse température, des réflexions supplémentaires mettent en évidence un arrangement antiferromagnétique du sous-réseau de lanthanoïde. Elles peuvent être parfaitement indexées sur la base d'une maille magnétique multiple de la maille chimique en doublant le paramètre  $c$ . Les meilleurs affinements (tableau 3.13) mènent à la séquence de couplage des moments  $++--$  le long de  $c$ , comme observé pour ErTiSi. Cependant, l'absence des réflexions de type  $(0\ 0\ 1/2)$  implique, cette fois, une orientation des moments parallèlement à l'axe  $c$  (figure 3.21b).

A 2 K, les valeurs affinées des moments magnétiques sont  $\mu_{\text{Tb}} = 8,5(3) \mu_{\text{B}}$ ;  $\mu_{\text{Dy}} = 9,4(3) \mu_{\text{B}}$  et  $\mu_{\text{Ho}} = 9,4(3) \mu_{\text{B}}$ . Ces valeurs sont proches des valeurs théoriques des ions libres  $gJ\mu_{\text{B}}$ . Leurs dépendances en température (figure 3.22) permettent d'obtenir les températures de Néel de 288(2), 175(2) et 98(2) K pour les composés au terbium, au dysprosium et à l'holmium, respectivement, en bon accord avec les mesures d'aimantation (tableau 3.12).

## 3.4. Discussion

### 3.4.1. Cristallochimie

Un des résultats les plus remarquables concerne la stabilité particulière de la structure-type CeFeSi dans ces composés équiatomiques au titane RTiX (X = Si ou Ge). La série des germaniures RTiGe constitue en effet le premier exemple de composés isotypes de CeFeSi qui sont stables pour *tous* les lanthanoïdes (exception faite de Pm, Eu et Yb). La série des siliciures RTiSi apparaît encore plus surprenante puisqu'elle représente le premier exemple d'isotypes de CeFeSi qui ne sont stables *qu'avec les éléments R les plus lourds* (R = Y, Gd – Tm, Lu).

Nous avons vu, dans le *Chapitre 1* (cf. fig. 1.10) de ce mémoire, que le type structural CeFeSi était favorisé pour des composés RTX constitués d'éléments R et T présentant une faible affinité chimique ( $\Delta H_{R-T} \approx$  ou  $> 0$ ) et des différences de taille marquées (rapport  $A = (r_R + r_X)/(r_T + r_X)$  élevé). De plus, à  $\Delta H_{R-T}$  donné, une diminution du rapport A doit entraîner l'apparition des types TiNiSi ou ZrNiAl [9-11].

Or, selon, le modèle *empirique* proposé par Miedema [12] aucune liaison chimique ne peut s'établir entre un métal de transition des groupes 4 à 6 et un élément de la série des lanthanoïdes. Dans le cas du titane, l'analyse bibliographique confirme cette hypothèse dans la mesure où aucun composé binaire R- Ti n'est signalé [13]. Cette très faible affinité entre le titane et les éléments de la série des lanthanoïdes pourrait donc expliquer l'existence des siliciures et germaniures RTiX isotypes de CeFeSi. Cependant, compte tenu de la taille importante du titane, on s'attendrait à voir apparaître les types TiNiSi ou ZrNiAl au moins pour les plus petits éléments R. Par conséquent, les domaines d'existence des deux séries RTiSi et RTiGe remettent totalement en cause le critère géométrique de stabilité du type CeFeSi énoncé dans le *chapitre 1*. A ce stade, il convenait donc d'envisager une nouvelle approche pour comprendre et expliquer la cristallochimie de ces matériaux. Une analyse en terme de liaison chimique peut être conduite à partir des distances interatomiques expérimentales déduites des études structurales sur monocristaux.

La détermination précise des coordonnées atomiques de nombreux composés RTX isotypes de CeFeSi (R = La – Nd, Gd ; T = Mn, Fe, Co, Ru ; X = Si, Ge) avait déjà fait l'objet d'un précédent travail [2]. Dans ces composés, seuls les quatre contacts interatomiques T – X ( $d_1$ ), R – T ( $d_3$ ), R – R ( $d_7$ ) et R – X ( $d_4$ ) sont caractérisés par des dilatations relatives négatives ou proches de zéro. Les distances T – T, par contre, sont assez importantes, et les

dilatations relatives correspondantes sont largement positives ( $\Delta \sim + 15$  à  $20 \%$ ). Parmi les contacts T – X, les distances Mn – X ( $\Delta \sim - 1$  à  $- 3 \%$ ) sont moins contractées que les autres ( $\Delta \sim - 7$  à  $- 9 \%$ ) : les liaisons Mn – X semblent donc plus faibles et moins covalentes que les autres liaisons T – X dans ce type de matériaux. Les contacts R – Mn sont également caractérisés par des dilatations relatives légèrement positives ( $\Delta \sim + 1$  à  $+ 4 \%$ , contre  $- 2$  à  $- 4 \%$  pour R = Fe, Co ou Ru), tandis que les contacts R – R sont un peu plus contractés que dans les autres composés, ce qui suggère une faible affinité entre le manganèse et les éléments R.

L'étude structurale des composés RTiGe et RTiSi (R = Y et Tb) isotypes de CeFeSi complète cette systématique. Elle montre que, pour un élément R donné (en l'occurrence Y ou Tb), les contacts Ti – Ti, R – R et R – Ti sont très similaires quel que soit l'élément X considéré (silicium ou germanium).

Avec de faibles contacts Ti – R ( $\Delta \sim + 1$  à  $+ 3 \%$ ) et des distances Ti – X moins contractées ( $\Delta \sim - 2$  à  $- 3 \%$ ) que dans les autres siliciures et germaniures isotypes, ces composés présentent des singularités cristallographiques assez similaires à celles observées pour les composés au manganèse RMnX. Ainsi, le paramètre  $z_R$  déterminé pour le composé TbTiSi conduit à la plus courte distance interatomique R – R jamais mesurée dans un composé de structure-type CeFeSi :  $d_{\text{Tb-Tb}} = 3,663(1) \text{ \AA}$ . Notons que, dans le composé GdTiGe de structure-type CeScSi, la distance Gd – Gd est également assez courte ( $d_{\text{Gd-Gd}} = 3,700(5) \text{ \AA}$ ). La très faible affinité entre le titane et les éléments R semble donc bien confirmée.

Malgré la taille importante des atomes de titane ( $r_{\text{Ti}} = 1,462 \text{ \AA}$ ), les composés RTiX se distinguent aussi par des paramètres  $a$  particulièrement petits si on les compare à ceux des autres siliciures et germaniures RTX isotypes. Les distances Ti – Ti sont voisines de la somme des rayons métalliques ( $\Delta \sim -1$  à  $- 3 \%$ ), et les plans (001) de titane semblent donc posséder un certain caractère métallique. Le titane ayant sa couche  $3d$  presque vide (2 électrons), on peut supposer que le recouvrement des orbitales  $d$  au sein de ces plans de titane est essentiellement liant, et contribue par conséquent à la stabilité de ces composés RTiX.

La seule différence vraiment notable qui ressort de la comparaison des deux séries RTiSi et RTiGe se situe au niveau des distances R – X, qui sont étonnamment plus grandes dans les siliciures que dans les germaniures. Par conséquent, d'un point de vue cristallographique, on peut supposer que l'instabilité des composés RTiSi, avec les éléments

de terre rare les plus légers, repose sur la présence de distances interatomiques R – Si trop importantes, et donc de liaisons correspondantes trop faibles lorsque la taille de R augmente.

Afin de mieux comprendre le domaine de stabilité particulier des deux familles de composés RTiSi et RTiGe, nous avons décidé de les analyser, de manière plus théorique dans la *section 3.5.*, à l'aide de calculs *ab initio* de structures électroniques. Ce type d'approche permet, en effet, une discussion plus rigoureuse de la nature et de la force des différentes liaisons chimiques existant au sein de ces matériaux.

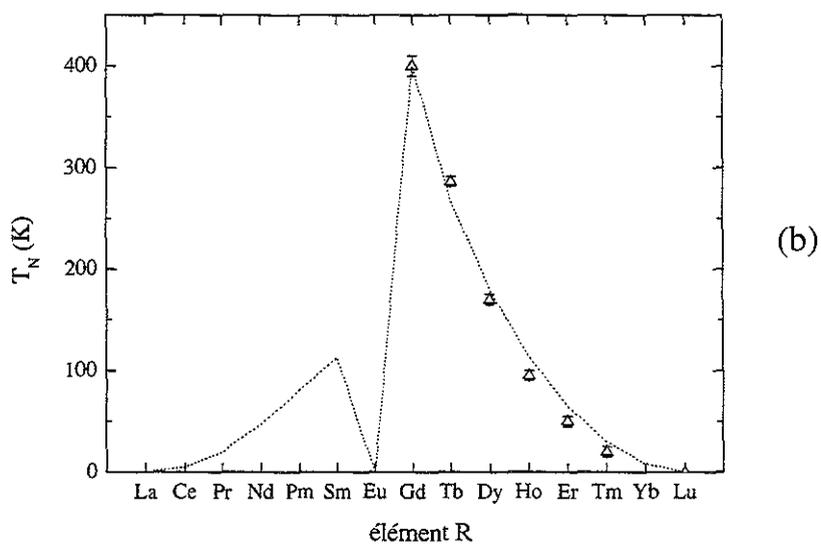
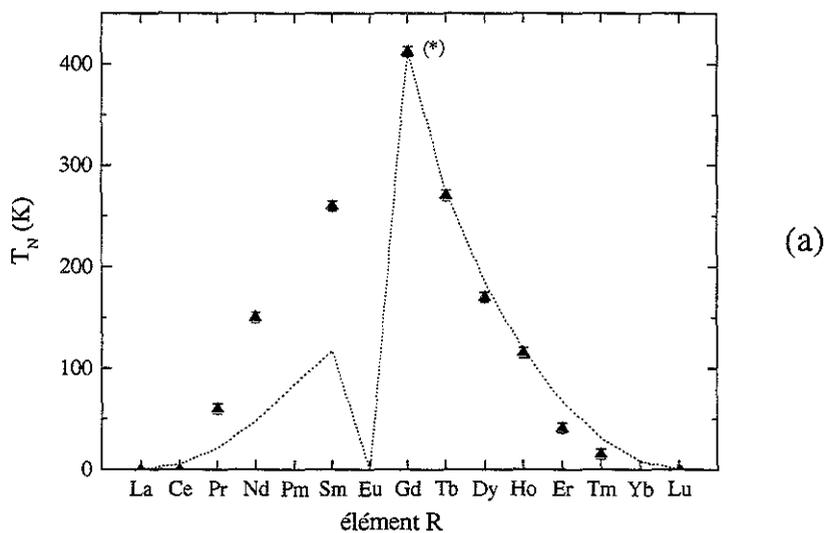
Rappelons que, parmi les siliciures et germaniures RTX, la structure-type CeScSi n'avait été, jusqu'à présent, observée que pour les gros éléments R (La – Gd) associés au scandium [14, 15]. Avec les plus petits éléments R, les composés cristallisent dans la structure-type Ti<sub>5</sub>Ga<sub>4</sub> [15]. Par conséquent, l'existence de la structure-type CeScSi, et de sa curieuse coordination rectangulaire du métal de transition, avec les seuls composés GdT<sub>2</sub>Ge et TbT<sub>2</sub>Ge est pour le moins surprenante (*rappelons qu'aucun siliciure RTiSi n'a été identifié avec cette structure*). Les distances Ge – Ge (entre les atomes séparés par les plans carrés (001) de Ti) étant beaucoup plus courtes dans le type CeScSi que dans le type CeFeSi (tableaux 3.3 et 3.4), on peut supposer que la structure-type CeScSi est stabilisée dans ces composés par la formation de faibles liaisons Ge – Ge selon la direction [001]. Il est évident que de simples considérations stériques sont inadaptées pour expliquer la transition CeFeSi → CeScSi à basse température, d'autant plus qu'on ne l'observe que pour les deux composés au gadolinium et au terbium, éléments R du milieu de série. Il est donc nécessaire de connaître les différences essentielles en termes de liaisons chimiques entre ces deux arrangements structuraux. L'étude théorique, à l'aide de calculs *ab initio* de structures électroniques et d'énergies totales, devrait apporter des informations importantes pour tenter d'expliquer cette surprenante transition structurale.

### 3.4.2. Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques des siliciures RTiSi et des germaniures RTiGe sont étonnamment similaires. L'aspect le plus remarquable concerne les températures de Néel particulièrement élevées observées dans les deux séries.

Des températures élevées de mise en ordre des sous-réseaux de terres rares dans certains composés équiatomiques RTX (R = La – Nd) ont déjà été mises en évidence lors de précédents travaux. C'est notamment le cas dans la série des composés RMnX isotypes de CeFeSi [16, 17]. Il a alors été suggéré que ces comportements étaient principalement reliés à

Figure 3.24 : Températures de Néel des composés RTiGe (a) et RTiSi (b) et températures de mise en ordre prévues par la loi de de Gennes (---, normalisées pour R = Gd). (\* : référence [7])



des distances R – R plus courtes dans cette famille de composés où l’affinité R – Mn est particulièrement faible [17]. De même, dans les germaniures et siliciures de titane RTiX, nous avons pu mettre en évidence l’existence de distances interatomiques R – R particulièrement courtes, liées à une très grande ségrégation entre le titane et l’élément R. Il est donc fortement probable que les températures élevées de mise en ordre de ces composés sont bien la conséquence directe de ces contacts R – R étroits.

Dans le cadre de la théorie RKKY, de Gennes [18] a montré que les températures de mise en ordre au sein d’une série de composés de lanthanoïdes isostructuraux doivent être proportionnelles à  $(g_J - 1)^2 J(J + 1)$  où  $g_J$  est le facteur de Landé et  $J$  le moment angulaire total de l’ion  $R^{3+}$ . Les figures 3.24a et 3.24b montrent les températures de Néel observées pour les composés RTiGe et RTiSi isotypes de CeFeSi, ainsi que les températures de mise en ordre prévues par la loi de de Gennes. Les valeurs de  $T_N$  des siliciures et germaniures RTiX suivent bien les courbes théoriques pour  $R = Gd - Tm$ . Les interactions dominantes qui déterminent la mise en ordre du sous-réseau de R dans ces composés peuvent donc être décrites comme des interactions de type RKKY. Il est ainsi possible de relier les valeurs de  $T_N$  analogues dans les deux séries RTiSi et RTiGe à l’existence de distances interatomiques R – R quasiment identiques, associées aux mêmes concentrations en électrons de conduction et à des modules des vecteurs d’onde au niveau de Fermi voisins.

Par contre, les températures de Néel des composés RTiGe de terres rares légères (Pr, Nd, Sm) sont nettement plus élevées que les températures déduites du facteur de de Gennes. Des comportements similaires ont déjà été observés avec de nombreux composés  $RT_2X_2$  de structure-type  $ThCr_2Si_2$  [19]. Des effets de champ cristallin sont parfois à l’origine de divergences par rapport à la loi de de Gennes : la prise en compte de termes de champ cristallin en plus de l’hamiltonien d’échange permet, dans certains cas, de calculer des températures de mise en ordre plus élevées que celles prévues par de Gennes, tout en restant dans le cadre de la théorie RKKY [20, 21]. Mais, dans notre cas, des valeurs expérimentales nettement supérieures aux valeurs théoriques *pour les seuls éléments R légers* reflètent plus un fort couplage local entre les électrons  $4f$  et les électrons de conduction qu’un simple effet de champ cristallin. En effet, les interactions d’échange entre les spins  $4f$  passent par une polarisation des électrons de conduction, qui sont essentiellement des électrons  $5d$  ou  $6s$ . Dans sa forme la plus générale, la théorie RKKY ne prend en compte qu’une polarisation d’électrons  $s$  presque libres. Son formalisme ne fait donc intervenir qu’un paramètre d’échange effectif  $4f - 6s$ . Si l’on veut tenir compte d’une polarisation des électrons  $5d$ , la

description des interactions indirectes R – R est plus complexe et nécessite d'introduire un paramètre d'échange effectif  $4f - 5d$ . Dans un modèle de champ moléculaire, l'hamiltonien d'échange s'écrit [22]:

$$H_{exch} = -J_{exch} (g_J - 1)^2 \vec{J} \cdot \langle \vec{J} \rangle,$$

où  $\langle \vec{J} \rangle$  représente la moyenne thermique du moment angulaire  $4f$  total de l'atome R, et  $J_{exch}$  est une constante effective d'échange entre les moments de spin  $\vec{S}$ . Dans la théorie RKKY,  $J_{exch}$  ne dépend que de l'échange  $f - s$ . Celui-ci varie peu d'un élément de terre rare à un autre, et  $J_{exch}$  est pris comme une constante de proportionnalité. C'est pourquoi les températures de transition magnétiques doivent être proportionnelles au facteur  $(g_J - 1)^2 J(J + 1)$ . Mais si l'on prend en considération la polarisation des électrons  $5d$ , alors  $J_{exch}$  dépend fortement de la nature du lanthanoïde. Belorizky et *al.* [22] ont ainsi calculé que  $J_{exch}$  pouvait perdre jusqu'à un ordre de grandeur en passant des éléments de terres rares légères à ceux de terres rares lourdes :  $J_{exch}$  diminue de manière importante du praséodyme au gadolinium, puis la diminution est beaucoup plus faible du gadolinium au thulium. Les auteurs ont attribué cet effet à l'augmentation de la différence entre les rayons des couches  $5d$  et  $4f$  lors de la contraction des lanthanoïdes, phénomène qui entraîne un affaiblissement des interactions d'échange  $4f - 5d$ . Un tel modèle permet parfaitement d'expliquer les déviations à la loi de de Gennes observées pour les composés RTiGe avec les éléments R légers. Par conséquent, les interactions indirectes R – R dans ces composés doivent être décrites non seulement en termes d'échange  $4f - 6s$ , mais également en terme d'échange  $4f - 5d$ .

Par ailleurs, les comportements de type métamagnétique observés pour les germaniures avec R = Ho – Tm traduisent de manière évidente l'affaiblissement des interactions entre les moments des éléments de terres rares lourdes lorsque le moment de spin diminue, en bon accord avec la diminution des températures de mise en ordre.

Signalons que Belorizky et *al.* ont montré que la présence d'une forte dépendance orbitale à l'échange entre les électrons  $4f$  et les électrons de conduction est également susceptible d'influencer les températures de mise en ordre de ces composés [23].

Une deuxième remarque concerne les arrangements magnétiques qui sont identiques dans les deux séries de composés RTiSi et RTiGe où R = Tb – Er. Ainsi, les composés TbTiX, DyTiX, HoTiX et ErTiX (X = Si ou Ge) admettent, dans le domaine ordonné, de simples structures antiferromagnétiques colinéaires. Toujours dans le cadre de la théorie

RKKY, ces analogies de comportement peuvent s'expliquer par des distances interatomiques  $R - R$  voisines, quel que soit l'élément  $X$  considéré.

En ce qui concerne les germaniures de néodyme et de praséodyme, la situation est plus complexe.  $\text{PrTiGe}$  et  $\text{NdTiGe}$  (au-dessus de 80 K) sont caractérisés par des structures magnétiques incommensurables. L'arrangement magnétique de  $\text{NdTiGe}$  redevient commensurable en dessous de 80 K. Il est important de noter que  $\text{PrTiGe}$  et  $\text{NdTiGe}$  sont les premiers composés équiatomiques d'élément  $3d$ , isotypes de  $\text{CeFeSi}$ , à adopter des arrangements magnétiques incommensurables. En effet, parmi les composés  $\text{PrTX}$  étudiés jusqu'alors, où  $T$  est un élément de transition  $3d$  ( $T = \text{Mn}, \text{Fe}$  ou  $\text{Co}$  [16, 17, 24-26]), seuls les composés au manganèse  $\text{PrMnSi}$  et  $\text{PrMnGe}$  présentent une mise en ordre commensurable du sous-réseau de praséodyme (à 130 et 150 K respectivement) tandis que les composés  $\text{PrFeSi}$  et  $\text{PrCoX}$  ( $X = \text{Si}$  ou  $\text{Ge}$ ) ne présentent aucune transition magnétique au-dessus de 1,6 K. Le comportement de  $\text{PrTiGe}$  est donc particulièrement remarquable, avec l'apparition à 62 K d'un arrangement modulé sinusoïdalement qui reste stable jusqu'à 2 K. En ce qui concerne  $\text{NdTiGe}$ , la structure magnétique incommensurable est stable à haute température et, en dessous de 80 K, on retrouve l'arrangement commensurable observé avec les éléments de terres rares lourdes. Ce type de comportement a déjà été observé pour de nombreux composés ternaires de lanthanoïdes et a été expliqué par D. Gignoux et D. Schmitt, dans le cas de structures colinéaires, à l'aide d'un modèle de champ moyen qui tient compte à la fois du champ d'échange périodique (interactions de type RKKY) et des effets de champ cristallin (qui privilégient une anisotropie uniaxiale) [27]. Lorsque l'état fondamental de l'ion  $\text{R}^{3+}$  considéré est magnétique, une structure incommensurable modulée en amplitude n'est en général pas stable à 0 K, car, à cette température, les moments magnétiques doivent avoir leur valeur maximale. L'évolution différente des structures magnétiques de  $\text{PrTiGe}$  et  $\text{NdTiGe}$  avec la température s'explique par des niveaux fondamentaux des ions  $\text{Pr}^{3+}$  et  $\text{Nd}^{3+}$  différents : le praséodyme étant un ion non - Kramers (2 électrons  $f$ ), la levée de dégénérescence de son multiplet  $J = 4$  par le champ cristallin *peut* mener à un état fondamental singulet non magnétique. Dans ce cas, son moment à 0 K est induit par le champ moléculaire, et une structure modulée peut être stable jusqu'à 0 K. Le néodyme, par contre, est un ion Kramers : son niveau fondamental est au moins un doublet magnétique, et une structure modulée n'est pas stable à basse température.  $\text{NdTiGe}$  présente donc une transition vers une structure commensurable qui permet à tous les ions  $\text{Nd}^{3+}$  d'avoir leur moment magnétique maximal.

Figure 3.25 : Les différentes interactions d'échange magnétique R – R au sein de la structure-type CeFeSi.

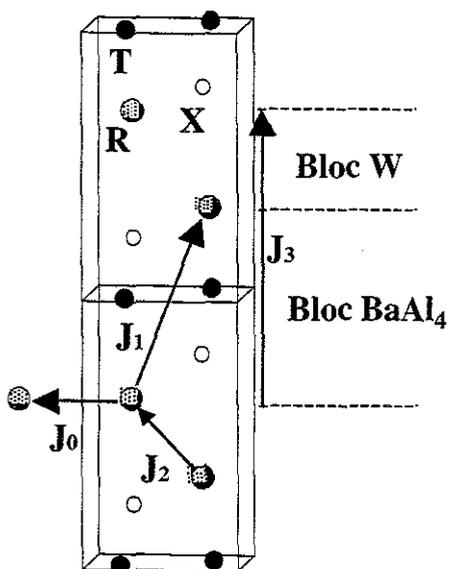
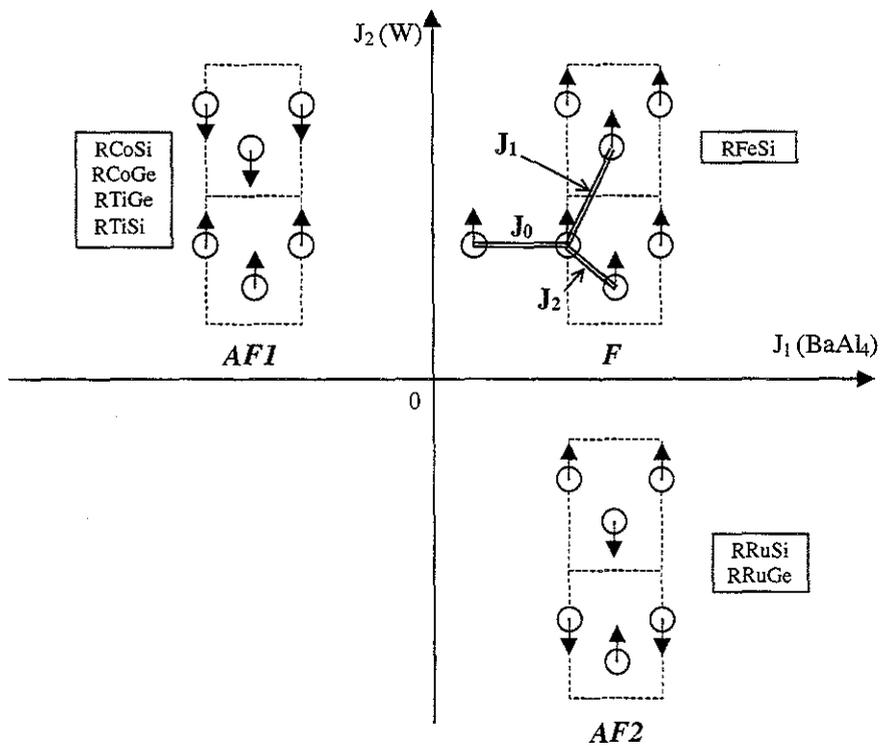


Figure 3.26 : Structures magnétiques des composés RTX isotopes de CeFeSi en fonction des signes de  $J_1$  et  $J_2$ .



Il est particulièrement intéressant de comparer les arrangements magnétiques *commensurables* des composés RTiSi et RTiGe à 2 K (R = Nd, Tb – Er) à ceux observés avec les autres composés RTX isotypes de CeFeSi, notamment en analysant les différentes interactions R – R entre proches voisins. Ce type d’approche des propriétés magnétiques vise à donner une ‘réalité physique’ au bloc ‘BaAl<sub>4</sub>’ utilisé par le cristalochimiste dans ses descriptions structurales des types CeFeSi, LaMnSi<sub>2</sub> et ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. Dans la structure-type CeFeSi, trois interactions d’échange R – R sont à considérer (figure 3.25) :  $J_0$  au sein des plans (001) de R,  $J_1$  entre les plans de R séparés par des plans de X et T (au sein des blocs ‘BaAl<sub>4</sub>’), et  $J_2$  entre plans de R adjacents (au sein des blocs ‘W’). Dans la série des RTiGe tout comme dans celle des RTiSi, les interactions d’échange  $J_0$  sont ferromagnétiques, et les couplages  $J_2$  sont positifs pour les neuf structures commensurables des composés R(= Nd, Tb – Er)TiGe et R(=Tb – Er)TiSi, ce qui peut expliquer les valeurs positives des températures de Curie paramagnétiques ( $\theta_p$ ). Ce résultat complète ce qui avait été établi auparavant dans les composés isotypes de CeFeSi, à savoir que les interactions  $J_2$  sont positives lorsque T est un métal 3d (fer ou cobalt), et négatives lorsque T est un élément 4d comme le ruthénium (figure 3.26). De même, on peut remarquer que les interactions  $J_1$  (à travers les blocs ‘BaAl<sub>4</sub>’) sont négatives pour le titane et le cobalt, et positives avec le fer [16, 17, 24]. Cet effet est principalement à mettre en rapport avec la modification de la structure électronique du composé, et notamment du nombre d’électrons *d* apportés à la bande de conduction lorsque l’on change la nature de l’élément de transition T. En effet, les interactions indirectes R – R sont essentiellement liées à une polarisation des électrons de conduction, et dépendent fortement de la géométrie de la surface de Fermi, et par conséquent de la forme et du remplissage de la bande de conduction.

*Remarque : Dans le cas des composés RMnX, les interactions  $J_1$  et  $J_2$  sont tantôt positives, tantôt négatives en fonction de R. Il faut cependant rappeler que ces composés sont les seuls pour lesquels le sous-réseau de métal de transition est ordonné [25].*

Enfin, la dernière remarque concerne la direction des moments magnétiques ordonnés à 2 K, qui est principalement déterminée par le champ électrique cristallin (CEF : *Crystalline Electric Field*). Dans la structure-type CeFeSi, les atomes de terre rare sont sur les sites 2(c) de symétrie ponctuelle 4mm (groupe ponctuel  $C_{4v}$ ). En symétrie quadratique, l’hamiltonien de champ cristallin qui permet de déterminer le multiplet fondamental de l’ion  $R^{3+}$  peut s’écrire :

$$H_{CEF} = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_4^4 O_4^4 + B_6^0 O_6^0 + B_6^4 O_6^4$$

où  $O_l^m$  représentent les opérateurs équivalents de Stevens, et  $B_l^m$  sont les paramètres de champ cristallin. D'après Greedan et Rao [28], avec un hamiltonien de ce type, le signe du paramètre de champ cristallin du second ordre  $B_2^0$  détermine la direction de facile aimantation du sous-réseau d'élément de terre rare. Ce terme est donné par :  $B_2^0 = \alpha_j \langle r^2 \rangle (1 - \sigma_2) A_2^0$  où  $\alpha_j$  est le coefficient de Stevens du second ordre [29],  $\sigma_2$  un coefficient qui prend en compte l'écrantage des fonctions d'onde  $4f$  par les couches  $5s$  et  $5p$ , et  $A_2^0$  un paramètre qui caractérise le potentiel électrostatique créé par l'environnement de l'ion  $R^{3+}$  considéré. Toujours selon Greedan et Rao, une direction de facile aimantation le long de  $[001]$  indique que  $B_2^0$  doit être négatif. Comme  $\alpha_j$  est négatif pour  $R = Tb - Ho$  et positif pour  $R = Er$ ,  $A_2^0$  doit donc être positif dans les composés  $R(= Tb - Er)TiX$ , et ce quelle que soit la nature de l'élément  $X$  (Si ou Ge). Si l'on fait l'hypothèse que le signe de  $A_2^0$  reste le même pour toute la série des germaniures  $RTiGe$ , l'anisotropie planaire des moments magnétiques du praséodyme dans  $PrTiGe$  et du néodyme dans  $NdTiGe$  doit traduire l'influence de termes de champ cristallin d'ordre supérieur à deux, le terme  $B_2^0$  étant probablement faible.

### 3.5. Bilan sur l'étude structurale et magnétique des composés $RTiX$ ( $X = Si$ ou $Ge$ )

Cette étude des siliciures et des germaniures  $RTiX$ , qui s'inscrit après celle des séries de composés  $RMnX$ ,  $RFeSi$ ,  $RCoX$  et  $RRuX$  ( $X = Si$  ou  $Ge$ ), apporte de nouvelles informations sur les propriétés magnétiques des composés équiatomiques ternaires  $RTX$  isotypes de  $CeFeSi$ , notamment concernant les interactions d'échange  $R - R$  au sein des blocs 'W' et 'BaAl<sub>4</sub>'. Celles-ci étant de type RKKY, elles dépendent fortement des distances interatomiques  $R - R$ , mais aussi de la nature du métal de transition  $T$ .

Mais l'aspect sans doute le plus intéressant de cette nouvelle famille de composés réside dans leur stabilité et leur cristallographie surprenantes. Si l'existence des germaniures  $RTiGe$  dans la structure-type  $CeFeSi$  avec tous les lanthanoïdes peut s'expliquer par une très faible affinité chimique  $R - Ti$ , celle des siliciures  $RTiSi$ , avec les seuls lanthanoïdes lourds, remet en cause les critères de stabilité du type  $CeFeSi$  développés par le passé [9]. De la même manière, l'absence systématique des composés équiatomiques base chrome ou vanadium  $RCrX$  et  $RVX$  ne peut pas s'expliquer en termes d'affinités chimiques ou de

rapports de tailles des différents éléments. Comme avec le titane, le modèle de Miedema ne prévoit aucune liaison possible entre un élément R et le chrome ou le vanadium, hypothèse confirmée par l'absence de composés binaires R – Cr et R – V [13]. De plus, les rayons métalliques du vanadium (1,282 Å) et du chrome (1,346 Å) ont des valeurs intermédiaires entre ceux du fer et du titane. Par conséquent, avec des rapports  $A = (r_R + r_X)/(r_T + r_X)$  élevés et des enthalpies de formation  $\Delta H_{R-T}$  élevées (cf. Chapitre 1), les composés RCrX et RVX semblaient être d'excellents candidats pour le type structural CeFeSi, or il n'en est rien.

Enfin, le fait que les composés GdTiGe et TbTiGe présentent les deux formes structurales CeFeSi (forme haute température) et CeScSi (forme basse température) reste un problème encore incompris.

Compte tenu de ce que nous venons de dire, le type CeFeSi, largement représenté parmi les composés RTX nous semblait idéal pour l'étude de leur stabilité. Dans ce but, des calculs *ab initio* (méthode KKR) des structures électroniques de composés équiatomiques ont été entrepris. Ce type de calculs nous paraissait susceptible d'apporter des informations précieuses quant aux facteurs électroniques influençant les liaisons chimiques et donc la stabilité d'un arrangement structural. Nous nous sommes intéressés, dans un premier temps, aux structures électroniques des composés base titane RTiX, puis à celles des composés au fer RFeSi, dont les domaines de stabilité du type CeFeSi sont très différents. Nous avons ensuite effectué des simulations des structures électroniques de composés RCrX et RVX hypothétiques afin d'expliquer leur non-existence. Enfin, des calculs identiques ont été menés sur le type CeScSi. Ils ont été analysés pour comprendre la stabilité relative des deux types CeFeSi et CeScSi, dans les séries de composés RTiX (X = Si ou Ge).

### 3.6. Calculs de structures électroniques (méthode KKR)

Les structures électroniques de l'état fondamental (T = 0 K) des différents composés ont été calculées à l'aide de la méthode KKR décrite dans l'annexe B.

L'approximation locale de la densité (LDA, cf. Annexe B) utilisée ne permet pas de prendre correctement en compte les fortes corrélations existant entre les électrons 4f des éléments de la série des lanthanoïdes. De plus, les codes KKR négligent les effets relativistes tels que le couplage spin – orbite. Nous nous sommes donc limités ici aux composés YTX.

La principale difficulté rencontrée, au cours de tous les calculs, provient des quatre paramètres ajustables ( $a$ ,  $c$ ,  $z_Y$  et  $z_X$ ) caractéristiques de la structure-type CeFeSi. La

Figure 3.27 : Courbes de densité d'états du composé YTiSi isotype de CeFeSi issues d'un calcul non polarisé (N.

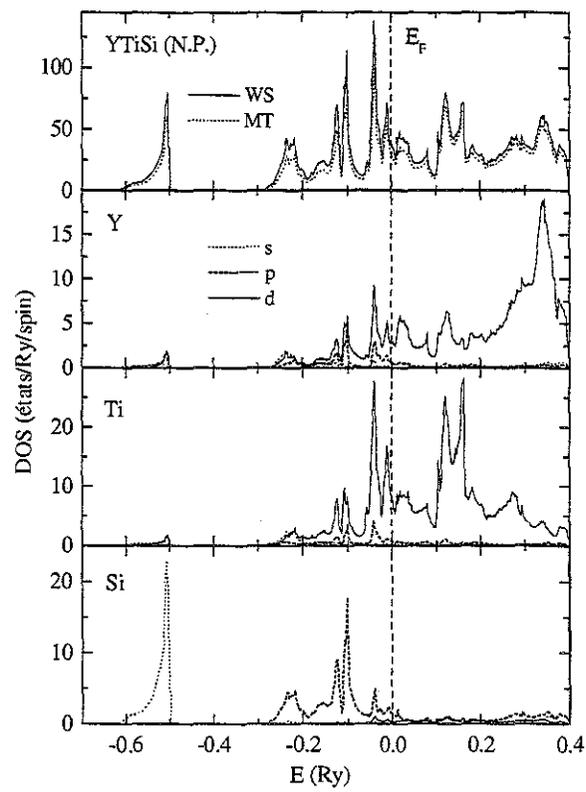
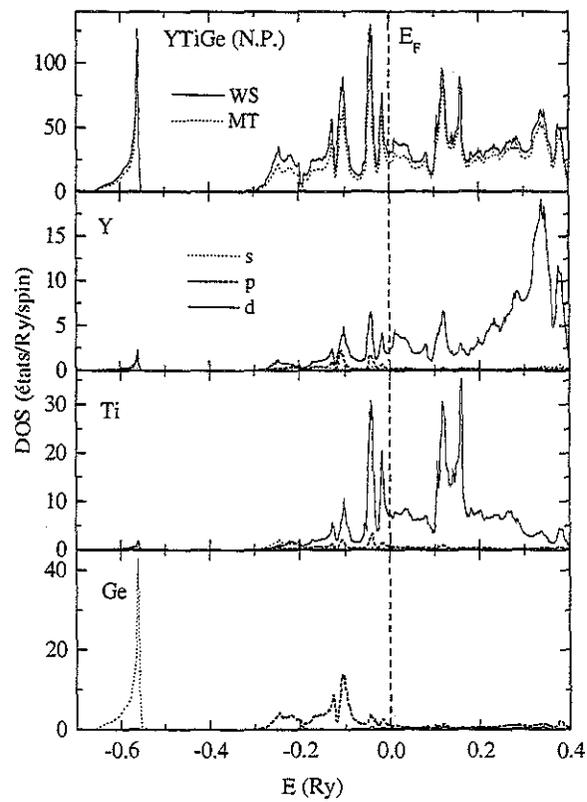


Figure 3.28 : Courbes de densité d'états du composé YTiGe isotype de CeFeSi issues d'un calcul non polarisé (N.I



détermination précise des distances d'équilibre prévues par la LDA nécessite donc une quantité de calculs très importante.

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes limités à utiliser les paramètres  $a$ ,  $c$ ,  $z_Y$  et  $z_X$  déterminés expérimentalement. Les valeurs utilisées pour les positions atomiques  $z_Y$  et  $z_X$  résultent des affinements structuraux par diffraction des rayons X sur monocristal. Les paramètres de maille,  $a$  et  $c$ , sont issus des expériences de diffraction des rayons X sur poudre à température ambiante. Ces valeurs ont ensuite été corrigées pour rendre compte de la contraction thermique. Le coefficient appliqué a été déduit des expériences de diffraction des neutrons effectuées à 300 et 2 K.

Les densités d'états électroniques (DOS ou  $n(E)$ ) issues des calculs non polarisés en spin (N.P.) sont représentées pour chaque composé. Les courbes présentées correspondent à :

- la densité d'état totale par cellule de Wigner – Seitz (WS) et la densité d'états totale à l'intérieur des sphères 'muffin-tin' (MT),
- les densités d'états projetées sur chacun des trois sites de la structure cristalline et décomposées en fonction de  $l$  ( $s, p, d$ ).

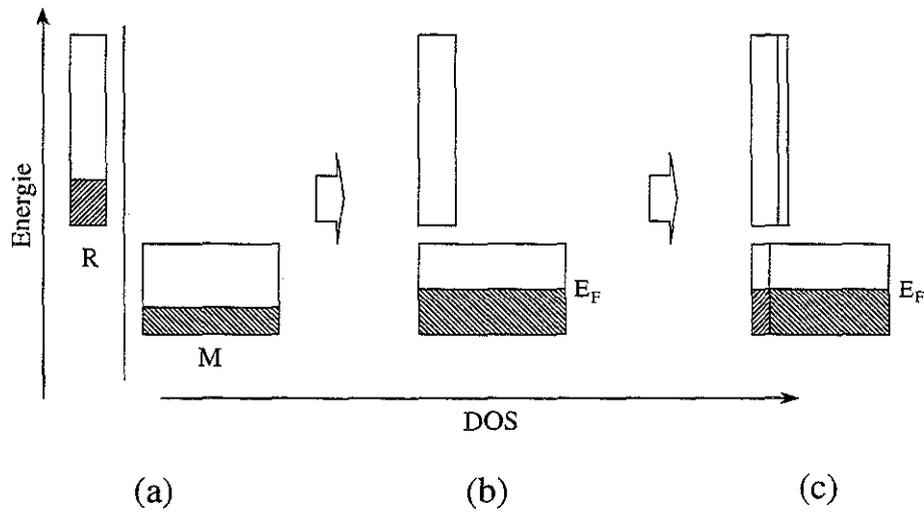
Le zéro des énergies est toujours pris au niveau de Fermi.

### ***3.6.1. Structures électroniques des composés YTiSi et YTiGe isotypes de CeFeSi***

Le remplissage optimal de la cellule de Wigner – Seitz ( $\approx 65\%$ ) par des sphères ne se recouvrant pas a été obtenu en utilisant les rayons 'muffin-tin' suivants ( $1 \text{ u.a.} = 0,529 \text{ \AA}$ ) :  $\approx 3,1 \text{ u.a.}$  pour le site Y,  $\approx 2,7 \text{ u.a.}$  pour le site Ti et  $\approx 2,4 \text{ u.a.}$  pour le site Si dans YTiSi, et  $\approx 2,9 \text{ u.a.}$  pour le site Y,  $\approx 2,7 \text{ u.a.}$  pour le site Ti et  $\approx 2,6 \text{ u.a.}$  pour le site Ge dans YTiGe. Il est à noter que de faibles déviations par rapport à ces valeurs ne modifient pas les résultats de manière significative.

Les courbes de densités d'états des deux composés YTiSi (figure 3.27) et YTiGe (figure 3.28) sont très similaires. Aux plus basses énergies ( $-0,65 \leq E \leq -0,50 \text{ Ry}$ ), on peut observer un pic très intense ( $n(E) \geq 80 \text{ états/Ry/spin}$ ), relativement étroit ( $\Delta E \approx 0,1 \text{ Ry}$ ) et séparé des états de valence par un gap important ( $\approx 0,2 \text{ Ry}$  dans YTiSi,  $\approx 0,25 \text{ Ry}$  dans YTiGe). Ce pic correspond aux états  $s$  du métalloïde X (= Si ou Ge), qui ne s'hybrident pratiquement pas avec les autres états, et sont assez fortement localisés : les distances X – X étant importantes ( $> 4 \text{ \AA}$ ), le recouvrement entre les orbitales  $s$  des atomes X est faible. Ce

Figure 3.29 : Modèle d'interaction entre la bande  $4d$  ou  $5d$  d'un élément R et la bande  $3d$  d'un élément de transition. L'occupation est figurée par des hachures. (a) métaux R et M séparés ; (b) transfert électronique (modèle ionique) ; (c) hybridation (d'après [34])



phénomène est plus marqué avec le germanium qu'avec le silicium. Les très faibles contributions  $s$ ,  $p$  et  $d$  du titane et de l'yttrium correspondent de toute évidence aux 'queues' des fonctions d'onde de symétrie  $s$  sur les sites Ti et Y, et leur implication dans la liaison chimique est négligeable [30, 31].

Après le gap, on rencontre les états de valence caractérisés par une série de pics de DOS. Entre  $-0,3$  et  $-0,1$  Ry, ils sont dominés par les états  $p$  du métalloïde et  $d$  du titane. Les courbes de DOS relatives aux états  $3d$  du titane et  $np$  de l'élément X sont caractéristiques des composés impliquant un métal de transition T et un métalloïde : l'interaction entre la bande  $d$  de T et la bande  $p$  de X conduit à la formation d'états liants et antiliants, séparés par une région où l'on trouve les états provenant essentiellement des recouvrements directs  $d(T) - d(T)$  [32, 33]. Les états liants des liaisons Ti - X sont situés aux plus basses énergies ( $-0,3 \leq E \leq -0,1$  Ry) : dans cette zone, les états  $p$  du métalloïde se reflètent fortement sur les états  $d$  du titane. On peut également noter la petite contribution des états  $s$  et  $p$  du titane à ces états liants. Entre  $-0,1$  et  $+0,2$  Ry sont présents les états qui proviennent principalement des liaisons  $3d(Ti) - 3d(Ti)$ . Les courbes sont caractérisées par une séparation nette d'environ  $0,1$  Ry entre deux pics de DOS que l'on peut qualifier de 'liants' et deux autres pics 'antiliants', mettant en évidence un caractère fortement covalent des liaisons titane - titane au sein des plans carrés (001) de la structure CeFeSi, et ce malgré des distances interatomiques qui suggèrent un caractère plutôt métallique (*section 3.2.1.*). La structure particulière des états liants et des états antiliants  $3d(Ti) - 3d(Ti)$  permet de distinguer, qualitativement, les liaisons Ti - Ti entre premiers voisins (c'est-à-dire selon les côtés des carrés 'Ti<sub>4</sub>') des liaisons entre seconds voisins (c'est-à-dire selon les diagonales des carrés 'Ti<sub>4</sub>'). Les liaisons entre premiers voisins sont les plus fortes, et correspondent donc aux deux pics liant et antiliant les plus éloignés l'un de l'autre. Les liaisons entre seconds voisins sont légèrement plus faibles, et correspondent aux deux pics liant et antiliant les plus rapprochés. Pour les deux composés YTiSi et YTiGe, seuls les états liants sont occupés, et le niveau de Fermi est situé juste au-dessus du second pic de DOS, au bas de la région de faible DOS, ce qui a un effet particulièrement stabilisant pour le système.

Les états électroniques correspondant au site Y sont, pour la plupart, situés au-dessus du niveau de Fermi, l'yttrium n'apportant que peu d'électrons de valence. Ils ne contribuent donc que très peu à  $n(E_F)$ . Leur symétrie est essentiellement  $4d$ , mais on distingue également des états de symétries  $s$  et  $p$  en proportions non négligeables en bas de la bande de valence. Dans cette région, l'hybridation avec les états  $np$  du métalloïde est forte et, entre  $-0,3$  Ry et  $E_F$ , il y a très probablement formation d'états liants pour des liaisons Y - X. L'interaction

Figure 3.30 : Représentation schématique du comportement des états  $d$  du titane dans les composés YTiX (X = Si, C lorsque les distances Ti – Ti augmentent (L = états liants ; AL = états antiliants).

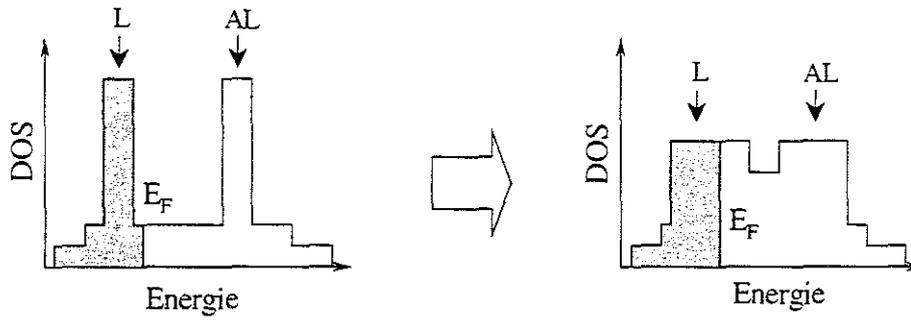
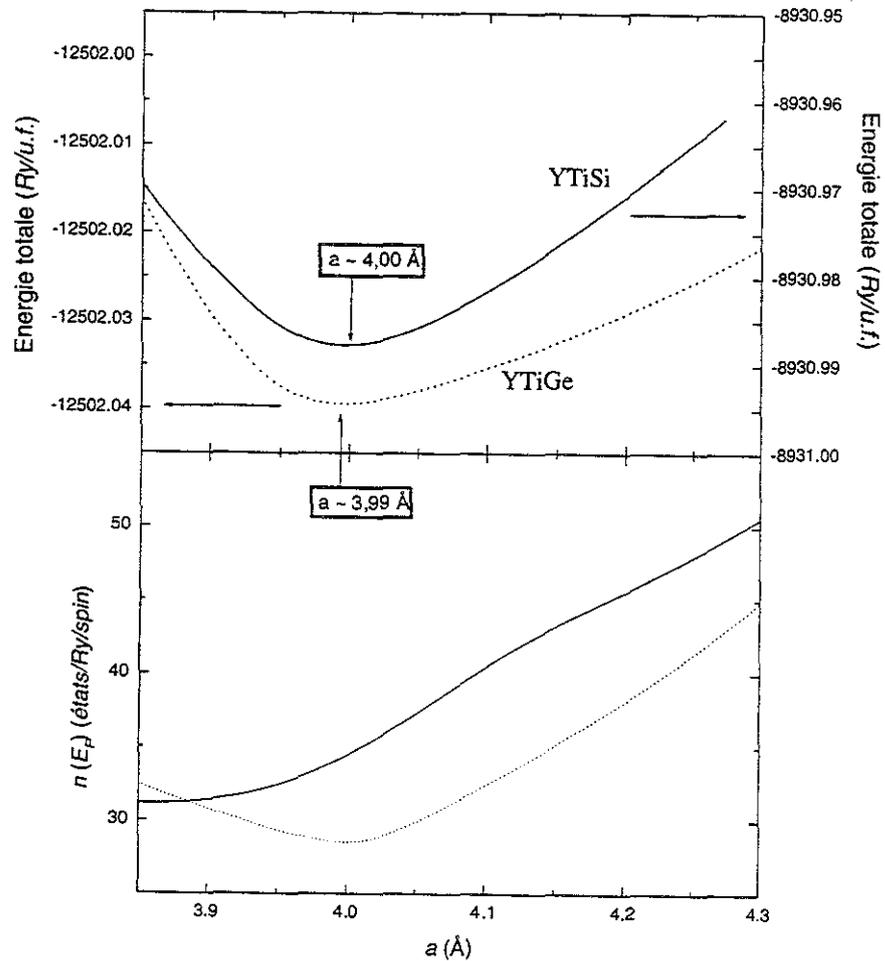


Figure 3.31 : Evolution de l'énergie totale et de la densité d'états au niveau de Fermi des composés YTiSi et YTiGe isotopes de CeFeSi en fonction du paramètre de maille  $a$ .



entre la bande  $4d$  de l'yttrium et la bande  $3d$  du titane peut se décrire simplement en adaptant le modèle proposé par Johansson et Brooks pour les composés  $R_xM_y$  de lanthanoïdes et de métaux de transition  $3d$  de la fin de série [34]. Celui-ci est schématisé figure 3.29. Comme les états  $3d$  du métal  $M$  sont situés plus bas en énergie que les états  $5d$  de  $R$  (ou  $4d$  dans le cas de l'yttrium) (figure 3.29a), on assiste, lors de la formation du composé, à un transfert d'électrons  $5d$  ( $4d$ ) vers les états  $3d$  afin d'établir un niveau de Fermi commun (figure 3.29b). Puis les états  $5d$  ( $4d$ ) et  $3d$  s'hybrident pour donner naissance à des états 'liants' (à fort caractère  $3d$ ) et 'antiliants' (à fort caractère  $5d$  ( $4d$ )) (figure 3.29c) entre lesquels il n'y a généralement pas de séparation nette. C'est ce que l'on observe dans YTiSi et YTiGe : entre  $-0,3$  et  $+0,15 R_y$  surtout, les états électroniques au site Y sont assez fortement calqués sur les états  $3d$  du titane, mettant en évidence une hybridation  $4d(Y) - 3d(Ti)$  relativement importante dans cette région. Cependant, comme le titane possède peu d'électrons  $d$ , ces états 'liants' ne sont que très partiellement peuplés et, par conséquent, les liaisons Y – Ti doivent être assez faibles, en accord avec les larges distances interatomiques R – T mesurées dans ces composés (section 3.2.1).

Les calculs effectués sur YTiSi et YTiGe en augmentant le paramètre  $a$  (et par conséquent les distances titane – titane entre premiers et seconds voisins) montrent clairement l'élargissement des pics de DOS correspondant aux états liants et antiliants  $3d(Ti) - 3d(Ti)$ , et un accroissement de la densité d'états au niveau de Fermi comme schématisé figure 3.30. Pour les deux composés, l'énergie électronique totale ainsi que  $n(E_F)$  sont tracées figure 3.31 en fonction du paramètre  $a$ , tous les autres paramètres cristallographiques étant fixés à leurs valeurs expérimentales. La minimisation de l'énergie totale est obtenue pour des valeurs de  $a$  légèrement inférieures aux paramètres expérimentaux (environ  $4,00 \text{ \AA}$  pour YTiSi,  $3,99 \text{ \AA}$  pour YTiGe) : l'écart observé d'environ  $0,5 \%$  est assez caractéristique de l'approximation LDA qui a généralement tendance à sous-estimer les distances interatomiques. On constate que l'augmentation de  $n(E_F)$  avec  $a$  s'accompagne d'une augmentation de l'énergie totale et tend donc à déstabiliser le système. Cet effet est plus marqué dans YTiSi que dans YTiGe et pourrait expliquer la non stabilité des siliciures RTiSi pour  $R = \text{La} - \text{Sm}$ , la présence d'un gros élément R entraînant une augmentation des distances Ti – Ti.

En résumé, ces calculs de structures électroniques permettent de montrer que la stabilité particulière du type CeFeSi observée pour les siliciures et les germaniures base titane RTiX repose essentiellement sur :

- i) une hybridation non négligeable  $4d(Y) - 3d(Ti)$ , et très probablement aussi  $5d(R) - 3d(Ti)$  ;
- ii) des liaisons titane – métalloïde à caractère covalent ;
- iii) et surtout de fortes liaisons covalentes Ti – Ti, responsables des importants rapports  $c/a$  mesurés, et très probablement de la non-existence des composés RTiSi avec les gros éléments R.

Forts de ces résultats extrêmement intéressants et encourageants, nous avons décidé d'étendre ces calculs à d'autres composés équiatomiques YTX isotypes de CeFeSi (T = métal  $3d$ ), afin de caractériser d'une manière plus générale la stabilité du type structural CeFeSi en terme de liaisons chimiques.

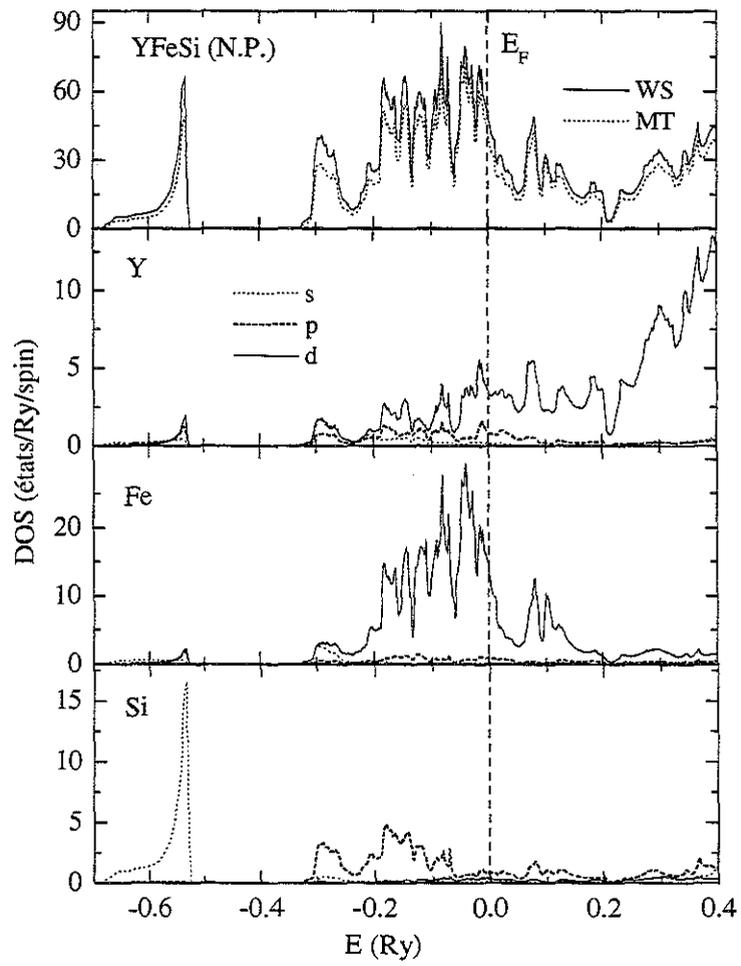
### ***3.6.2. Etude de la stabilité de la structure-type CeFeSi parmi les siliciures RTSi (T = V, Cr, Mn et Fe)***

L'utilisation de paramètres cristallographiques précis, dans les calculs de structures électroniques, est importante. Nous nous sommes donc limités, dans ce travail, aux siliciures YTSi pour lesquels les données cristallographiques expérimentales étaient connues ou pouvaient être extrapolées à partir des données expérimentales de composés voisins. La structure électronique du composé YFeSi [35] a été déterminée dans un premier temps. Par extrapolation, les structures électroniques des composés hypothétiques YVSi et YCrSi isotypes de CeFeSi ont ensuite été simulées.

#### *Structure électronique du composé YFeSi*

Le composé YFeSi présente un comportement paramagnétique de Pauli et n'a donc jamais été étudié par diffraction des neutrons à basse température. Les autres composés de la série, où R = Nd, Tb – Ho [24], sont le siège d'une forte magnétostriction lors de leur mise en ordre ferromagnétique. Nous n'avons donc pas pu utiliser leurs données cristallographiques de basse température pour estimer la contraction thermique et l'appliquer aux paramètres du composé à l'yttrium. Ceux-ci, déterminés à la température ambiante [35], ont donc été corrigés du même facteur que celui appliqué aux paramètres du composé YTiSi. Les positions atomiques ( $z_Y$  et  $z_{Si}$ ) utilisées sont issues de la référence [24]. Les paramètres cristallins introduits pour le calcul sont donc les suivants :  $a = 3,890 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,800 \text{ \AA}$ ,  $z_Y = 0,672$  et  $z_{Si} = 0,209$ .

Figure 3.32 : Courbes de densité d'états du composé YFeSi isotype de CeFeSi issues d'un calcul non polarisé (N.P)



Les valeurs des rayons ‘muffin-tin’ ont été ajustées afin d’obtenir un remplissage optimal de la cellule de Wigner – Seitz ( $\approx 69\%$ ) :  $\approx 3,2$  u.a. pour le site Y,  $\approx 2,4$  u.a. pour le site de fer et  $\approx 2,3$  u.a. pour le site du silicium.

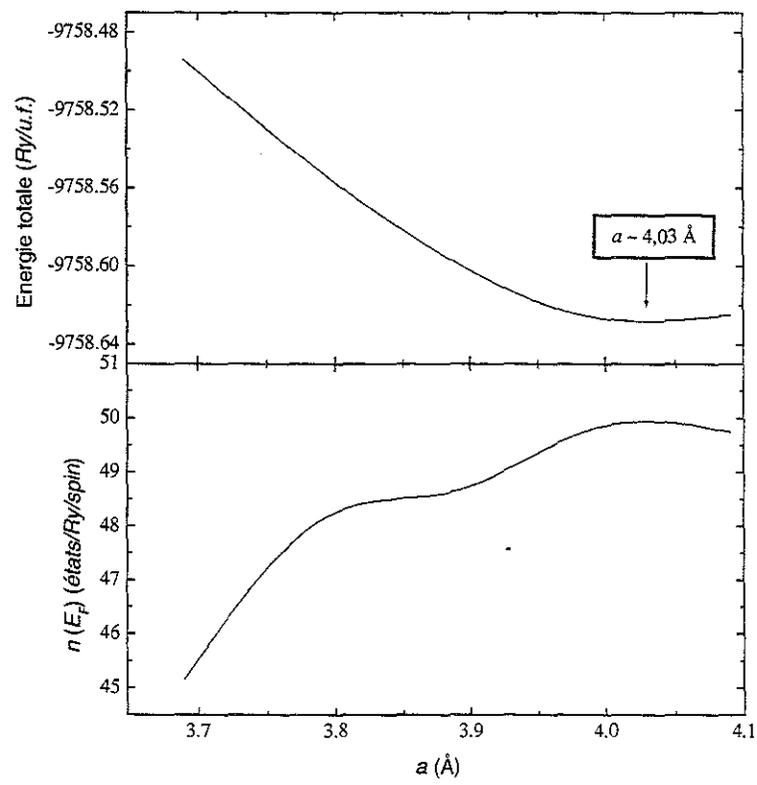
Les courbes de densité d’états, obtenues à partir de calculs non polarisés en spin (N.P.), sont représentées sur la figure 3.32. Elles sont, a priori, assez différentes de celles du composé YTiSi, ce qui indique qu’un modèle de bandes rigides n’est pas adapté pour décrire les structures électroniques de tels composés. Leur analyse se révèle néanmoins assez similaire et on peut distinguer les mêmes régions de densité d’états.

On retrouve tout d’abord le pic caractéristique des états  $s$  du silicium ( $-0,69 \leq E \leq -0,52$  Ry), mais plus large et moins intense que dans YTiSi : le fer étant plus petit que le titane, les distances interatomiques silicium – silicium sont plus courtes et, par conséquent, le recouvrement des orbitales  $s$  est plus important. Il n’est cependant pas possible de distinguer des états liants et antiliants caractéristiques de liaisons covalentes Si – Si.

Après un gap d’environ  $0,2$  Ry, les états de valence sont largement dominés par les états  $3d$  du fer. Entre  $-0,33$  et  $-0,15$  Ry, ceux-ci s’hybrident fortement avec les états  $3p$  du silicium et forment des états liants pour les liaisons Fe – Si. A plus haute énergie ( $0,05 \leq E \leq 0,15$  Ry), on retrouve les états antiliants correspondants, qui sont vides. Les états issus des recouvrements  $3d(Fe) - 3d(Fe)$  sont présents dans la région intermédiaire, entre  $-0,15$  et  $+0,02$  Ry environ. La séparation en énergie entre états liants et états antiliants est beaucoup moins nette que dans le composé au titane YTiSi. Les états  $3d$  du fer sont en effet plus profonds en énergie que ceux du titane, et les fonctions d’onde correspondantes plus contractées. En outre, les dilatations relatives des distances Fe – Fe par rapport au rayon métallique du fer sont largement positives dans les composés RFeSi (de l’ordre de  $13\%$  [2]), contrairement à ce que l’on a pu observer dans les composés RTiSi où elles sont proches de zéro. Les recouvrements  $3d(Fe) - 3d(Fe)$  sont donc beaucoup moins importants que les recouvrements  $3d(Ti) - 3d(Ti)$ . Enfin, le fer apportant 4 électrons  $3d$  supplémentaires par rapport au titane, le niveau de Fermi est situé quasiment au sommet de la bande  $3d(Fe)$ , et les états antiliants sont fortement peuplés. Ainsi, les liaisons Fe – Fe au sein des plans (001) de la structure-type CeFeSi sont moins covalentes que les liaisons Ti – Ti dans YTiSi, en accord avec les rapports  $c/a$  moins importants mesurés dans les composés RFeSi [2, 24].

Comme dans YTiSi, la majeure partie des états de l’yttrium est située au-dessus du niveau de Fermi, ces états participent donc assez peu aux liaisons chimiques. On peut cependant noter la forte hybridation des états  $s$ ,  $p$  et  $d$  avec les états  $3p$  du silicium entre  $-0,33$

Figure 3.33 : Evolution de l'énergie totale et de la densité d'états au niveau de Fermi du composé YFeSi en fonction paramètre de maille  $a$ .



et - 0,1 Ry environ, avec très probablement formation d'états liants pour des liaisons Y – Si. Entre - 0,33 et + 0,10 Ry, les états 4*d* de l'yttrium sont également assez fortement hybridés avec les états 3*d* du fer. Cette zone correspond à la formation des états liants relatifs aux liaisons Y – Fe, qui sont plus peuplés que les états liants des liaisons Y – Ti dans YTiSi. L'accroissement du nombre d'électrons 3*d* dans les composés RTSi conduit donc à un léger renforcement des liaisons R – T. Ce résultat est confirmé par les dilatations relatives négatives des distances R – Fe mesurées dans les composés RFeSi [2].

En général, une forte densité d'états au niveau de Fermi est associée à une instabilité de type magnétique, notamment si le critère de Stoner  $I \cdot n(E_F) > 1$  est satisfait. Rappelons que le produit  $I \cdot n(E_F)$  renseigne sur l'instabilité de la configuration non magnétique au zéro absolu : si  $I \cdot n(E_F)$  est supérieur à l'unité, alors une configuration polarisée intra-atomique est généralement attendue.  $I$  représente l'intégrale de Stoner, quantité atomique qui peut être obtenue à partir de calculs polarisés en spin [36], et qui caractérise en fait l'interaction coulombienne qui tend à augmenter le nombre d'électrons avec une direction de spin donnée. Avec YFeSi, les calculs non polarisés montrent que le niveau de Fermi est situé dans une région où la densité d'états varie fortement, presque au sommet des états antiliants 3*d*(Fe) – 3*d*(Fe), et  $n(E_F)$  est encore assez importante. Les calculs KKR nous donnent, pour les états 3*d* du fer :  $n_d(E_F) \approx 28,8 \text{ états / Ry}$  et  $I \approx 0,03 \text{ Ry}$ , soit  $I \cdot n(E_F) \approx 0,9$ . Le système paraît donc particulièrement proche d'une instabilité magnétique et nous avons effectué un calcul polarisé en spin, en considérant un arrangement ferromagnétique des moments de spin. Celui-ci a rapidement convergé vers un moment sur le site de fer de 0,24  $\mu_B$ , mais le gain en énergie totale, apporté par cette configuration polarisée, est quasiment nul. Aucun moment n'ayant jamais été détecté expérimentalement sur le site de fer dans les composés RFeSi [24], ce résultat indique que cette famille de composés est à la limite de l'apparition d'un magnétisme itinérant de nature 3*d*. Il serait par conséquent très intéressant d'étudier l'effet d'une très faible substitution du silicium par de l'aluminium sur les propriétés magnétiques de ce composé.

De la même manière que pour les composés au titane, nous avons effectué quelques calculs en faisant varier le paramètre  $a$  et en gardant le paramètre  $c$  constant, afin de juger de l'influence des liaisons entre les atomes de fer sur la stabilité de la structure. La courbe de variation de l'énergie totale en fonction de  $a$  est tracée figure 3.33. On remarque que la minimisation de l'énergie totale est atteinte pour une valeur de  $a$  d'environ 4,03 Å, légèrement supérieure à la valeur expérimentale d'environ 3,89 Å (extrapolée à 0 K). Cependant, cette valeur n'est pas réellement significative, car il serait nécessaire de faire

varier les trois autres paramètres cristallographiques  $c$ ,  $z_Y$  et  $z_{Si}$  pour déterminer la valeur d'équilibre de  $a$ . Lorsque  $a$  diminue, on assiste, sur les courbes de DOS, à l'éloignement progressif des pics correspondants aux états liants et antiliants  $3d(Fe) - 3d(Fe)$ . Cependant, la diminution des distances Fe – Fe dans YFeSi entraîne une modification assez complexe de la structure électronique, et la densité d'états au niveau de Fermi a plutôt tendance à diminuer (figure 3.33). Les calculs montrent, malgré tout, une augmentation significative de l'énergie de bande, provenant d'un léger déplacement du centre de gravité de la bande  $3d$  du fer vers les hautes énergies.

Ainsi, ces calculs *ab initio* permettent de montrer que la stabilité de YFeSi, et très probablement de toute la série de composés RFeSi, repose essentiellement sur les liaisons Fe – R et Fe – Si, contrairement à la série des composés RTiSi où la stabilité repose principalement sur les liaisons Ti – Ti. Dans les composés RTiSi, les liaisons Ti – Ti doivent être fortes (seuls les états liants sont peuplés) et on observe de grands rapports  $c/a$ . Par contre, dans les composés RFeSi, les liaisons Fe – Fe sont moins covalentes et probablement plus faibles (les états antiliants sont partiellement peuplés) tandis que les liaisons R – Fe sont renforcées, et de plus petits rapports  $c/a$  sont mesurés. Dans le premier cas, la présence d'un trop gros élément R affaiblit les liaisons Ti – Ti. Ainsi, les composés RTiSi ne sont stables qu'avec les plus petits éléments R (= Gd – Tm, Lu, Y). Dans le second cas, c'est la présence d'un élément R trop petit qui déstabiliserait le système. Les composés RFeSi ne sont en effet stables, dans le type CeFeSi, qu'avec les plus gros éléments R (= La – Nd, Sm, Gd – Ho).

Ces résultats, particulièrement enrichissants pour la compréhension de la stabilité de ces matériaux, nous ont naturellement incités à aller encore plus loin. Nous avons appliqué ce type d'approche aux composés hypothétiques YVSi et YCrSi, isotypes de CeFeSi, afin de cerner les facteurs électroniques qui déstabilisent la structure dans ces deux séries de matériaux.

#### Structures électroniques des composés hypothétiques YVSi et YCrSi isotypes de CeFeSi

Un modèle de bande rigide ne s'appliquant pas pour les composés YTiSi et YFeSi, nous avons effectué des calculs de structures électroniques par la méthode KKR en considérant deux jeux de paramètres cristallins pour chacun des composés hypothétiques YVSi et YCrSi.

Figure 3.34 : Courbes de densité d'états du composé fictif YVSi isotype de CeFeSi (pour les deux modèles structuraux I et II, voir texte) issues d'un calcul non polarisé (N.P.).

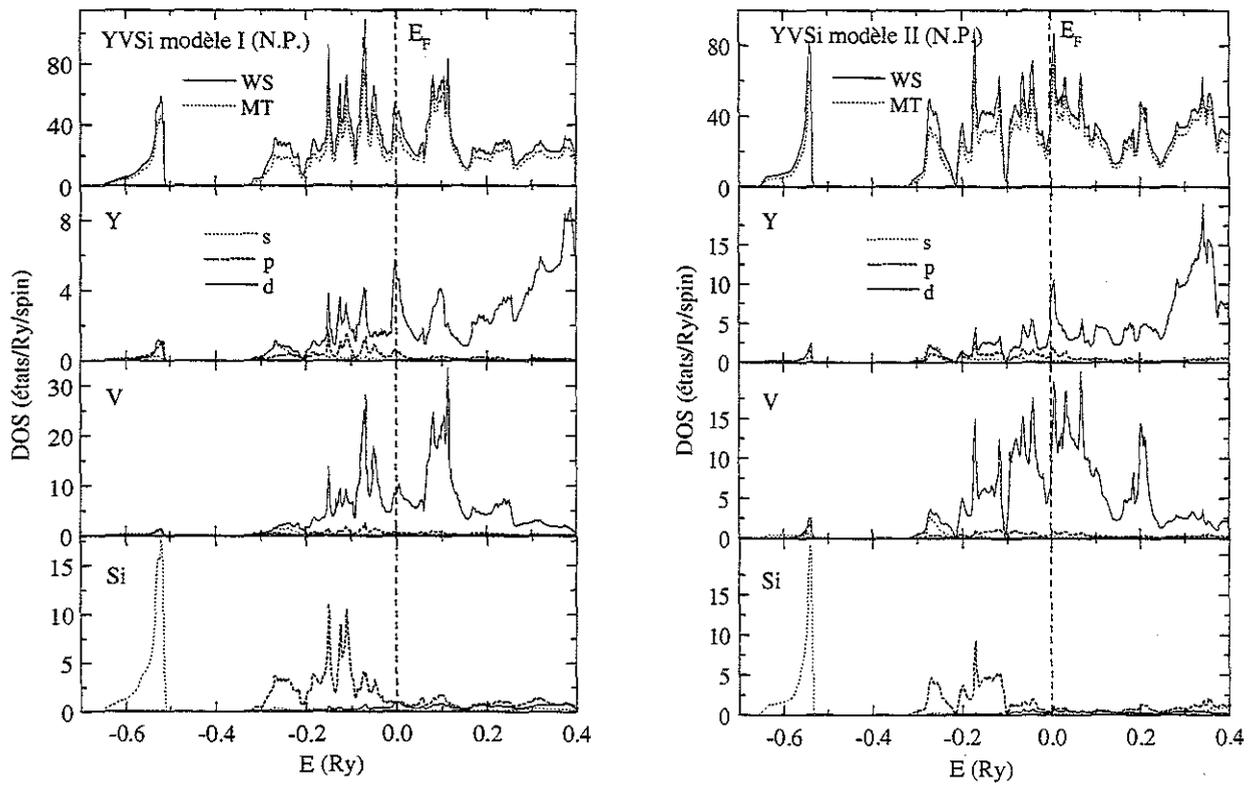
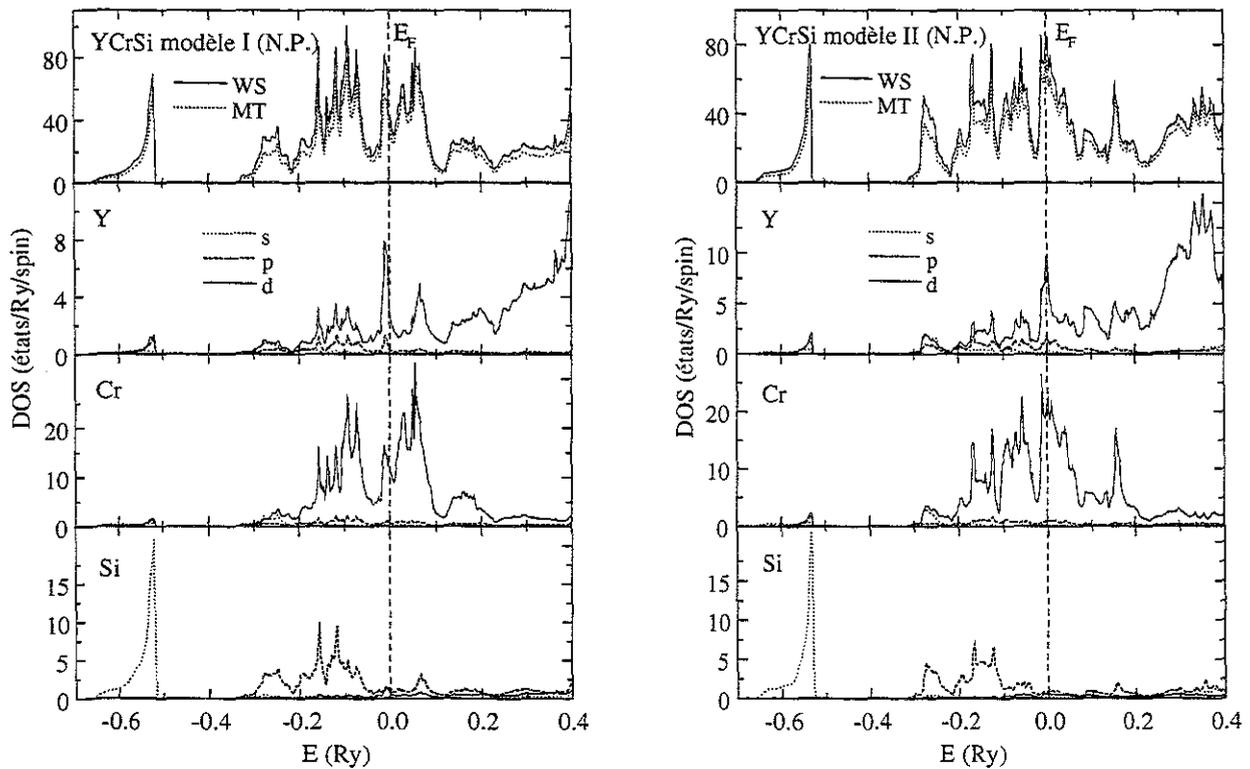


Figure 3.35 : Courbes de densité d'états du composé fictif YCrSi isotype de CeFeSi (pour les deux modèles structuraux I et II, voir texte) issues d'un calcul non polarisé (N.P.).



Le premier modèle est caractérisé par un rapport  $c/a$  et des positions atomiques extrapolées à partir de ceux du composé YTiSi :  $a \approx 3,8 \text{ \AA}$ ,  $c \approx 7,1 \text{ \AA}$ ,  $z_Y \approx 0,65$ ,  $z_{Si} \approx 0,24$ . Les valeurs de ces paramètres ont été extrapolées à partir de celles du composé YFeSi pour le second modèle :  $a \approx 3,9 \text{ \AA}$ ,  $c \approx 6,9 \text{ \AA}$ ,  $z_Y \approx 0,67$ ,  $z_{Si} \approx 0,20$ .

Un remplissage optimal de la cellule de Wigner – Seitz ( $\approx 63 \%$ ) a été obtenu avec des valeurs de rayons ‘muffin-tin’ de l’ordre de 3,1 à 3,2  $u.a.$  pour le site Y, de 2,4 à 2,5  $u.a.$  pour le site du métal T, et  $\approx 2,3 u.a.$  pour le site du silicium. Rappelons que des modifications raisonnables (d’environ 0,1  $u.a.$ ) de ces rayons ‘muffin-tin’ n’ont qu’une très faible incidence sur les résultats obtenus.

Les densités d’états électroniques issues des calculs non polarisés en spin (N.P.), selon les deux modèles, sont représentées sur les figures 3.34 (YVSi) et 3.35 (YCrSi).

On peut toujours distinguer :

- le pic caractéristique des états  $s$  relativement localisés du silicium ( $- 0,7 < E < - 0,5$  Ry environ), séparé des états de valence par un gap important ( $\approx 0,2$  Ry) ;
- les états liants ( $- 0,3 \leq E \leq - 0,1$  Ry environ) et antiliants ( $0,1 \leq E \leq 0,3$  Ry environ) issus des liaisons T – Si ;
- les états liants et antiliants provenant des recouvrements  $3d(T) - 3d(T)$  ( $- 0,1 \leq E \leq 0,1$  Ry environ).

La principale différence entre les deux modèles structuraux envisagés repose sur le caractère covalent des liaisons T – T. En effet, le modèle I met en évidence une plus grande séparation des états liants et des états antiliants  $3d(T) - 3d(T)$  que le modèle II, en accord avec les distances T – T plus courtes et le plus grand rapport  $c/a$ . Dans tous les cas, les calculs montrent que seuls les états liants relatifs aux liaisons T – T sont peuplés. Cependant, l’hybridation des états  $4d$  de l’yttrium avec les états  $3d$  du métal de transition est assez importante aux basses énergies ( $- 0,3 \leq E \leq 0,1$  Ry environ), et l’interaction entre la bande  $4d$  de l’yttrium et la bande  $3d$  du vanadium ou du chrome donne lieu à la formation, entre les états liants et antiliants des liaisons  $3d(T) - 3d(T)$ , d’un pic de DOS relativement intense, probablement constitué d’états non liants pour les liaisons  $4d(Y) - 3d(T)$ . Pour les deux ‘composés’, et quel que soit le modèle choisi, le niveau de Fermi tombe sur ce pic de DOS. Cette position particulière du niveau de Fermi entraîne une augmentation notable de la contribution de l’énergie de bande à l’énergie totale, et peut impliquer une certaine instabilité des systèmes considérés. Ainsi, le critère de Stoner est vérifié dans YCrSi (modèle II). Les calculs KKR nous donnent en effet, pour les états  $d$  du chrome :  $n_d(E_F) \approx 44 \text{ états/Ry}$ , et

$I \approx 0,03 R_y$ , c'est-à-dire  $I \cdot n_d(E_F) \approx 1,3$ . Des calculs polarisés en spin ont donc été effectués sur les deux 'composés' YVSi et YCrSi, pour chaque modèle structural, afin de vérifier si une configuration magnétique était susceptible de les stabiliser, en considérant un arrangement ferromagnétique des moments de spin. Seul le calcul effectué pour YCrSi (modèle II) a convergé vers une solution magnétique et a permis de déterminer un moment de spin de  $1,27 \mu_B$  sur les états  $3d$  du chrome. Cependant, aucun gain en énergie totale ne découle de cette polarisation de spin. La configuration polarisée est même moins stable d'environ  $15 mRy$ . En ce qui concerne les trois autres systèmes considérés, les calculs polarisés en spin ont toujours convergé vers des valeurs de moments magnétiques égales à zéro.

En conclusion, nous pensons que l'absence des composés YVSi et YCrSi isotypes de CeFeSi provient de cette forte densité d'états calculée au niveau de Fermi qui accroît l'énergie totale des systèmes considérés, et doit rendre positive leur enthalpie de formation, définie comme la différence entre l'énergie totale du composé isotype de CeFeSi et les énergies totales des constituants pris dans leur état standard.

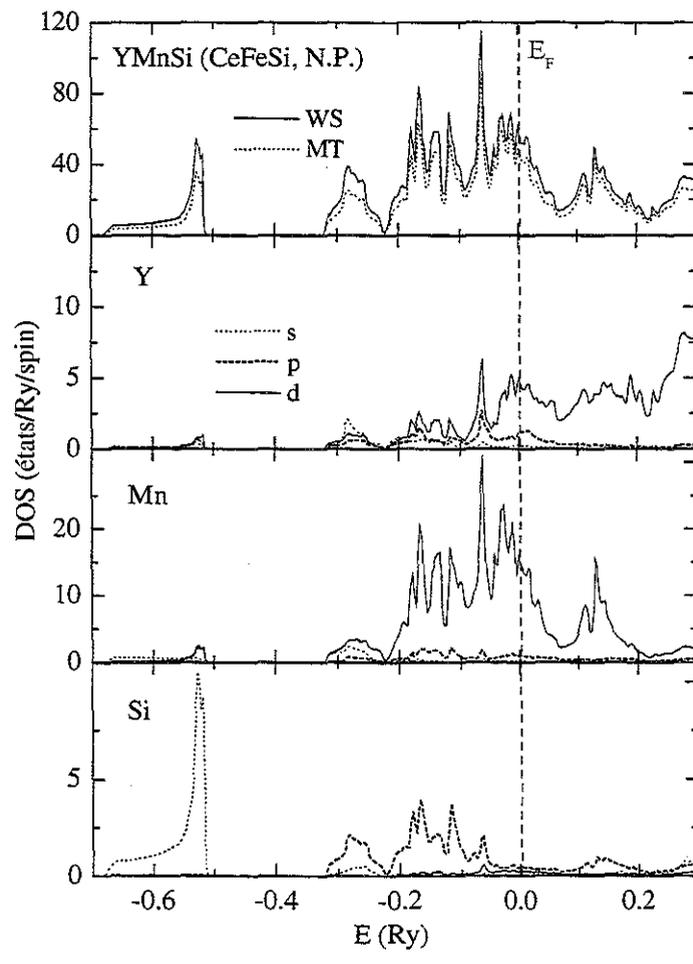
Dans ce travail, nous nous sommes uniquement limités à l'étude de la stabilité du type structural CeFeSi mais il serait, bien évidemment, nécessaire d'effectuer des calculs en considérant d'autres arrangements structuraux pour les composés YVSi et YCrSi. Rappelons, tout de même, que nos essais de synthèse n'ont jamais permis de stabiliser de composé RCrSi ou RVSi, quelles que soient les méthodes utilisées (fusion, recuits, frittage).

#### Remarque : le cas de YMnSi

Parmi les composés équiatomiques RTX, les composés au manganèse RMnX présentent une singularité quant à leur stabilité structurale. En effet, dans cette série de composé, on observe une évolution structurale du type CeFeSi au type TiNiSi puis ZrNiAl au fur et à mesure que la taille de R diminue (cf. *Chapitre 1 figure 1.8*) [37, 38]. Comme l'ont montré les études précédentes, cette cristalochimie originale est associée à la présence d'un magnétisme itinérant provenant de la polarisation en spin des états  $3d$  du manganèse. Une étude complémentaire de certains de ces composés est présentée dans le *chapitre 6*, où de nombreux calculs polarisés en spin nous permettront de discuter des influences réciproques entre le magnétisme des états  $Mn(3d)$  et la nature des liaisons chimiques.

Nous présentons toutefois ici, à titre de comparaison avec les précédents composés, le résultat d'un calcul KKR non polarisé en spin effectué sur le composé YMnSi de structure-type CeFeSi.

Figure 3.36 : Courbes de densité d'états du composé YMnSi isotype de CeFeSi issues d'un calcul non polarisé (N.P.).



Il y a une quinzaine d'années, Kido [39] a signalé avoir obtenu le composé YMnSi, sous la forme CeFeSi, en le synthétisant sous pression ( $P = 1$  GPa). Les paramètres cristallographiques utilisés pour ce calcul sont ceux établis par Kido, c'est-à-dire :  $a \approx 3,97$  Å,  $c \approx 7,15$  Å,  $z_Y \approx 0,672$  et  $z_{Si} \approx 0,175$ . Le remplissage optimal de la cellule de Wigner-Seitz ( $\approx 62$  %) a été obtenu avec les rayons 'muffin-tin' suivants :  $\approx 3,5$  u.a. pour le site Y,  $\approx 2,3$  u.a. pour le site Mn et  $\approx 2,2$  u.a. pour le site Si. Les courbes de DOS non polarisées en spin sont représentées figure 3.36.

Elles peuvent se décrire exactement de la même manière que les courbes obtenues pour le composé YFeSi. On peut essentiellement noter le remplissage moins important de la bande  $3d$  du manganèse par rapport à la bande  $3d$  du fer, le manganèse apportant un électron de moins aux états de valence. Ce phénomène se traduit par une densité d'états au niveau de Fermi plus importante que dans YFeSi, et le critère de Stoner  $I \cdot n(E_F) > 1$  est satisfait. En effet, pour les états  $d$  du manganèse,  $n_d(E_F) \approx 34$  états/Ry et  $I \approx 0,03$ , soit  $I \cdot n(E_F) \approx 1,02$ . Une configuration magnétique du sous-réseau de manganèse est par conséquent attendue. Toutefois, un calcul polarisé en spin montre que, comme pour YFeSi, le gain énergétique résultant d'une mise en ordre ferromagnétique des moments de spin est très faible pour ce composé (de l'ordre du  $mRy$ ), le moment porté par le manganèse étant d'environ  $1,1 \mu_B$ . Nous reviendrons en détail sur ce point dans le *Chapitre 6*. Nous montrerons notamment que les calculs KKR prédisent que le composé YMnSi est plus stable avec une forme isotype de TiNiSi qu'avec la structure-type CeFeSi. L'expérience confirme ce résultat puisque, dans les conditions standards, le composé YMnSi n'existe que sous la forme structurale TiNiSi.

### 3.6.3. Stabilité du type CeScSi parmi les composés RTiX ( $X = Si$ ou Ge)

La mise en évidence des deux formes structurales CeFeSi (forme haute température) et CeScSi (forme basse température), pour les deux seuls composés GdTiGe et TbTiGe, est particulièrement surprenante. En effet, cette transition structurale CeFeSi  $\rightarrow$  CeScSi ne peut pas, a priori, s'expliquer sur la base de critères stériques : d'une part, les deux structures-types sont extrêmement voisines géométriquement et d'autre part, les composés RTiGe d'éléments R plus gros que Gd ou plus petits que Tb n'existent que sous la forme CeFeSi.

Afin de déterminer les principales différences en termes de liaisons chimiques entre les formes CeFeSi et CeScSi, les structures électroniques des composés hypothétiques YTiSi et YTiGe, de structure-type CeScSi, ont été simulées. Pour obtenir des paramètres de maille,

Figure 3.37 : Courbes de densité d'états du composé fictif YTiSi isotype de CeScSi issues d'un calcul non polarisé (1

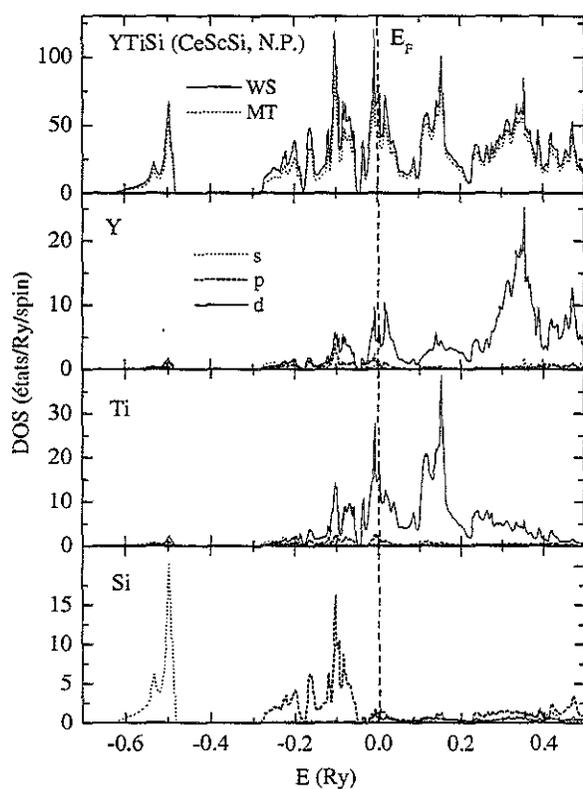
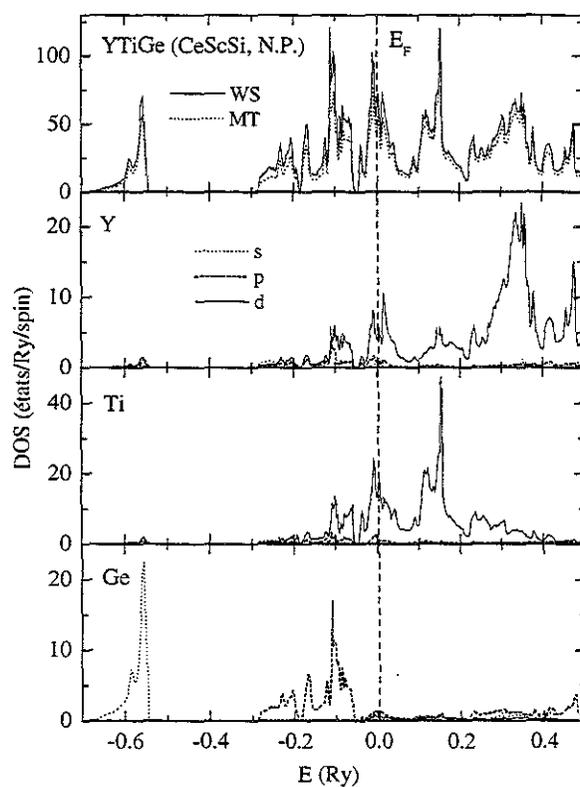


Figure 3.38 : Courbes de densité d'états du composé fictif YTiGe isotype de CeScSi issues d'un calcul non polaris (N.P.).



les paramètres  $c$  des composés isotypes de CeFeSi ont simplement été doublés, les paramètres  $a$  ayant été conservés. Les positions atomiques ont été recalculées en tenant compte du changement de structure. Les rayons 'muffin-tin' sont du même ordre de grandeur que ceux utilisés dans la *section 3.6.1.*, conduisant à des remplissages d'environ 66 % des cellules de Wigner-Seitz.

Les courbes de densité d'états, issues des calculs non polarisés en spin (N.P.), sont représentées sur les figures 3.37 et 3.38. Elles sont extrêmement similaires pour les deux composés YTiSi et YTiGe.

Aux plus basses énergies, on trouve toujours les états  $s$  du métalloïde, séparés des états de valence par un gap d'environ 0,2 Ry. Cependant, le pic de densité d'états correspondant, nettement moins intense que dans les composés isotypes de CeFeSi, est maintenant légèrement dédoublé. Nous avons vu (*section 3.2.4.1.*) que les distances Ge – Ge les plus courtes séparant les atomes situés de part et d'autre des plans (001) de titane, étaient de 4,70 Å environ dans le composé TbTiGe isotype de CeFeSi (arête du tétraèdre  $TiGe_4$ ), contre 3,76 Å environ dans le composé GdTiGe isotype de CeScSi (côté du rectangle de coordination du titane). Les contacts X – X sont donc plus courts d'environ 20 % en CeScSi. Ce type structural, caractérisé par la coordination 'plan rectangulaire' du métal T, autorise en effet des contacts X – X plus courts que la structure-type CeFeSi, et donc des recouvrements plus importants entre les orbitales  $s$  du silicium ou du germanium. Cette observation pourrait donc expliquer le dédoublement du pic des états  $s$  sur les courbes de DOS des composés isotypes de CeScSi.

Après le gap, les états de valence sont marqués par une succession de pics de DOS relativement intenses. La région comprise entre  $\approx -0,3$  et  $-0,05$  Ry est dominée par les états  $p$  du métalloïde et les états  $d$  du titane, qui sont fortement hybridés, et forment les états liants des liaisons  $np(X) - 3d(Ti)$ . Les états antiliants correspondants sont situés à des énergies supérieures au niveau de Fermi, entre  $+0,2$  et  $+0,4$  Ry environ. Dans la région séparant ces états liants et antiliants  $np(X) - 3d(Ti)$ , on reconnaît les états liants et antiliants  $3d(Ti) - 3d(Ti)$ . Il est intéressant de noter que, quelle que soit la nature de X (Ge ou Si), les états liants  $np(X) - 3d(Ti)$  sont séparés de la bande  $3d$  du titane par un important puits de DOS : il y a presque formation d'un gap, traduisant un renforcement des liaisons Ti – X, ce qui a un effet particulièrement stabilisant sur le système.

Une séparation en énergie de l'ordre de 50 mRy existe entre les états liants et les états antiliants de la bande  $3d$  du titane, mettant une fois de plus en évidence un caractère covalent des liaisons titane – titane. Cependant, les pics correspondants aux états liants sont moins

intenses, et forment des structures plus larges que dans les composés isotypes de CeFeSi. Le niveau de Fermi n'est plus désormais situé dans une région de faible DOS, les liaisons Ti – Ti doivent être légèrement déstabilisées.

Les courbes de DOS, projetées au site Y, laissent nettement apparaître deux régions où les densités d'états sont plus fortes, séparées par une zone de faible DOS. La zone de basse énergie reflète une hybridation assez importante des états  $4d(Y)$  avec les états  $3d(Ti)$ , et plus particulièrement avec les états liants  $3d(Ti) - 3d(Ti)$  : cette hybridation, qui tend à former des états liants  $4d(Y) - 3d(Ti)$ , est notamment responsable de l'élargissement des états liants  $3d(Ti) - 3d(Ti)$ . Les états antiliants  $4d(Y) - 3d(Ti)$  se rencontrent au-dessus de  $E \approx + 0,2 Ry$ . L'interaction entre le titane et l'yttrium présente donc une tendance à la covalence légèrement plus marquée que dans la structure CeFeSi, malgré des distances Y – Ti identiques. Cependant les états liants  $4d(Y) - 3d(Ti)$  ne sont que très partiellement peuplés, et les liaisons Y – Ti restent faibles.

Ces calculs de structures électroniques montrent, pour les composés hypothétiques YTiSi et YTiGe, isotypes de CeScSi :

- de faibles liaisons covalentes X – X ;
- un renforcement des liaisons Ti – X par rapport aux composés isotypes de CeFeSi ;
- une hybridation  $4d(Y) - 3d(Ti)$  plus importante que dans le type CeFeSi, qui tend à déstabiliser les liaisons  $3d(Ti) - 3d(Ti)$ .

Les densités d'états, totales par unité formulaire, au niveau de Fermi sont presque doubles de celles calculées dans le type CeFeSi ( $\approx 68 \text{ états/Ry/spin}$  en CeScSi contre  $\approx 36 \text{ états/Ry/spin}$  en CeFeSi pour YTiSi, et  $\approx 56 \text{ états/Ry/spin}$  en CeScSi contre  $\approx 29 \text{ états/Ry/spin}$  en CeFeSi pour YTiGe). Toutefois, les calculs d'énergies totales ne mettent en évidence que des différences extrêmement faibles entre les deux structures. Ainsi, dans le cas de YTiSi, la structure CeScSi est plus stable d'une dizaine de  $mRy/u.f.$  par rapport à la structure CeFeSi, tandis que pour YTiGe, c'est l'inverse : la structure CeFeSi est calculée plus stable d'environ  $20 mRy/u.f.$  Il semble que le renforcement des liaisons titane – métalloïde dans le type CeScSi, en créant presque un gap séparant les états liants  $np(X) - 3d(Ti)$  de la bande  $3d$  du titane, compense la forte énergie de bande déduite de la position du niveau de Fermi.

De faibles variations des différents paramètres cristallins ajustables ( $a$ ,  $c$ ,  $z_Y$ ,  $z_X$ ) peuvent influencer, pour les deux structures, les énergies totales de plusieurs dizaines de  $mRy$ . A titre d'exemple, les variations des énergies totales de YTiSi et YTiGe pour les deux

Figure 3.39 : Evolution de l'énergie totale du composé YTiSi selon l'arrangement structural (CeFeSi ou CeScSi), fonction du paramètre  $a$ .

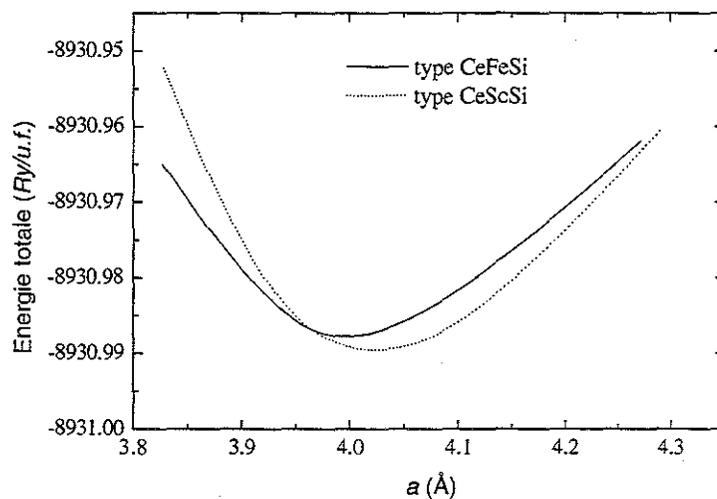
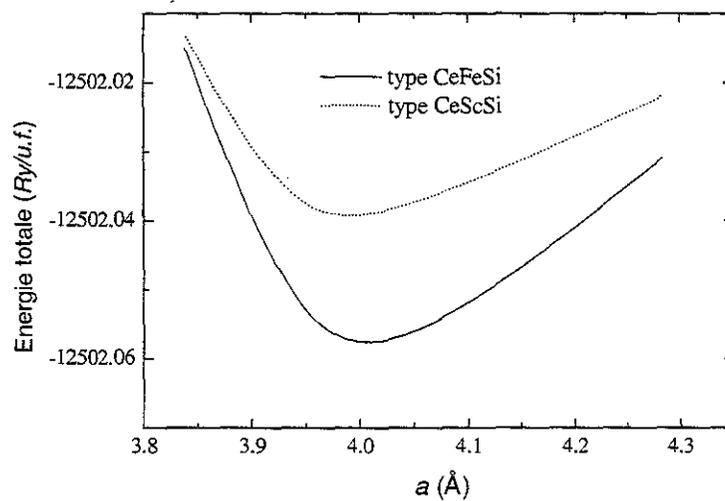


Figure 3.40 : Evolution de l'énergie totale du composé YTiGe selon l'arrangement structural (CeFeSi ou CeScSi),  $\epsilon$  fonction du paramètre  $a$ .



structures CeFeSi et CeScSi sont tracées figures 3.39 et 3.40 en fonction du paramètre  $a$ . Dans le cas de YTiGe, le type CeFeSi est le plus stable, quelle que soit la valeur de  $a$ , ce qui est confirmé par l'expérience. Par contre, concernant YTiSi, on remarque que le type CeFeSi est légèrement plus stable pour les petites valeurs de  $a$  tandis que la tendance s'inverse lorsque  $a$  augmente, la minimisation de l'énergie totale étant obtenue pour le type CeScSi. Expérimentalement, nous n'avons identifié que le composé YTiSi isotype de CeFeSi, et ces résultats ne sont donc pas vraiment significatifs. Il est évident que des calculs supplémentaires d'énergies totales, en faisant varier les autres paramètres cristallins, sont nécessaires pour déterminer la structure la plus stable du composé YTiSi, prévue par la LDA.

De plus, ces calculs sont effectués à 0 K, en considérant un réseau totalement rigide : les vibrations de réseau ne sont pas prises en compte, pas plus que les éventuels effets thermiques qui peuvent influencer la stabilité d'une structure par rapport à une autre. Rappelons que les deux structures CeFeSi et CeScSi sont géométriquement très voisines : il suffit en effet d'appliquer une simple translation suivant la direction  $[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0]$  d'une tranche X – R – X sur deux pour passer de la structure-type CeFeSi à la structure-type CeScSi (*cf Chapitre I*). Par conséquent, nous pensons que la transition structurale CeFeSi  $\rightarrow$  CeScSi observée pour certains composés RTiGe (R = Gd et Tb) pourrait provenir d'effets de dynamique de réseau, comme c'est le cas pour la transition cubique centré  $\rightarrow$  hexagonal compact mesurée dans le zirconium métal à une température proche de 1100 K [40]. La structure-type CeFeSi serait ainsi stabilisée à haute température, pour certains éléments de terre rare, par une forte entropie vibrationnelle du réseau. Des calculs supplémentaires du type 'frozen phonon' [41], consistant à déterminer l'énergie totale en fonction de certains déplacements du réseau, permettraient sans doute d'éclaircir ce point, mais nécessiteraient des temps de calcul considérables.

Les calculs de structures électroniques effectués, au cours de ce travail, ne nous permettent malheureusement pas de proposer une explication à la stabilité, à basse température, de la structure-type CeScSi pour certains composés RTiGe. Ils nous renseignent néanmoins sur les principales différences de liaisons chimiques entre les types CeFeSi et CeScSi, et montrent que ces deux arrangements structuraux sont énergétiquement très proches.

Nous avons vu (*section 3.2.1.*) qu'une faible substitution de molybdène sur le site du titane dans le composé TbTiGe entraîne la stabilisation du type CeScSi. Celle-ci peut s'expliquer qualitativement, à l'aide des courbes de DOS calculées ici. En effet, la substitution

Figure 3.41 : Représentation tridimensionnelle de la structure-type CeScSi.

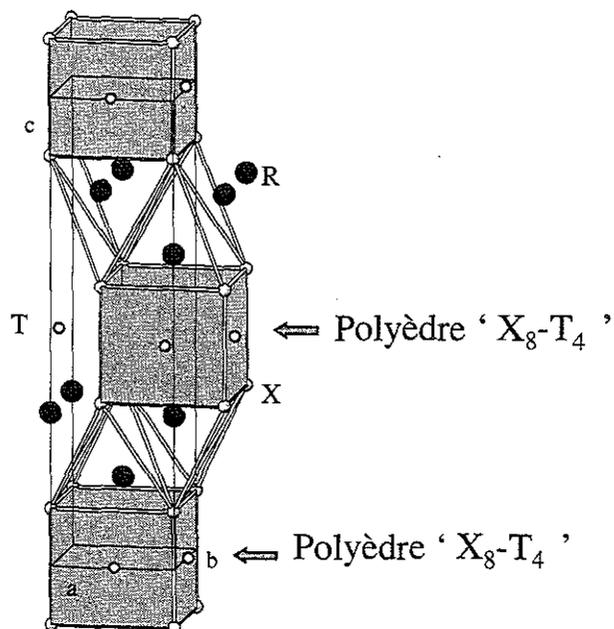
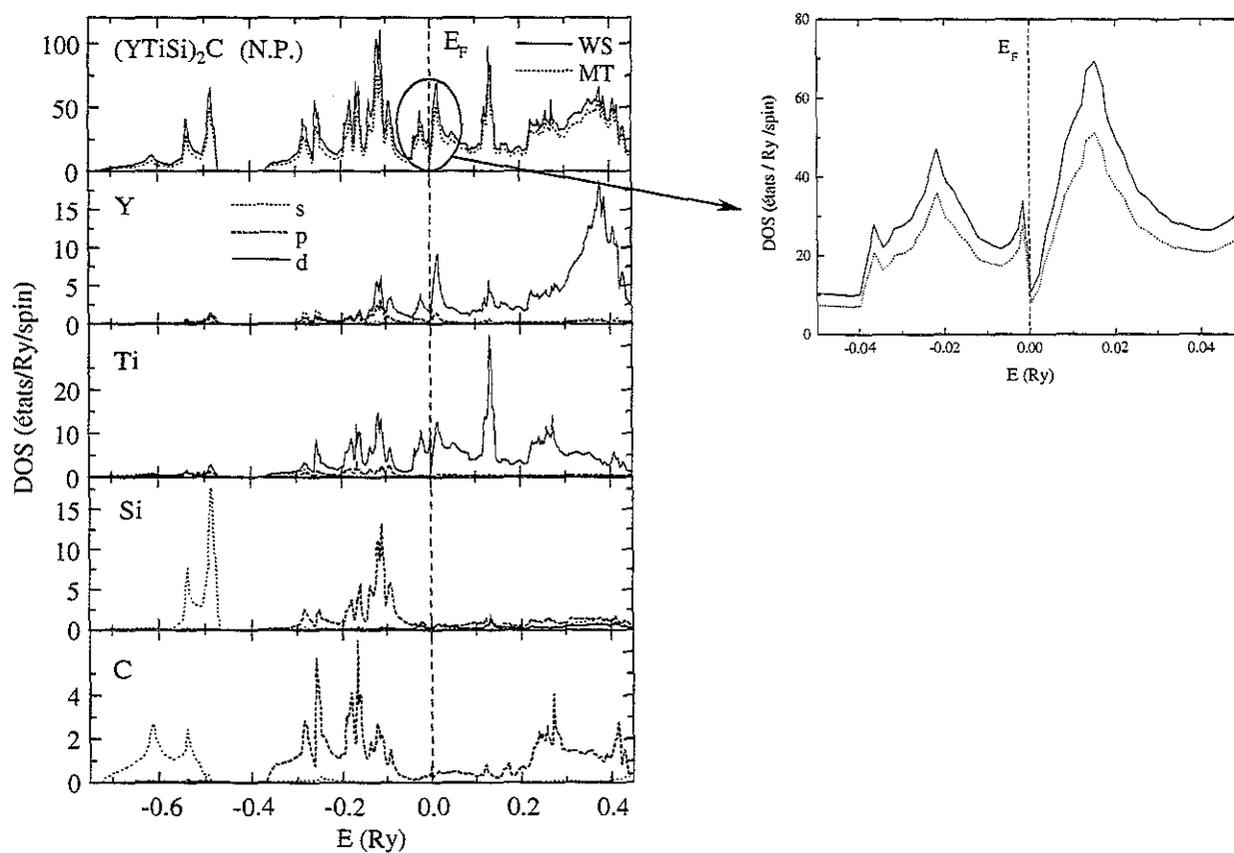


Figure 3.42 : Courbes de densité d'états du composé fictif  $(YTiSi)_2C$  isotype de CeScSi issues d'un calcul non polar



par le molybdène apporte des électrons supplémentaires. Ceux-ci vont peupler les états liants  $3d(Ti) - 3d(Ti)$  et déplacer ainsi le niveau de Fermi dans la région de faible densité d'états séparant les états liants des états antiliants, ce qui est particulièrement stabilisant pour le système.

#### Stabilisation du type CeScSi par l'insertion de carbone

La structure-type CeScSi se caractérise par la présence du polyèdre ' $X_8T_4$ ' qui consiste en un prisme à base carrée d'atomes X dont les quatre faces sont centrées par un atome T (figure 3.41). Ce polyèdre présente, en son centre, une 'cavité' susceptible d'accueillir, en insertion, un atome de petite taille. Nous nous sommes donc demandés si un atome de carbone, placé au centre du polyèdre ' $X_8T_4$ ', pouvait établir des liaisons covalentes avec les atomes de titane, de métalloïde, et même de lanthanoïde qui viennent caper le polyèdre ' $X_8T_4$ ', et ainsi stabiliser le type structural CeScSi. En effet, les carbures de titane TiC et  $Ti_2C$ , ainsi que le carbure de silicium SiC, sont bien connus pour leurs propriétés mécaniques remarquables et leurs températures de fusion élevées. Ces caractéristiques sont dues à l'existence de fortes liaisons covalentes entre le carbone et le titane [42, 43] ou entre le silicium et le carbone [voir, par ex., 44]. De nombreux carbures de lanthanoïdes sont également recensés dans la littérature, indiquant la possibilité de liaisons chimiques entre l'élément R et le carbone [45, 46].

Notre démarche a consisté, dans un premier temps, à effectuer des calculs *ab initio* sur ces hypothétiques carbures  $(YTiSi)_2C$  et  $(YTiGe)_2C$  isotypes de CeScSi. Les paramètres cristallographiques utilisés sont les mêmes que dans la section précédente, et les rayons des sphères 'muffin-tin' sont :  $\approx 3,1$  u.a. sur le site Y,  $\approx 2,7$  u.a. sur le site Ti,  $\approx 2,5$  u.a. sur le site de métalloïde, et  $\approx 1,1$  u.a. sur le site du carbone.

Les courbes de densité d'états issues des calculs KKR non polarisés en spin (N.P.) sont reproduites sur les figures 3.42 et 3.43. Elles sont, encore une fois, assez similaires pour X = Si et pour X = Ge. Il est intéressant de les comparer aux courbes de DOS obtenues pour les composés sans carbone, dans le même arrangement structural.

Une des principales différences se situe au niveau des états s à basse énergie, qui sont toujours séparés des états de conduction par un gap. Cependant, celui-ci est légèrement réduit par rapport aux composés sans carbone : il n'est plus que d'environ 0,1 Ry, contre  $\approx 0,2$  Ry précédemment. Les états s sont également plus étalés en énergie : ils s'étendent sur environ 0,2 Ry. Aux plus basses énergies, la contribution à ces états provient presque exclusivement

Figure 3.43 : Courbes de densité d'états du composé fictif  $(YTiGe)_2C$  isotype de  $CeScSi$  issues d'un calcul non pola

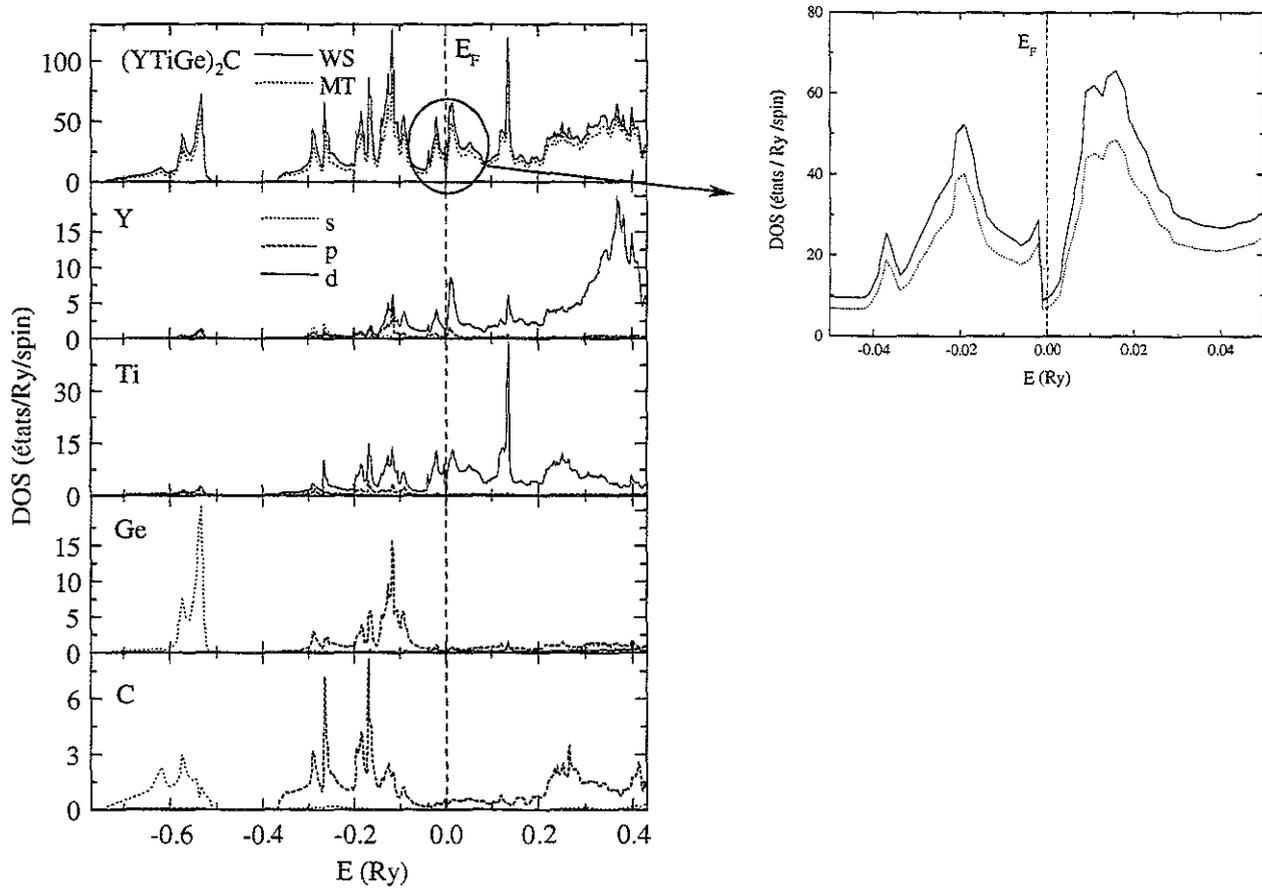
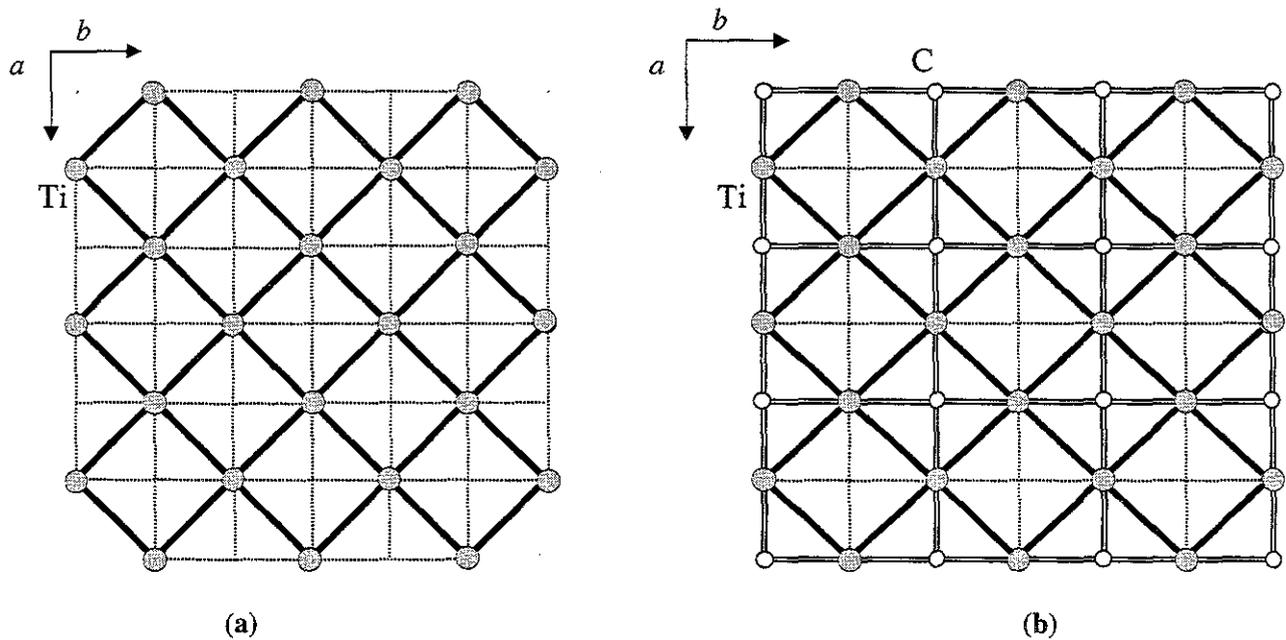


Figure 3.44 : Projections suivant  $[001]$  des plans carrés de titane dans les composés  $YTiX$  ( $X = Si$  ou  $Ge$ ) isotypes de  $CeScSi$  (a), et dans les composés hypothétiques  $(YTiX)_2C$ . Les liaisons  $Ti - Ti$  entre premiers voisins sont symbolisés par des traits gras, les liaisons entre seconds voisins par des traits pointillés, et les liaisons  $Ti - C$  par des traits doublés



du carbone, tandis que le sommet de la bande est largement dominé par les états provenant du métalloïde X. Dans la région intermédiaire, les états  $s$  du carbone et de l'élément X s'hybrident faiblement : il n'existe donc pas, à proprement parler, de liaisons covalentes  $2s(C) - ns(X)$ .

Une fois le gap franchi, on rencontre les états de conduction, qui présentent également quelques différences avec ceux des composés sans carbone. Les états  $2p(C)$  forment une succession de pics de DOS au bas de la bande de valence ( $-0,4 \leq E \leq -0,1$  Ry env.) et s'hybrident fortement avec les états  $3d$  du titane dans cette région. Il s'agit en fait d'états liants  $2p(C) - 3d(Ti)$ . Les états antiliants sont situés au-dessus du niveau de Fermi, à des énergies supérieures à  $+0,2$  Ry, et sont séparés d'environ  $0,3$  Ry des états liants : l'interaction entre la bande  $2p$  du carbone et la bande  $3d$  du titane se décrit ici de la même manière que l'interaction entre la bande  $3p$  ou  $4p$  du silicium ou du germanium et la bande  $3d$  du titane. Entre  $-0,2$  et  $-0,1$  Ry environ, on retrouve la majeure partie des états liants  $np(X) - 3d(Ti)$ , qui diffèrent très peu des états correspondants dans les composés sans carbone, et s'hybrident faiblement avec les états  $2p(C)$ . Il n'est toutefois pas possible de prouver l'existence d'éventuelles liaisons  $2p(C) - np(X)$ .

Les états provenant des recouvrements entre les états  $3d$  du titane sont situés entre  $-0,05$  et  $+0,15$  Ry. Les courbes de DOS projetées sur le site Ti mettent en évidence une disparition presque totale des pics des états liants  $3d(Ti) - 3d(Ti)$ . L'insertion d'un atome de carbone au centre de chaque polyèdre ' $X_8Ti_4$ ' de la structure-type CeScSi revient en effet à placer un atome C au centre d'un carré ' $Ti_4$ ' des plans (001) de titane sur deux. Cette insertion entraîne la modification de nombreuses liaisons titane – titane, au profit de la création des liaisons titane – carbone. Les principales liaisons Ti – Ti touchées sont les liaisons avec les seconds voisins (c'est-à-dire selon la diagonale du carré ' $Ti_4$ '), tandis que les liaisons avec les premiers voisins sont moins perturbées (figure 3.44). On retrouve donc le pic intense des états antiliants ( $E \approx 0,12$  Ry), correspondant à ces liaisons Ti – Ti entre premiers voisins (dirigées selon  $[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0]$ ). Ainsi, la majorité des états  $3d$  du titane est désormais investie dans la formation de liaisons  $3d(Ti) - 2p(C)$ ,  $3d(Ti) - np(X)$  ou, dans une moindre mesure,  $3d(Ti) - 4d(Y)$ . La principale conséquence est que le niveau de Fermi tombe désormais, pour les deux composés  $(YTiSi)_2C$  et  $(YTiGe)_2C$  isotypes de CeScSi, dans un 'puits' de densité d'états.

Enfin, en ce qui concerne les états projetés sur le site Y, on constate essentiellement une légère modification des états situés en dessous du niveau de Fermi par rapport aux composés sans carbone. Les états  $p$  du carbone influencent donc les états  $p$  et  $d$  de l'yttrium



vérifier que la LDA permet une description vraiment correcte des liaisons chimiques dans ce type de matériaux, et, d'autre part, pour comparer plus précisément les énergies totales de différents arrangements structuraux. Une discussion sur les stabilités relatives des deux types structuraux CeFeSi et CeScSi pourra ainsi être effectuée.

Afin de s'affranchir de l'approximation 'muffin-tin' du potentiel, des calculs de type *full potential* pourraient également apporter une amélioration quant à la précision des résultats. La prise en compte d'effets relativistes, tels que le couplage spin – orbite, ainsi que de corrections de type SIC (Self Interaction Correction), qui corrigent de l'interaction artificielle de l'électron avec lui-même, serait également à envisager afin de pouvoir effectuer des calculs avec des éléments *4f*.

Enfin, il est évident que des vérifications expérimentales des structures électroniques calculées devront être impérativement effectuées à l'aide de méthodes telles que l'absorption X (XANES), la photoémission (XPS-UPS) ou la détermination de la densité électronique par diffraction des rayons X sur monocristal.

### 3.7. Conclusion

De nombreux essais de synthèse nous ont permis de préparer deux nouvelles séries de composés RTX, isotypes de CeFeSi : les germaniures RTiGe stables pour R = La – Nd, Sm, Gd – Tm, Lu et Y, et les siliciures RTiSi stables pour R = Gd – Tm, Lu, Y. Cette étude a également permis de montrer l'absence d'équiatomiques ternaires RTX lorsque T est le vanadium ou le chrome.

Ces résultats apportent de nouvelles informations extrêmement intéressantes pour la compréhension de la stabilité du type structural CeFeSi parmi les composés intermétalliques RTX. Les germaniures RTiGe constituent en effet la première série de composés isotypes de CeFeSi stables pour tous les lanthanoïdes R, tandis que les siliciures RTiSi forment la première série de composés isotypes qui ne sont stables qu'avec les plus petits éléments R.

Une approche théorique, sur la base de calculs *ab initio* de structures électroniques, a ensuite permis de montrer que leur stabilité particulière, dans le type CeFeSi, s'explique essentiellement par l'existence, au sein des plans (001) de la structure, de liaisons Ti – Ti à fort caractère covalent. De la même manière, nous avons tenté d'expliquer l'absence des composés au vanadium RVX ou au chrome RCrX. Celle-ci semble être liée à une interaction défavorable entre la bande *3d* du métal T et la bande *4d* ou *5d* de l'élément R.

L'étude magnétique des composés au titane a mis en évidence des propriétés originales. Ainsi, les températures élevées de mise en ordre antiferromagnétique des sous-réseaux de lanthanoïde sont à relier à de courtes distances R – R au sein des blocs 'W' de la structure-type CeFeSi, les liaisons R - Ti étant particulièrement faibles dans ces composés.

Par ailleurs, l'existence des deux composés GdTiGe et TbTiGe dans une forme haute température (HT) isotype de CeFeSi et une forme basse température (BT) isotype de CeScSi est particulièrement intéressante, la forme BT étant, dans les deux cas, caractérisée par un comportement macroscopique ferromagnétique. Nous ne sommes malheureusement pas parvenus à expliquer l'origine de cette transition structurale CeFeSi → CeScSi.

Enfin, les calculs de structures électroniques indiquent que l'insertion de carbone dans les composés RTiX (X = Si, Ge) devrait permettre de stabiliser de nouveaux composés (RTiX)<sub>2</sub>C isotopes de CeScSi. Nous avons donc entrepris une étude expérimentale afin de vérifier l'existence de tels composés et d'étudier, le cas échéant, l'influence de l'insertion du carbone sur la stabilité structurale et les propriétés magnétiques de ces nouveaux matériaux.

## *Bibliographie*

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. R. Welter, I. Ijjaali, G. Venturini, B. Malaman, *J. Alloys Compd.* 265 (1998) 196.
3. A.V. Morozkin, I.A. Sviridov, *J. Alloys Compd.* 296(1-2) (1999) L6-L7.
4. J.H. Van Vleck, « The Theory of Electric and Magnetic Susceptibility », Clarendon, Oxford (1932).
5. K.H.J. Buschow, J.F. Fast, *Phys. Stat. Sol.* 21 (1967) 593.
6. P. Schobinger-Papamantellos, *J. Magn. Magn. Mater.* 28 (1982) 97.
7. S.A. Nikitin, I.A. Tskhadadze, I.V. Telegina, A.V. Morozkin, Yu.D. Seropegin, *J. Magn. Magn. Mater.* 182 (1998) 375.
8. K.S.V.L. Narasimhan, H. Steinfink, E.V. Ganapathy, *J. Appl. Phys.* 40 (1969) 51.
9. R. Welter, Thèse Université Nancy I, 1994, Nancy.
10. E. Hovestreydt, N. Engel, K. Klepp, B. Chabot, E. Parthé, *J. Less Common Met.* 85 (1982) 247.
11. J.P. Sénateur, A. Rouault, R. Fruchart, J.J. Capponi, M. Perroux, *Mater. Res. Bull.* 11 (1976) 631.
12. A.R. Miedema, *J. Less Common Met.* 46 (1976) 67.
13. P. Villars et L.D. Calvert, *Pearson's Handbook of crystallographic data for intermetallic phases*, American Society for Metals, 1985 - 1997,
14. I.R. Mokra, O.I. Bodak, *Akademiinauk Ukrain's'koi Rsr, seruya A* 4 (1979) 314 – 317.
15. A.V. Morozkin, Yu.D. Seropegin, V.K. Portnoy, A.V. Leonov, I.A. Sviridov, *J. Alloys Compd.* 278 (1998) L1.
16. R. Welter, G. Venturini, B. Malaman, *J. Alloys Compd.* 206 (1994) 279.
17. R. Welter, G. Venturini, E. Ressouche, B. Malaman, *J. Alloys Compd.* 228 (1995) 59.
18. P.G. de Gennes, *J. Phys. Radium* 23 (1962) 510.
19. A. Szytula, dans : K.H.J. Buschow (Ed.), *Handbook of Magnetic Materials*, Vol. 6, Elsevier, Amsterdam, 1991.
20. D.R. Noakes, G.K. Shenoy, *Phys. Lett.* 91A (1982) 35.
21. N.G. Patil, S. Ramakrishnan, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 9581.
22. E. Belorizky, J.P. Gavigan, D. Givord, H.S. Li, *Europhys. Lett.* 5(4) (1988) 349.
23. E. Belorizky, J.J. Niez, P.M. Levy, *Phys. Rev. B* 23 (1981) 3360.

24. R. Welter, G. Venturini, B. Malaman, J. Alloys Compd. 189 (1992) 49.
25. R. Welter, G. Venturini, B. Malaman, E. Ressouche, J. Alloys Compd. 201 (1993) 191.
26. R. Welter, G. Venturini, E. Ressouche, B. Malaman, J. Alloys Compd. 210 (1994) 273.
27. D. Gignoux, D. Schmitt, Phys. Rev. B 48 (1993) 12682.
28. J.E. Greedan, C.N. Rao, J. Solid State Chem. 6 (1973) 387.
29. K.W.H. Stevens, Proc. Phys. Soc. (London) A65 (1952) 209.
30. C.D. Gelatt, A.R. Williams, V.L. Moruzzi, Phys. Rev. B 27 (1983) 2005.
31. S.F. Matar, V. Eyert, J. Magn. Magn. Mater. 166 (1997) 321.
32. O. Bisi, C. Calandra, J. Phys. C : Solid State Phys. 14 (1981) 5479.
33. P.J.W. Weijs, M.T. Czyzyk, J.C. Fuggle, W. Speier, D.D. Sarma, K.H.J. Buschow, Z. Phys. B – Condensed Matter 78 (1990) 423.
34. B. Johansson, M.S.S. Brooks, dans : K.A. Gschneidner, L. Eyring, G.H. Lander, G.R. Choppin (Eds.), Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, vol. 17, North Holland, Amsterdam, 1993, p. 149.
35. O.I. Bodak, E.I. Gladyshevskii, V.I. Yarovets, V.N. Davydov, T.V. Il'Chuk, Izv. Akad. Nauk. SSSR, Neorg. Mater. 14(3) (1978) 366.
36. J.F. Janak, Phys. Rev. B 16 (1977) 255.
37. R. Welter, G. Venturini, I. Ijjaali, B. Malaman, J. Magn. Magn. Mater. 205 (1999) 221.
38. B.Ya. Kotur, O.I. Bodak, B.Ya. Kotur, Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR. Ser. A (8) (1980) 80.
39. H. Kido, T. Hoshikawa, M. Shimida, M. Koizumi, Phys. Stat. Sol. (a) 88 (1985) K39.
40. Y. Chen, C.L. Fu, K.M. Ho, B.N. Harmon, Phys. Rev. B 31 (1985) 6775.
41. J. Kübler, V. Eyert, dans 'Materials Science and Technology : A comprehensive Treatment' édité par C.W. Cahn, P. Haasen et E.J. Kramer (VCH, Weinheim, 1992), Vol. 3A, p. 1
42. P. Blaha, J. Redinger, K. Schwarz, Phys. Rev. B 31 (1985) 2316.
43. D.L. Price, B.R. Cooper, Phys. Rev. B 39 (1989) 4945.
44. Y. Fu, M. Willander, P. Han, T. Matsuura, J. Murota, Phys. Rev. B 58 (1998) 7717.
45. V.P. Zhukov, N.I. Medvedeva, D.L. Novikov, V.A. Gubanov, Phys. Stat. Sol. (b) 149 (1988) 175.
46. G.-Y. Adachi, N. Imanaka, Z. Fuzhong, dans : K.A. Gschneidner, L. Eyring (Eds.), Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, vol. 15, North Holland, Amsterdam, 1991, p. 61.

## Chapitre 4

# Influence de l'insertion de carbone sur les propriétés structurales et magnétiques des composés RTiGe (R = Gd - Tm, Y)

### 4.1. Introduction

L'étude des siliciures et germaniures équiatomiques RTiX (R = Y, La et lanthanoïdes ; X = Si ou Ge) a montré que les stabilités relatives des deux types structuraux CeFeSi et CeScSi étaient très proches. Des calculs de structures électroniques ont, en particulier, permis de montrer que l'insertion de carbone au centre des prismes à bases carrées et à faces centrées 'X<sub>8</sub>Ti<sub>4</sub>', caractéristiques de la structure-type CeScSi, pouvait stabiliser cet arrangement.

Nous avons donc entrepris l'étude expérimentale de l'influence de l'insertion de carbone sur les propriétés structurales et magnétiques des composés équiatomiques RTiX. Dans ce travail, nous nous sommes limités aux germaniures RTiGe dans la mesure où les composés GdTiGe et TbTiGe présentent les deux formes structurales CeFeSi et CeScSi.

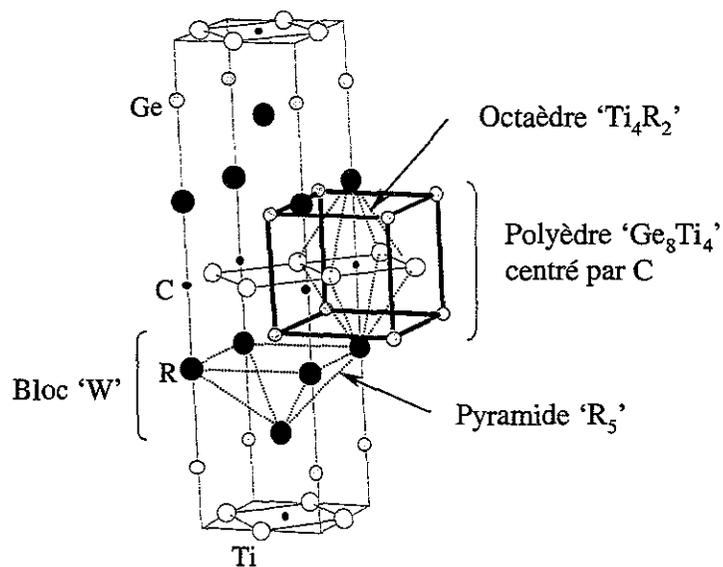
### 4.2. Synthèses et résultats cristallographiques

Sept nouveaux carbures de formule générale RTiGeC<sub>x</sub> (R = Y, Gd - Tm) ont été stabilisés au cours de cette étude. Bien que les composés RTiGe isotopes de CeFeSi soient

Tableau 4.1 : Paramètres de maille des composés RTiGeC<sub>x</sub> (R = Gd – Tm, Y).

Composé	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$c/a$
GdTiGeC <sub>x</sub>	4,067(1)	15,457(7)	255,7(2)	3,8006
TbTiGeC <sub>x</sub>	4,054(2)	15,339(7)	252,1(4)	3,7837
DyTiGeC <sub>x</sub>	4,050(2)	15,225(8)	249,7(4)	3,7592
HoTiGeC <sub>x</sub>	4,029(1)	15,178(8)	246,4(2)	3,7672
ErTiGeC <sub>x</sub>	4,024(2)	15,051(6)	243,7(3)	3,7403
TmTiGeC <sub>x</sub>	4,018(2)	14,980(8)	241,9(3)	3,7282
YTiGeC <sub>x</sub>	4,055(2)	15,255(8)	250,8(4)	3,7620

Figure 4.1 : Vue tridimensionnelle de la structure des composés RTiGeC<sub>x</sub> (groupe d'espace  $I4/mmm$ ).



stables pour tous les éléments R, les carbures associés n'existent qu'avec les éléments R les plus lourds. Les synthèses effectuées avec les autres éléments de terres rares (La – Sm) aboutissent à la formation de carbures  $R_5Ge_3C_x$  [1] et  $Ti_5Ge_3C_x$  ( $x < 1$ ), en équilibre avec les composés RTiGe isotypes de CeFeSi.

Les clichés de diffraction des rayons X, effectués sur les sept composés  $RTiGeC_x$  ( $R = Y, Gd - Tm$ ), s'indexent parfaitement en considérant le groupe d'espace  $I4/mmm$ . L'affinement des paramètres de maille conduit à des rapports  $c/a$  à peu près doubles de ceux obtenus pour les composés RTiGe isotypes de CeFeSi (tableau 4.1). Nous en avons donc déduit que les composés  $RTiGeC_x$  cristallisent dans une variante de la structure-type CeScSi (figure 4.1).

Deux sites cristallographiques sont susceptibles d'accueillir le carbone. Celui-ci peut venir se loger au centre des prismes droits bi-capés à bases carrées et à faces centrées ' $Ge_8Ti_4R_2$ ', c'est-à-dire au sein des plans carrés (001) de titane, en position 2(b) (0, 0,  $\frac{1}{2}$ ). Les pyramides à base carrée ' $R_5$ ' qui constituent les blocs 'W' ont également la possibilité d'accueillir un atome de carbone en leur centre (figure 4.1). Conformément à notre hypothèse de départ (*cf. Chapitre 3*), l'insertion du carbone dans les composés RTiGe entraîne une transition structurale CeFeSi  $\rightarrow$  CeScSi. Par conséquent, le carbone choisit la première possibilité. Il centre donc les octaèdres déformés ' $Ti_4R_2$ ' inscrits dans les prismes (figure 4.1).

En ce qui concerne l'échantillon au gadolinium, un dédoublement des raies est observé sur les clichés de diffraction des rayons X. Il provient de la présence simultanée des composés GdTiGe et GdTiGeC<sub>x</sub>, tous deux isotypes de CeScSi.

Pour les deux composés ErTiGeC<sub>x</sub> et TmTiGeC<sub>x</sub>, les synthèses se sont révélées particulièrement délicates. Ainsi, malgré les nombreux essais menés, nous ne sommes pas parvenus à obtenir des échantillons exempts d'impuretés ( $R_5Ge_3C_x$  et  $Ti_5Ge_3C_x$ ) en quantités non négligeables.

Notons, par ailleurs, que des recuits des composés  $RTiGeC_x$  ( $R = Dy - Tm, Y$ ), effectués pendant une semaine à des températures supérieures à 1073 K, provoquent la réapparition des ternaires RTiGe de structure-type CeFeSi. Les composés  $RTiGeC_x$  sont donc métastables : à haute température, le carbone quitte les sites 2(b) pour enrichir les carbures stables  $R_5Ge_3C_x$  et  $Ti_5Ge_3C_x$ .

L'étude structurale par diffraction des neutrons sur poudre (*cf. section 4.3.3.*) a permis de confirmer, sans ambiguïté, la position des atomes de carbone sur les sites 2(b) (0, 0,  $\frac{1}{2}$ ) de

Tableau 4.2 : Distances interatomiques Ti – Ti, Ti – C et R – C et dilatations relatives correspondantes dans les composés RTiGeC<sub>x</sub>.

	Ti – Ti(*)		Ti – C(*)		R – C(**)	
	$d_{inter}$ (Å)	$\Delta$ (%)	$d_{inter}$ (Å)	$\Delta$ (%)	$d_{inter}$ (Å)	$\Delta$ (%)
GdTiGeC <sub>x</sub>	2,876(1)	- 1,6	2,034(1)	- 14,5	-	-
TbTiGeC <sub>x</sub>	2,867(1)	- 2,0	2,027(1)	- 14,8	2,58(3) à 300 K	- 4,4
DyTiGeC <sub>x</sub>	2,864(1)	- 2,1	2,025(1)	- 14,8	2,62(2) à 2 K	- 2,6
HoTiGeC <sub>x</sub>	2,849(1)	- 2,6	2,0145(10)	- 15,3	2,60(2) à 170 K	- 3,0
ErTiGeC <sub>x</sub>	2,845(1)	- 2,7	2,012(1)	- 15,4	2,60(2) à 100 K	- 2,6
TmTiGeC <sub>x</sub>	2,841(1)	- 2,8	2,009(1)	- 15,5	2,59(2) à 70 K	- 2,7
YTiGeC <sub>x</sub>	2,867(2)	- 1,9	2,0275(10)	- 14,7	-	-

(\*) valeurs issues de l'étude par diffraction des rayons X sur poudre

(\*\*) valeurs issues de l'étude par diffraction des neutrons sur poudre (cf section 4.3.3.)

la maille quadratique centrée (figure 4.1). L'affinement des facteurs d'occupation, effectué en bloquant les autres paramètres cristallographiques, conduit, pour tous les composés RTiGeC<sub>x</sub> étudiés, à des valeurs de  $x$  extrêmement faibles : de  $x = 0,05(2)$  pour TbTiGeC<sub>x</sub> à  $x = 0,12(4)$  pour HoTiGeC<sub>x</sub>. Ainsi, une faible quantité de carbone suffit à provoquer une transition structurale du type CeFeSi au type CeScSi, associée à la formation de composés pseudo-ternaires RTiGeC<sub>x</sub>. Le carbone en excès se retrouve en insertion dans des impuretés du type Ti<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub>C<sub>x</sub> et R<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub>C<sub>x</sub>.

L'analyse des paramètres de maille montre que l'insertion du carbone entraîne une augmentation du paramètre  $a$  comprise entre 0,3 et 0,7 % par rapport à celui mesuré dans les composés RTiGe isotypes de CeFeSi. On note donc un léger accroissement des distances Ti – Ti ( $= a\sqrt{2} / 2$ ) au sein des plans (001). Les dilatations relatives  $\Delta_{\text{Ti-Ti}}$  restent voisines de - 2 % (tableau 4.2). Les distances Ti – C ( $= a / 2$ ) sont, quant à elles, très courtes, et les dilatations correspondantes  $\Delta_{\text{Ti-C}}$  sont très largement négatives (autour de - 15 %). Elles sont notamment supérieures en valeur absolue à la contraction observée dans le carbure de titane TiC de type NaCl ( $\Delta_{\text{Ti-C}} \approx - 10 \%$ ,  $a = 4,328 \text{ \AA}$  [2]). Enfin, les résultats des affinements des diffractogrammes neutroniques (*cf. section 4.3.3.*) permettent de dégager des tendances quant aux distances R – C, même si, pour des raisons expérimentales, les températures de mesures sont différentes d'un composé à un autre (tableau 4.2). Malgré des paramètres  $c$  légèrement supérieurs au double des paramètres  $c$  des composés RTiGe isotypes de CeFeSi, les contacts R – C, dans les composés RTiGeC<sub>x</sub>, sont relativement courts ( $\Delta_{\text{R-C}} \approx - 3 \%$ ).

Ainsi, notre étude cristallographique confirme que la stabilité de l'arrangement de type CeScSi dans ces composés repose, en grande partie, sur l'existence de liaisons covalentes titane – carbone, mais aussi probablement sur des liaisons R – C, en accord avec les prédictions des calculs de structures électroniques (*cf. Chapitre 3*).

## 4.3. Propriétés magnétiques des composés RTiGeC<sub>x</sub> (0,05 ≤ x ≤ 0,12)

### 4.3.1. Mesures de susceptibilité en champ continu

Les variations thermiques de la susceptibilité magnétique des composés RTiGeC<sub>x</sub> pour R = Gd – Tm sont représentées figures 4.2 et 4.3.

Figure 4.2 : Variation thermique de la susceptibilité magnétique des composés RTiGeC<sub>x</sub> (R = Dy – Tm).  
H<sub>appl</sub> = 2500 Oe.

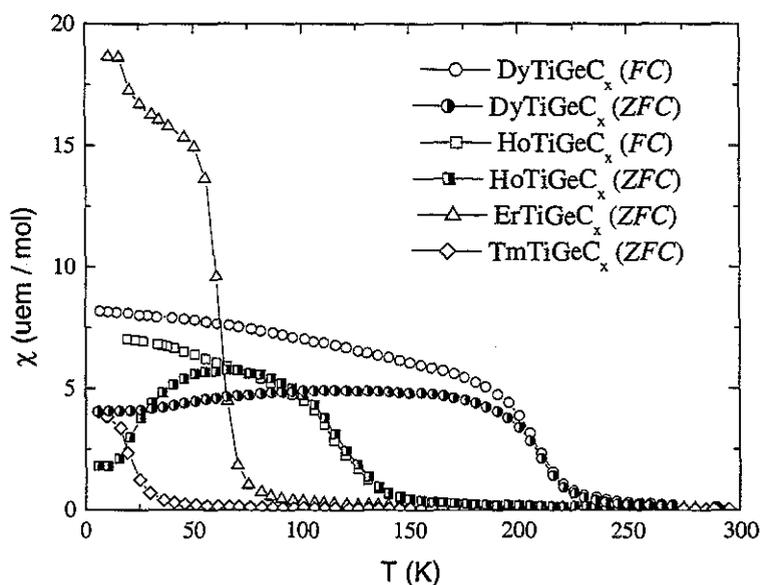


Figure 4.3 : Variation thermique de la susceptibilité magnétique du composé TbTiGeC<sub>x</sub> et de l'échantillon GdTiGeC<sub>x</sub>. H<sub>appl</sub> = 2500 Oe.

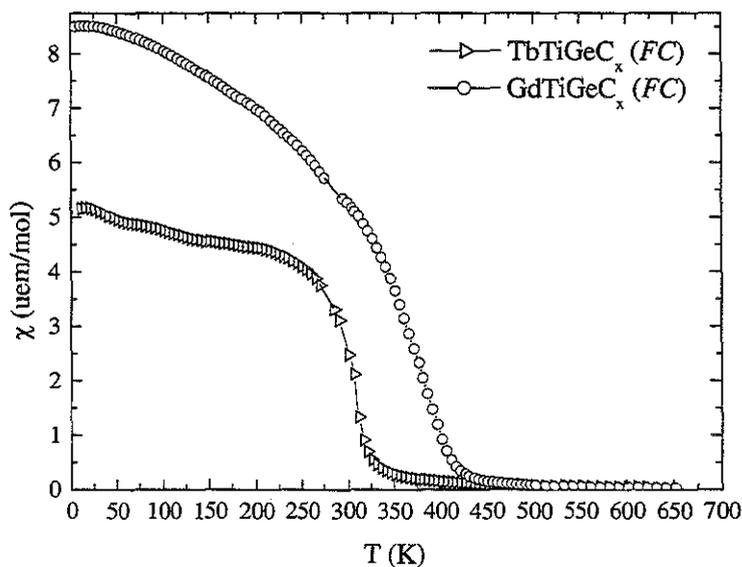


Tableau 4.3 : Principales données magnétiques des composés RTiGeC<sub>x</sub> (R = Tb – Tm, Y).

Composé	T <sub>C</sub> (± 5 K)	θ <sub>p</sub> (± 5 K)	μ <sub>eff</sub> (μ <sub>B</sub> /mol)	M <sub>max</sub> (μ <sub>B</sub> /mol) à 4,5 K	H <sub>C</sub> (Oe) à 4,5 K
TbTiGeC <sub>x</sub>	310	298	8,9	5,85	800(10)
DyTiGeC <sub>x</sub>	209	211	9,8	6,98	750(10)
HoTiGeC <sub>x</sub>	113	134	9,7	8,08	1200(10)
ErTiGeC <sub>x</sub>	61	70	9,5	7,51	150(5)
TmTiGeC <sub>x</sub>	20	16	7,6	4,95	50(5)
YTiGeC <sub>x</sub>	-	-	-	-	-

Tous les échantillons ont été mesurés deux fois : une première fois en refroidissant sans champ magnétique appliqué puis en augmentant la température sous champ (courbes *ZFC*, pour *Zero Field Cooled*), et une seconde fois en appliquant un champ lors du refroidissement (courbes *FC*, pour *Field Cooled*).

Les courbes de susceptibilité présentées sont :

- les courbes *ZFC* pour  $\text{ErTiGeC}_x$  et  $\text{TmTiGeC}_x$ ,
- les courbes *FC* pour  $R = \text{Gd}$  et  $\text{Tb}$ ,
- les courbes *ZFC* et *FC* pour  $\text{DyTiGeC}_x$  et  $\text{HoTiGeC}_x$ .

Les composés sont paramagnétiques à haute température et présentent des transitions ferromagnétiques lorsque la température diminue, à  $T_C = 310(5)$ ,  $209(5)$ ,  $113(5)$ ,  $61(5)$  et  $20(5)$  K respectivement pour  $R = \text{Tb}$ ,  $\text{Dy}$ ,  $\text{Ho}$ ,  $\text{Er}$  et  $\text{Tm}$  (tableau 4.3).

En ce qui concerne l'échantillon au gadolinium, la mesure de susceptibilité ne met en évidence qu'une transition ferromagnétique à  $T_C = 390(10)$  K que nous ne sommes pas en mesure d'attribuer, sans ambiguïté, au carbure  $\text{GdTiGeC}_x$ . En effet, le composé  $\text{GdTiGe}$ , lui aussi isotype de  $\text{CeScSi}$ , est présent dans l'échantillon et présente un comportement ferromagnétique en dessous de  $T_C = 370(5)$  K (*Chapitre 3*). Par conséquent, nous n'avons pas étudié plus en détail le composé  $\text{GdTiGeC}_x$  au cours de ce travail.

Pour le composé  $\text{ErTiGeC}_x$ , une seconde transition est détectée à  $T_t = 18(5)$  K. L'étude par diffraction des neutrons a montré qu'elle doit être attribuée à la mise en ordre magnétique de l'impureté  $\text{Er}_3\text{Ge}_3\text{C}_x$ .

En dessous de la température de Curie, une forte irréversibilité entre les branches *FC* et *ZFC* des courbes de susceptibilité est détectée pour les composés  $\text{DyTiGeC}_x$  et  $\text{HoTiGeC}_x$ . Un tel comportement reflète généralement l'influence de l'anisotropie magnétocristalline et de l'ancrage des domaines magnétiques qui en résulte à basse température [3]. Aucune irréversibilité *FC - ZFC* n'a été observée pour les composés  $\text{ErTiGeC}_x$  et  $\text{TmTiGeC}_x$ .

Pour  $R = \text{Tb} - \text{Tm}$ , la dépendance thermique de l'inverse de la susceptibilité à haute température ( $T \gg T_C$ ) obéit à une loi de type Curie - Weiss. Les valeurs des moments effectifs expérimentaux sont en bon accord avec les valeurs théoriques des ions libres  $R^{3+}$ . L'absence de moment magnétique porté par le titane dans ces composés est ainsi vérifiée. Les températures de Curie paramagnétiques, largement positives, confirment le caractère ferromagnétique des interactions magnétiques dominantes.

Figure 4.4 : Courbes magnétiques isothermes pour le composé  $\text{ErTiGeC}_x$  à 40, 20 et 4,5 K.

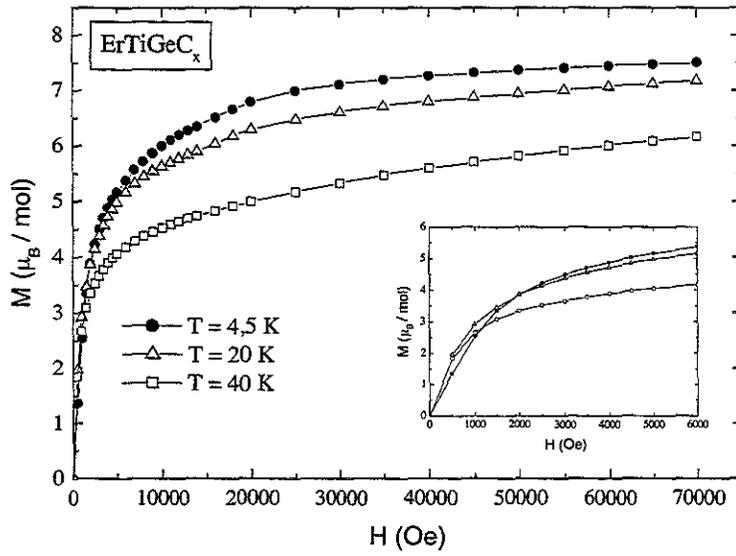


Figure 4.5 : Courbes magnétiques isothermes pour le composé  $\text{TmTiGeC}_x$  à 15 et 4,5 K.

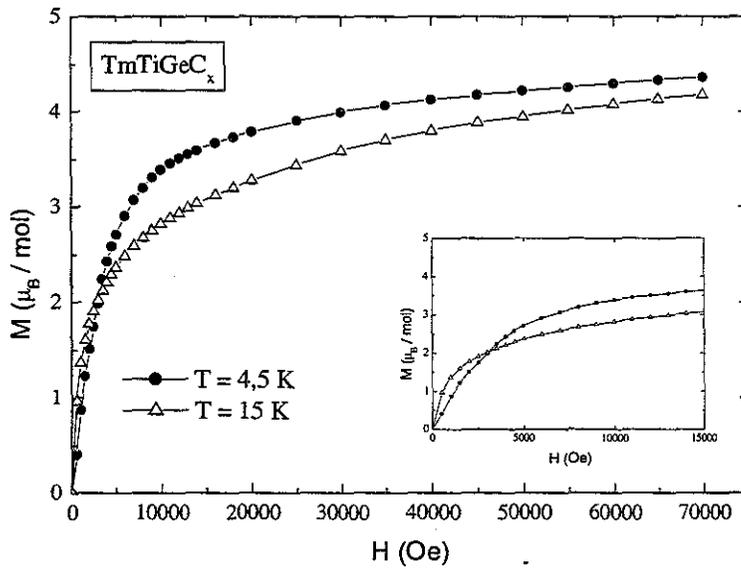
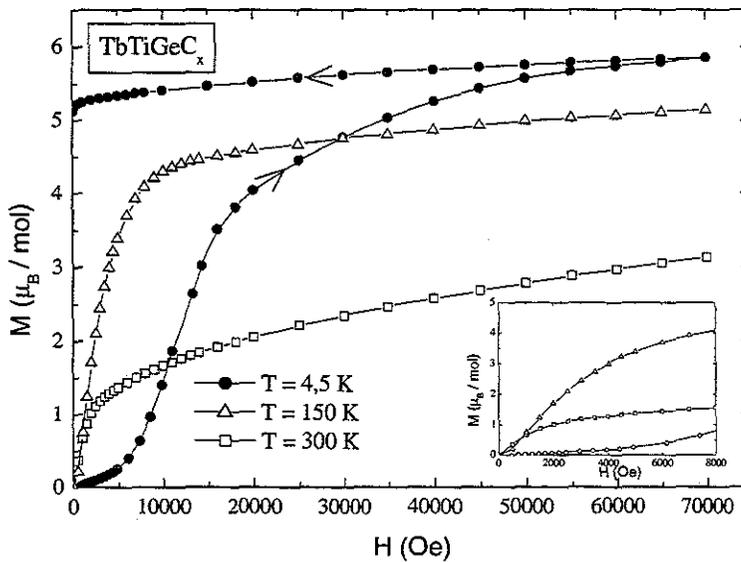


Figure 4.6 : Courbes magnétiques isothermes pour le composé  $\text{TbTiGeC}_x$  à 300, 150 et 4,5 K.



### 4.3.2. Mesures d'aimantation

Les mesures de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué (effectuées à 4,5 K et à différentes températures) sont présentées sur les figures 4.4 à 4.8.

#### ErTiGeC<sub>x</sub> et TmTiGeC<sub>x</sub>

Les courbes obtenues pour ErTiGeC<sub>x</sub> à 40, 20 et 4,5 K (figure 4.4), ainsi que pour TmTiGeC<sub>x</sub> à 15 et 4,5 K (figure 4.5) sont similaires et caractéristiques de composés ferromagnétiques doux au sein desquels l'échange magnétique domine l'anisotropie. Toutefois, à 4,5 K et à bas champ, on remarque un déplacement sensiblement plus difficile des parois de Bloch (*cf. encarts des figures 4.4 et 4.5*), reflétant l'influence de l'anisotropie magnétocristalline à basse température dans ces deux composés.

A 4,5 K, la valeur de l'aimantation, pour un champ appliqué maximum de 70 kOe, est de  $7,5 \mu_B / \text{mol}$  dans l'échantillon à l'erbium et de  $5,0 \mu_B / \text{mol}$  dans l'échantillon au thulium, valeurs inférieures à celles attendues pour les ions libres Er<sup>3+</sup> ( $9 \mu_B$ ) et Tm<sup>3+</sup> ( $7 \mu_B$ ). Cet effet provient de toute évidence de la présence d'impuretés en quantité non négligeable, ce qui entraîne une erreur importante lors du calcul de l'aimantation molaire des deux composés.

Enfin, dans ces deux matériaux, le champ coercitif mesuré ( $H_C$ ) est proche de zéro.

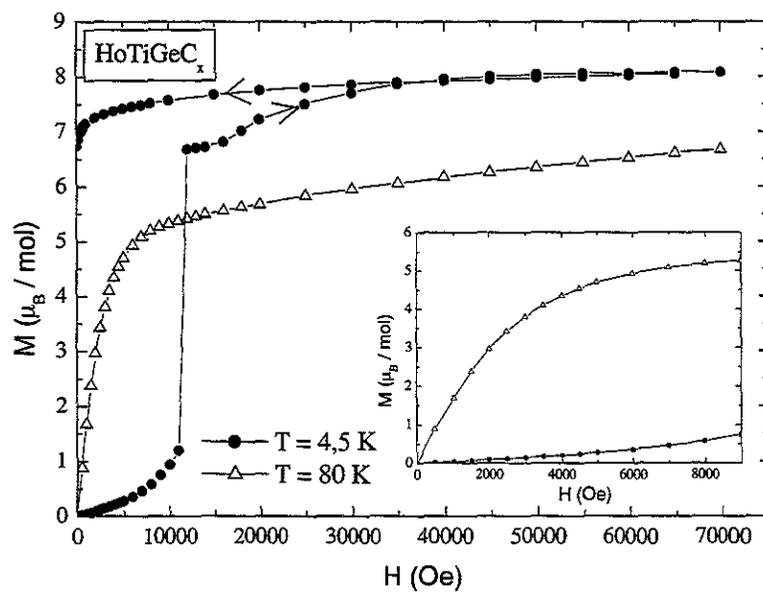
#### TbTiGeC<sub>x</sub>

L'allure de la courbe de première aimantation de TbTiGeC<sub>x</sub> varie fortement avec la température (figure 4.6).

A 300 K, la courbe  $M = f(H)$  est caractéristique d'un composé ferromagnétique dominé par l'échange ( $H_C \approx 200$  Oe). A  $T = 150$  K (*cf. encart de la figure 4.6*), l'influence de l'anisotropie magnétocristalline se fait légèrement sentir à faibles champs ( $H < 1$  kOe), et le composé n'est pas saturé sous 70 kOe.

A 4,5 K, la courbe de première aimantation présente une forme en S tout à fait similaire à ce qui est généralement observé pour des composés à structure magnétique de type *verre de spin* [4]. Pour un champ appliqué de 70 kOe, la pente de  $M = f(H)$  est toujours positive et le composé est loin d'être saturé ( $M_{\text{max}} = 5,9 \mu_B / \text{mol}$  seulement), indiquant une forte anisotropie. L'aimantation rémanente est assez importante ( $\sim 5 \mu_B / \text{mol}$ ), mais le champ coercitif reste relativement faible (environ 800 Oe).

Figure 4.7 : Courbes magnétiques isothermes pour le composé  $\text{HoTiGeC}_x$  à 80 et 4,5 K.



La mise en ordre ferromagnétique détectée à  $T_C = 310$  (2) K et les caractéristiques de la courbe de première aimantation à basse température suggèrent un état de verre de spin réentrant ou une structure ferromagnétique qui devient cantée à basse température.

### HoTiGeC<sub>x</sub>

La figure 4.7 correspond aux courbes d'aimantation du composé HoTiGeC<sub>x</sub> mesurées à 80 et 4,5 K.

A 80 K, la courbe  $M = f(H)$  est, une fois encore, caractéristique d'un composé ferromagnétique dans lequel l'échange domine largement l'anisotropie ( $H_C \approx 200$  Oe).

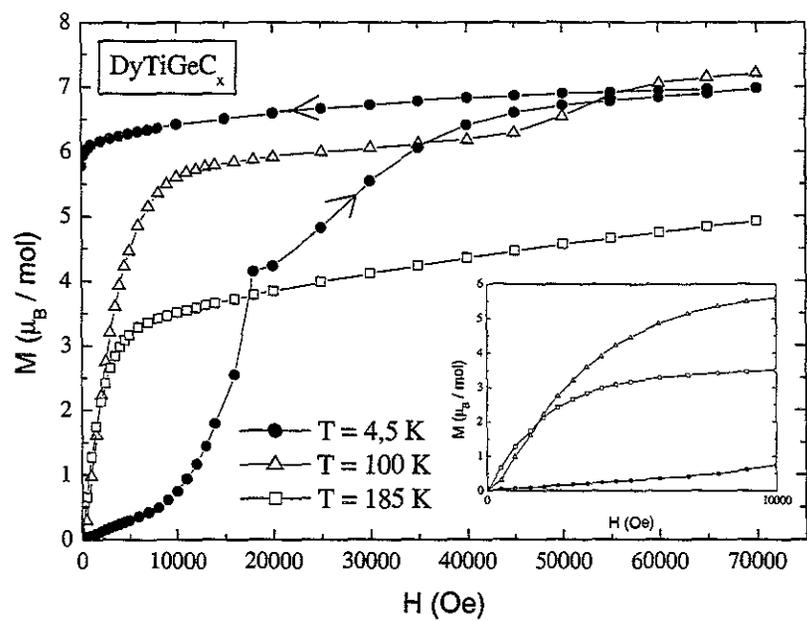
Par contre, à 4,5 K, la courbe d'aimantation traduit un comportement magnétique plus original. Après une partie linéaire (cf. *encart de la figure 4.7*), de très faible pente, caractéristique de mouvements réversibles et difficiles des parois de domaines ( $H < 5500$  Oe), l'aimantation augmente plus rapidement : le champ appliqué a dépassé le champ de propagation du système, et les mouvements des parois de Bloch sont désormais irréversibles. Puis, à une valeur de champ critique  $H_0 \approx 12$  kOe, on observe une discontinuité très nette : l'aimantation passe très rapidement, et irréversiblement, de  $1,2 \mu_B / \text{mol}$  à  $6,7 \mu_B / \text{mol}$ .

Deux types de comportements pourraient expliquer ce phénomène :

- (i) le composé ferromagnétique HoTiGeC<sub>x</sub> subit une transition du premier ordre induite par le champ (*FOMP : First Order Magnetization Process* [5, 6]), et la discontinuité observée traduit un retournement irréversible des moments magnétiques sous l'action du champ. Dans un composé ferro- ou ferrimagnétique, ce type de transition est lié à l'existence de deux minima de l'énergie d'anisotropie magnétocristalline correspondant à deux directions cristallographiques inéquivalentes. L'effet du champ magnétique est de modifier les énergies respectives de ces minima et d'induire une transition du premier ordre [5] ;
- (ii) le composé HoTiGeC<sub>x</sub> subit une transition métamagnétique due à des interactions antiferromagnétiques présentes dans sa structure.

Pour  $H > H_0$ , la courbe d'aimantation présente une forme en S, et les processus mis en jeu sont toujours irréversibles :  $M$  augmente d'abord faiblement, puis un peu plus fortement à partir de  $H \approx 16$  kOe. Dans cette zone, le matériau finit de devenir monodomaine sous l'effet du champ appliqué. A partir de  $H \approx 40$  kOe, l'aimantation est quasiment constante. Pour un

Figure 4.8 : Courbes magnétiques isothermes pour le composé  $\text{DyTiGeC}_x$  à 185, 100 et 4,5 K.



champ maximum de 70 kOe, elle est de  $8,1 \mu_B / \text{mol}$  et donc inférieure aux  $10 \mu_B$  attendus pour l'ion  $\text{Ho}^{3+}$ .

La valeur relativement peu importante du champ coercitif ( $H_C \approx 1,2 \text{ kOe}$ ) associée à une forte aimantation rémanente ( $\sim 6,5 \mu_B / \text{mol}$ ) semble résulter du déplacement du cycle d'hystérèse dans le premier cadran du graphe  $M = f(H)$  (c'est-à-dire autour de la transition à  $H_0$ ) [5].

### DyTiGeC<sub>x</sub>

Les courbes de première aimantation du composé DyTiGeC<sub>x</sub> obtenues à 185, 100 et 4,5 K sont reproduites sur la figure 4.8.

A 185 K, la courbe  $M = f(H)$  est, comme pour les quatre échantillons précédents, caractéristique d'un composé ferromagnétique à faible anisotropie magnétocristalline.

La mesure d'aimantation effectuée à 100 K met essentiellement en évidence un champ seuil d'environ 50 kOe pour lequel l'aimantation marque un léger saut (de  $6,2$  à  $6,9 \mu_B / \text{mol}$  environ). Cette transition est douce et ne présente quasiment pas d'hystérèse. Elle traduit certainement l'existence d'interactions antiferromagnétiques dans la structure du composé à cette température.

Enfin, la courbe de première aimantation obtenue à 4,5 K peut s'interpréter comme une 'moyenne' des courbes des deux composés à l'holmium et au terbium. D'une part, sa forme est globalement en S, et sa pente est encore légèrement positive à  $H = 70 \text{ kOe}$ , indiquant que le composé n'est pas saturé ( $M_{\text{max}} = 6,98 \mu_B / \text{mol}$ ). D'autre part, une petite discontinuité est nettement présente pour un champ critique  $H_0 \approx 16 \text{ kOe}$ .

L'allure de cette courbe suggère la présence de deux phases magnétiques au sein de l'échantillon DyTiGeC<sub>x</sub> à 4,5 K. Ainsi, une partie du matériau se comporterait comme TbTiGeC<sub>x</sub> et présenterait une structure ferromagnétique 'cantée' (ordonnée ou pas), tandis que l'autre partie se comporterait comme HoTiGeC<sub>x</sub> et subirait une transition magnétique induite par le champ.

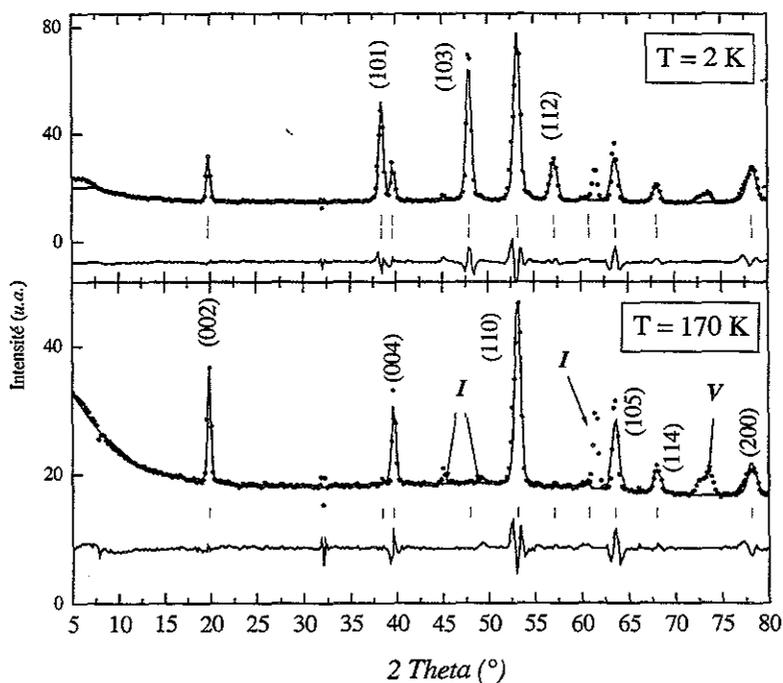
Le champ coercitif est, encore une fois, assez faible ( $H_C \approx 750 \text{ Oe}$ ), tandis que l'aimantation rémanente est importante ( $\sim 5,5 \mu_B / \text{mol}$ ).

En résumé, les mesures d'aimantation effectuées sur les composés RTiGeC<sub>x</sub> ont révélé des comportements magnétiques très particuliers pour R = Tb – Ho, associés à des processus d'aimantation complexes, notamment à très basse température. Nous avons effectué des

Tableau 4.4 : Résultats des affinements des diffractogrammes neutroniques des composés RTiGeC<sub>x</sub> (R = Tb – Tm).

Composé	T (K)	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>z</i> <sub>R</sub>	<i>z</i> <sub>Ge</sub>	<i>f</i> <sub>occ</sub> (C)	$\mu_R$ ( $\mu_B$ )	<i>R</i> <sub>n</sub> (%)	<i>R</i> <sub>m</sub> (%)	<i>R</i> <sub>wp</sub> (%)	<i>R</i> <sub>e</sub> (%)
TbTiGeC <sub>x</sub>	300	4,053(2)	15,253(16)	0,331(2)	0,126(3)	0,05(2)	2,0(4)	8,62	6,09	18,7	4,00
	2	4,042(2)	15,241(9)	0,329(1)	0,123(2)	0,05(2)	9,5(5)	9,31	7,46	20,4	2,06
DyTiGeC <sub>x</sub>	2	4,036(2)	15,140(10)	0,327(1)	0,126(2)	0,06(2)	9,8(3)	11,8	8,78	17,7	5,26
HoTiGeC <sub>x</sub>	170	4,028(2)	15,089(10)	0,328(1)	0,125(2)	0,12(4)	-	7,36	-	21,6	3,75
	2	4,023(2)	15,079(9)	0,327(1)	0,122(4)	0,12(4)	9,4(3)	5,46	3,97	18,5	2,04
ErTiGeC <sub>x</sub>	100	4,024(1)	15,046(6)	0,327(1)	0,125(1)	0,10(4)	-	6,07	-	11,7	4,11
	40	4,024(1)	15,048(4)	0,327(1)	0,124(1)	0,10(4)	5,8(1)	2,93	3,69	10,7	4,04
	2	4,023(1)	15,052(7)	0,328(1)	0,127(3)	0,11(3)	9,1(3)	4,16	8,07	12,4	1,79
TmTiGeC <sub>x</sub>	70	4,015(1)	14,971(8)	0,327(1)	0,122(2)	0,09(2)	-	6,13	-	15,7	4,19
	15	4,014(3)	14,966(20)	0,329(2)	0,120(4)	0,09(2)	4,0(4)	3,68	3,67	13,9	7,01
	6	4,014(4)	14,964(20)	0,329(3)	0,120(6)	0,10(2)	5,6(5)	3,56	5,39	12,9	3,39

Figure 4.9 : Diagrammes de diffraction neutronique de HoTiGeC<sub>x</sub> à 170 et 2 K ( $\lambda = 2,524$  Å).



expériences de diffraction des neutrons afin de caractériser les arrangements magnétiques des composés  $\text{RTiGeC}_x$  à basse température.

#### 4.3.3. Etude par diffraction des neutrons sur poudre

Des diagrammes de diffraction des neutrons ont été enregistrés dans le domaine de température 300 – 2 K pour les cinq composés  $\text{RTiGeC}_x$  ( $R = \text{Tb} - \text{Tm}$ ). Les résultats des affinements sont regroupés dans le tableau 4.4.

Le composé au terbium  $\text{TbTiGeC}_x$  est déjà ordonné magnétiquement à 300 K, tandis que, pour les quatre autres composés  $\text{RTiGeC}_x$  ( $R = \text{Dy} - \text{Tm}$ ), les diffractogrammes enregistrés, à cette température, sont caractéristiques de la seule diffusion d'origine nucléaire. Les conditions d'extinctions du groupe d'espace  $I4/mmm$  sont parfaitement vérifiées.

La diffraction des neutrons permet de déterminer la position des atomes de carbone dans la maille quadratique centrée avec plus de précision que la diffraction des rayons X sur poudre. En effet, la longueur de Fermi du carbone (6,648  $\text{fm}$ ) permet de distinguer très nettement cet élément léger, même en présence d'atomes plus lourds comme le titane ( $b = -3,438 \text{ fm}$ ), le germanium ( $b = 8,193 \text{ fm}$ ), et même un lanthanoïde comme le dysprosium ( $b = 16,90 \text{ fm}$ ) ou l'erbium ( $b = 8,03 \text{ fm}$ ). La localisation du carbone sur le site 2(b) (0, 0,  $\frac{1}{2}$ ) a ainsi été confirmée pour les cinq composés  $\text{RTiGeC}_x$  étudiés. Les taux d'occupation sont voisins et très faibles, avec une valeur de  $x$  comprise entre 0,05 et 0,12 environ (tableau 4.4).

##### 4.3.3.1. $\text{TbTiGeC}_x$ , $\text{DyTiGeC}_x$ et $\text{HoTiGeC}_x$

Dans toute la gamme de température étudiée (de 300 à 2 K), les diffractogrammes neutroniques présentent les mêmes caractéristiques pour les trois composés. Ceux obtenus pour  $\text{HoTiGeC}_x$  à 170 et à 2 K sont présentés à titre d'exemple sur la figure 4.9. *Les réflexions signalées par I correspondent à des impuretés du type  $\text{Ti}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$  ou  $\text{R}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$ .* Nous avons rencontré quelques difficultés lors de l'affinement du profil des raies, certainement dues à la sous-stœchiométrie en carbone et à l'homogénéité limitée de ces matériaux.

A basse température, les diffractogrammes sont caractérisés par des contributions supplémentaires aux intensités de certaines réflexions nucléaires, ainsi que par l'apparition de trois nouvelles raies, traduisant la mise en ordre des moments magnétiques selon un arrangement périodique. Les trois réflexions additionnelles s'indexent parfaitement sur la base de la maille élémentaire quadratique centrée. Les réflexions nucléaires correspondantes ((101), (103) et (112)) ont en fait des intensités très faibles, mais ne sont pas interdites par le

Figure 4.10 : Structure magnétique des composés  $\text{TbTiGeC}_x$ ,  $\text{DyTiGeC}_x$  et  $\text{HoTiGeC}_x$  déduite des affinements des diffractogrammes neutroniques à 2 K.

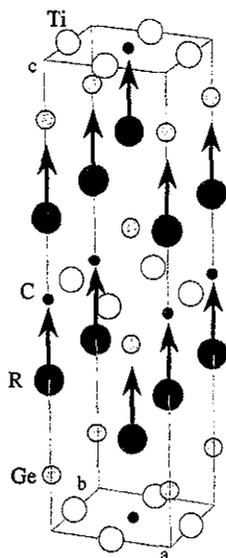


Figure 4.11 : Evolution thermique des moments magnétiques  $\mu_R$  dans les composés  $\text{RTiGeC}_x$  ( $R = \text{Tb, Ho, Er, Tm}$ ).

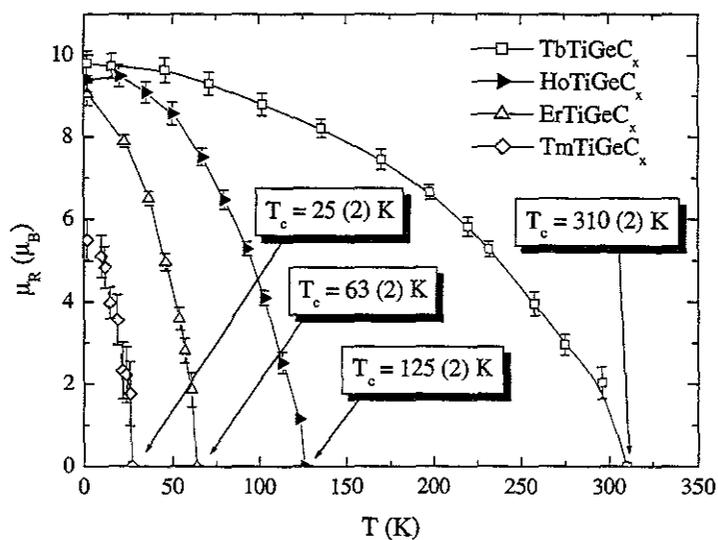
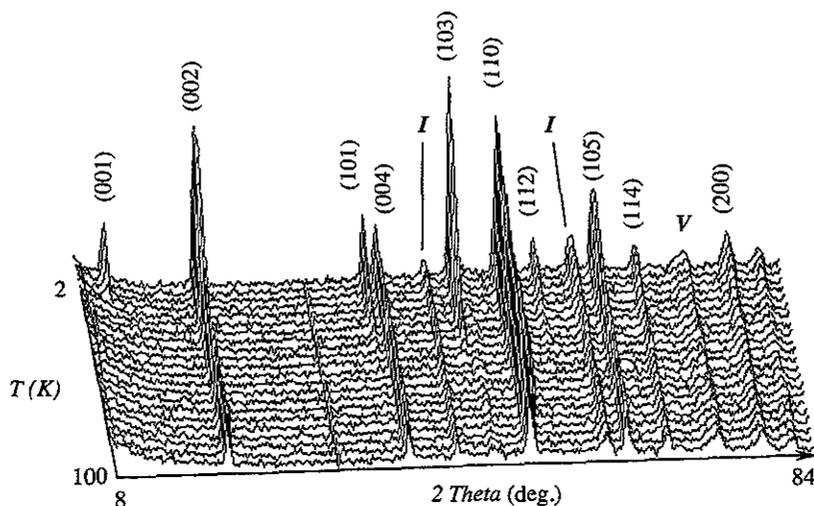


Figure 4.12 : Thermogramme neutronique partiel du composé  $\text{ErTiGeC}_x$  entre 100 et 2 K ( $\lambda = 2,524 \text{ \AA}$ ).



groupe d'espace  $I4/mmm$ . Ces évolutions d'intensité sont caractéristiques d'une mise en ordre ferromagnétique ou ferrimagnétique des composés, en accord avec les mesures de susceptibilité. L'absence de contribution d'origine magnétique aux intensités des réflexions de type  $(0\ 0\ l)$  indique que les moments portés par les atomes R sont alignés le long de l'axe  $c$ .

Les meilleurs affinements (tableau 4.4) sont obtenus en considérant, pour les trois composés, une structure ferromagnétique colinéaire dans laquelle les moments sont alignés suivant  $c$  (figure 4.10). Les amplitudes des moments à 2 K ( $\mu_{Tb} = 9,0(5) \mu_B$ ;  $\mu_{Dy} = 9,8(3) \mu_B$ ;  $\mu_{Ho} = 9,4(3) \mu_B$ ) sont très proches des valeurs théoriques des ions libres  $R^{3+}$  ( $gJ\mu_B$ ). Leur évolution avec la température (figure 4.11) conduit à des températures de Curie de, respectivement, 125(2) K et 310(2) K (extrapolée) pour les composés  $HoTiGeC_x$  et  $TbTiGeC_x$ , en bon accord avec les mesures macroscopiques. En ce qui concerne le composé  $DyTiGeC_x$ , le bruit de fond trop important, dû à la forte absorption des neutrons par le dysprosium, ne nous a pas permis de déterminer la température de Curie de manière précise.

#### 4.3.3.2. $ErTiGeC_x$

Le thermogramme neutronique (figure 4.12) met en évidence trois domaines : au-dessus de 63(2) K (domaine paramagnétique du composé), entre 63(2) K et 39(2) K, et enfin en dessous de 39(2) K.

A partir de  $T_C = 63(2)$  K, les diffractogrammes sont caractérisés par des contributions additionnelles aux intensités de certaines raies nucléaires, ainsi que par la présence de trois nouvelles réflexions. Comme précédemment, ces trois réflexions s'indexent parfaitement sur la base de la maille élémentaire quadratique centrée et correspondent à des réflexions nucléaires d'intensités quasiment nulles. Les affinements (tableau 4.4) montrent que le composé  $ErTiGeC_x$  admet, dans le domaine de température 39 – 63 K, une structure ferromagnétique colinéaire avec, cette fois, les moments alignés dans le plan (001) (figure 4.13).

A partir de  $T_1 = 39(2)$  K, l'apparition de la réflexion (001), interdite par le mode de réseau  $I$ , traduit l'apparition au sein de l'arrangement magnétique de composantes antiferromagnétiques, liées à un 'canting' des moments dans le plan (001). La structure peut donc se décrire comme un empilement, suivant l'axe  $c$ , de plans d'erbium portant des moments  $(M_x, \pm M_y, 0)$ . Les meilleurs affinements (tableau 4.4) conduisent à la séquence  $(M_x, M_y, 0) - (M_x, M_y, 0) - (M_x, -M_y, 0) - (M_x, -M_y, 0)$  selon  $c$ . Les interactions antiferromagnétiques sont donc localisées entre les atomes d'erbium situés de part et d'autre des blocs ' $CeMg_2Si_2$ ' de la structure-type  $CeScSi$  (figure 4.13).

Figure 4.13 : Structures magnétiques des composés  $\text{ErTiGeC}_x$  et  $\text{TmTiGeC}_x$ .

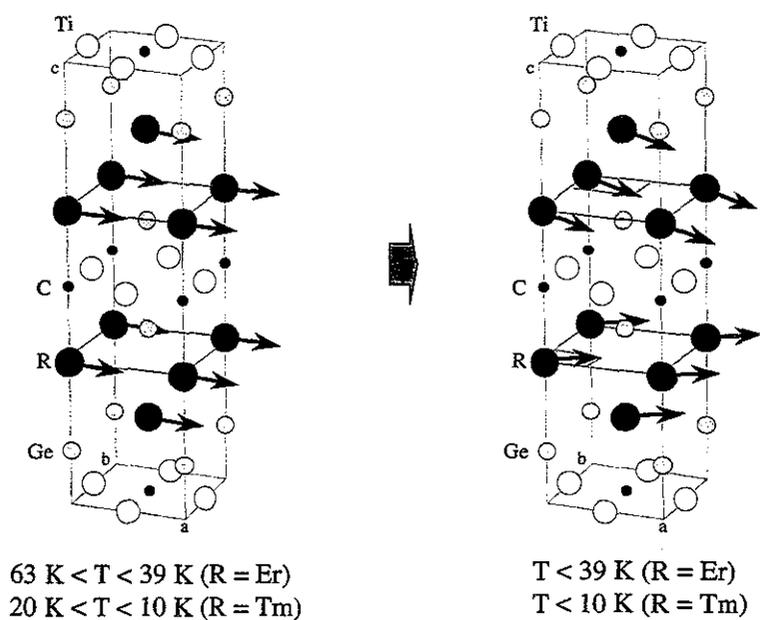
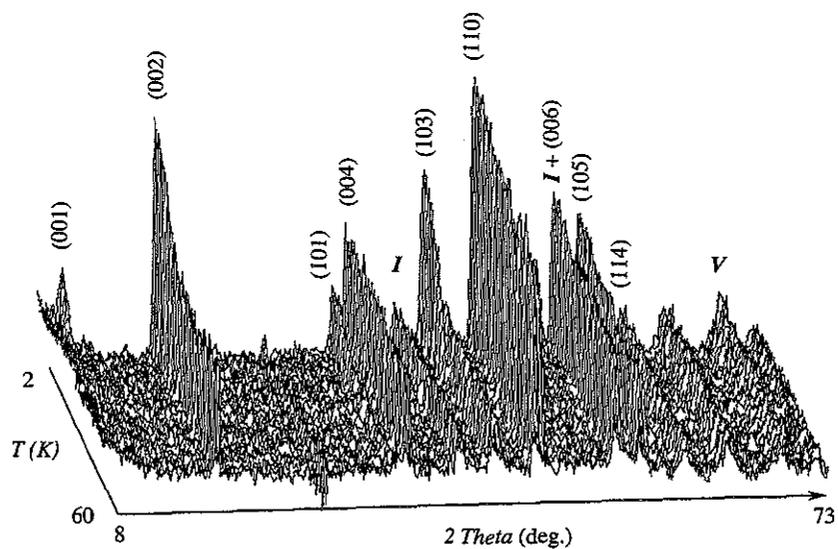


Figure 4.14 : Thermogramme neutronique partiel du composé  $\text{TmTiGeC}_x$  entre 60 et 2 K ( $\lambda = 2,524 \text{ \AA}$ ).



A 2 K, la valeur affinée du moment magnétique porté par l'erbium est de  $9,1(3) \mu_B$ , en excellent accord avec la valeur théorique attendue pour l'ion  $\text{Er}^{3+}$  ( $gJ\mu_B = 9 \mu_B$ ), et l'angle de 'canting'  $\varphi$  s'affine à  $22,3(6)^\circ$  ( $R_m = 8,07 \%$ , tableau 4.4). La variation thermique du moment permet de fixer la température de Curie à  $62(2)$  K (figure 4.11), en bon accord avec les mesures de susceptibilité.

#### 4.3.3.3. $\text{TmTiGeC}_x$

Comme pour le composé à l'erbium, le thermogramme neutronique (figure 4.14) met en évidence trois domaines : au-dessus de  $20(2)$  K (domaine paramagnétique du composé), entre  $20(2)$  K et  $10(2)$  K, et en dessous de  $10(2)$  K.

La première transition à  $T_C = 20(2)$  K présente les mêmes caractéristiques de mise en ordre ferromagnétique que dans les composés précédents. La structure magnétique du composé  $\text{TmTiGeC}_x$ , entre 20 et 10 K, est représentée figure 4.13.

A  $T_t = 10(2)$  K, l'apparition de la réflexion (001) s'explique, comme dans  $\text{ErTiGeC}_x$ , par un 'canting' des moments dans le plan (001), les meilleurs affinements conduisant à la même séquence de couplage  $(M_x, M_y, 0) - (M_x, M_y, 0) - (M_x, -M_y, 0) - (M_x, -M_y, 0)$  suivant l'axe  $c$  (figure 4.13). A 2 K, l'angle de 'canting'  $\varphi$  s'affine à  $22,0(9)^\circ$  ( $R_m = 7,11 \%$ , tableau 4.4) et la valeur du moment porté par le thulium à cette température ( $\mu_{\text{Tm}} = 5,6(5) \mu_B$ ) est encore assez inférieure à celle attendue pour l'ion libre  $\text{Tm}^{3+}$  ( $gJ\mu_B = 7 \mu_B$ ). Cet écart peut s'expliquer par la présence d'impuretés en quantités non négligeables dans cet échantillon, et notamment de carbure  $\text{Tm}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$ . Comme on peut le constater sur le thermogramme (figure 4.14), des réflexions provenant des impuretés se superposent à des réflexions du composé pseudo-ternaire  $\text{TmTiGeC}_x$ . Certains pics se retrouvent confondus, et l'affinement des intensités est donc moins précis.

#### 4.3.3.4. Bilan sur l'étude par diffraction des neutrons

La diffraction des neutrons a permis de montrer que :

- les composés  $\text{ErTiGeC}_x$  et  $\text{TmTiGeC}_x$  sont caractérisés par l'arrangement ferromagnétique du sous-réseau d'erbium ou de thulium juste en dessous de la température de Curie, les moments étant orientés dans le plan (001). Puis, à  $T_t < T_C$ , il y a apparition d'un 'canting' de la phase ferromagnétique résultant de l'apparition d'interactions antiferromagnétiques à travers les blocs ' $\text{CeMg}_2\text{Si}_2$ '. Ce phénomène n'avait pas été détecté lors des mesures de susceptibilité.

- les trois autres composés  $\text{RTiGeC}_x$  ( $R = \text{Tb} - \text{Ho}$ ) présentent de simples arrangements ferromagnétiques colinéaires pour  $T < T_C$ , les moments étant orientés le long de l'axe  $c$ , en accord avec les mesures de susceptibilité. Ce résultat n'est pas totalement satisfaisant puisqu'il n'explique pas les processus complexes de première aimantation observés à 4,5 K pour ces trois composés. Le 'canting' des composés  $\text{ErTiGeC}_x$  et  $\text{TmTiGeC}_x$  n'ayant pas été détecté lors des mesures de susceptibilité, il est fort probable que les composés  $\text{RTiGeC}_x$  ( $R = \text{Tb} - \text{Ho}$ ) soient également le siège de transitions magnétiques de même type.

Afin de préciser les comportements magnétiques des composés  $\text{RTiGeC}_x$  à basse température, nous avons entrepris une étude systématique par mesures de susceptibilité sous champ alternatif (*cf. Annexe A*). Cette technique est, en effet, très souvent utilisée pour déterminer avec précision les températures de transitions magnétiques, parfois mal (ou non) détectées lors de mesures en champ continu. Une analyse fine des parties réelle et imaginaire de la susceptibilité permet, dans la plupart des cas, d'identifier la nature de la transition observée.

#### 4.3.4. Mesures de susceptibilité en champ alternatif ( $\chi_{AC}$ )

Les mesures ont été effectuées, pour tous les composés  $\text{RTiGeC}_x$  ( $R = \text{Tb} - \text{Tm}$ ), entre 4 et 300 K, avec un champ alternatif  $H_{AC} = 5$  Oe et des fréquences  $\nu = 100, 1000$  et  $10000$  Hz. Aucun champ continu n'a été superposé au champ alternatif. La dépendance des parties réelle ( $\chi'$ ) et imaginaire ( $\chi''$ ) de la susceptibilité en fonction de la fréquence du champ appliqué n'étant pas significative, seuls les résultats obtenus à une fréquence de 100 Hz sont tracés figures 4.15 à 4.19.

##### 4.3.4.1. $\text{ErTiGeC}_{-0.1}$ et $\text{TmTiGeC}_{-0.1}$

Ces deux composés sont les seuls à présenter, en dessous de leurs températures de Curie, des transitions magnétiques détectées par diffraction des neutrons. L'analyse de leur susceptibilité en champ alternatif a donc été effectuée en priorité.

La courbe  $\chi'(T)$  de  $\text{ErTiGeC}_x$  est caractérisée par trois anomalies, correspondant à trois transitions magnétiques (figure 4.15) : un pic intense à  $T_C = 60(1)$  K, suivi d'un épaulement à  $T_1 = 39(1)$  K et d'un second maximum à  $T_2 = 15(2)$  K. Les mêmes anomalies

Figure 4.15 : Variation thermique de la partie réelle  $\chi'$  et de la partie imaginaire  $\chi''$  de la susceptibilité magnétique de  $\text{ErTiGeC}_x$ .

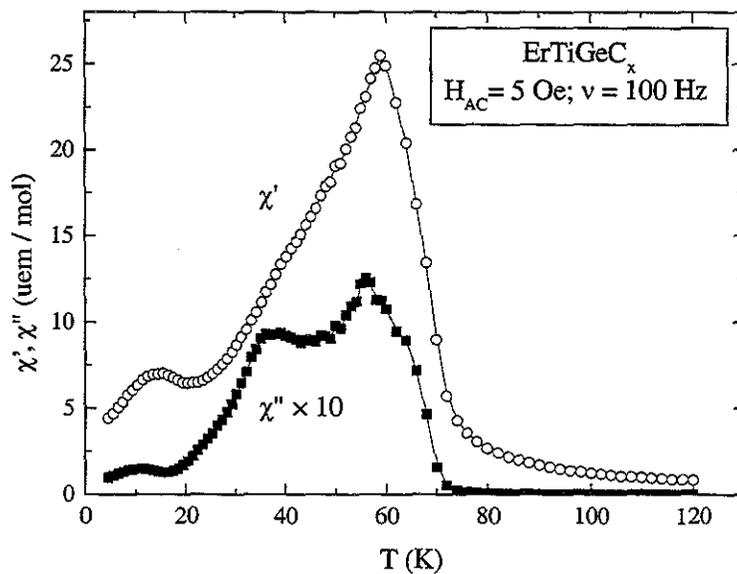
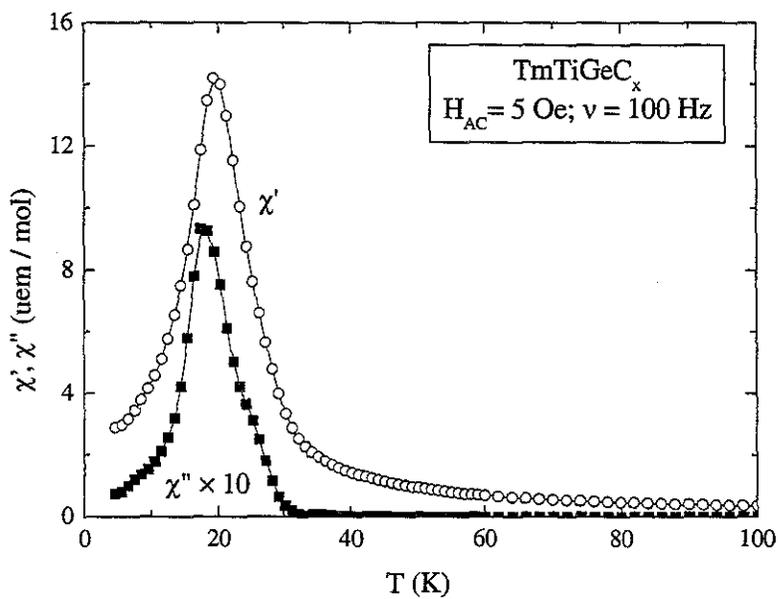


Figure 4.16 : Variation thermique de la partie réelle  $\chi'$  et de la partie imaginaire  $\chi''$  de la susceptibilité magnétique de  $\text{TmTiGeC}_x$ .



sont observées sur la courbe  $\chi''(T)$ , la transition à  $T_1$  se traduisant par un maximum de la partie imaginaire de la susceptibilité.

La première transition, en accord avec les mesures d'aimantation et de diffraction des neutrons, correspond à la mise en ordre ferromagnétique du composé. Il est intéressant de noter que la composante en phase  $\chi'$  de la susceptibilité décroît assez rapidement en dessous de  $T_C$ . Cette diminution est sans doute causée par un ancrage des parois de domaines à bas champ, sous l'influence de l'anisotropie magnétocristalline qui devient de plus en plus importante lorsque la température diminue, le champ appliqué étant très faible (5 Oe) [7].

La deuxième transition à 39(1) K n'a pas été observée lors des mesures effectuées en champ continu. Ses caractéristiques (un épaulement sur  $\chi'$  accompagné par un pic sur  $\chi''$ ) sont assez similaires à ce qui est généralement observé lors de l'apparition d'une phase réentrante de verre de spin [8, 9]. Cette transition s'explique en fait par le 'canting' des moments magnétiques du sous-réseau d'erbium, observé par diffraction des neutrons. L'apparition d'un 'canting' sur une phase ferromagnétique donne, en effet, naissance à une anisotropie de type Dzyaloshinsky – Moriya reliée à l'angle entre les moments de spin, et que l'on rencontre également dans les verres de spin [10, 11]. Cette anisotropie est un obstacle supplémentaire au mouvement des parois de domaines, ce qui se traduit sur les courbes de susceptibilité par une chute brutale de  $\chi'(T)$  et un maximum de  $\chi''(T)$  [12]. Ici, la chute de la composante en phase de la susceptibilité est grandement atténuée par la décroissance déjà entamée à partir de la mise en ordre à  $T_C$ .

Enfin, la troisième transition présente les mêmes caractéristiques que la première:  $\chi'(T)$  et  $\chi''(T)$  passent toutes les deux par un maximum. Cette transition, déjà observée lors des mesures en champ continu, est attribuée à la mise en ordre magnétique de l'impureté  $\text{Er}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$ .

En ce qui concerne les courbes obtenues avec  $\text{TmTiGeC}_x$ , trois anomalies sont également observées (figure 4.16): un pic intense, présent à la fois sur  $\chi'(T)$  et sur  $\chi''(T)$ , à  $T_C = 20(1)$  K, précédé vers 25(1) K par un épaulement sur  $\chi''(T)$ , et un faible changement de pente de  $\chi''(T)$  à  $T_T = 9(2)$  K. Comme pour le composé à l'erbium, le pic à 20(1) K correspond à la mise en ordre ferromagnétique du matériau, tandis que les résultats de diffraction des neutrons permettent d'expliquer la seconde transition par le 'canting' des moments magnétiques du sous – réseau de thulium. Cette transition est toutefois peu marquée. L'épaulement sur  $\chi''(T)$ , à 25(1) K, provient de la mise en ordre de l'impureté  $\text{Tm}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$ .

Figure 4.17 : Variation thermique de la partie réelle  $\chi'$  et de la partie imaginaire  $\chi''$  de la susceptibilité magnétique de  $\text{TbTiGeC}_x$ .

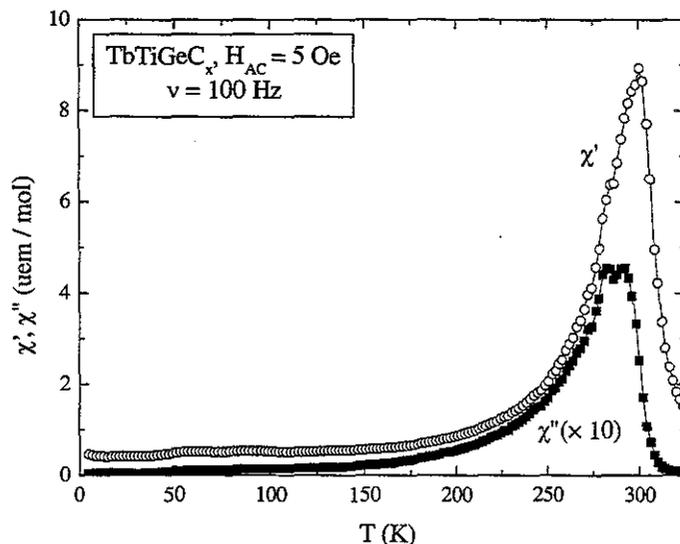


Figure 4.18 : Variation thermique de la partie réelle  $\chi'$  et de la partie imaginaire  $\chi''$  de la susceptibilité magnétique de  $\text{DyTiGeC}_x$ .

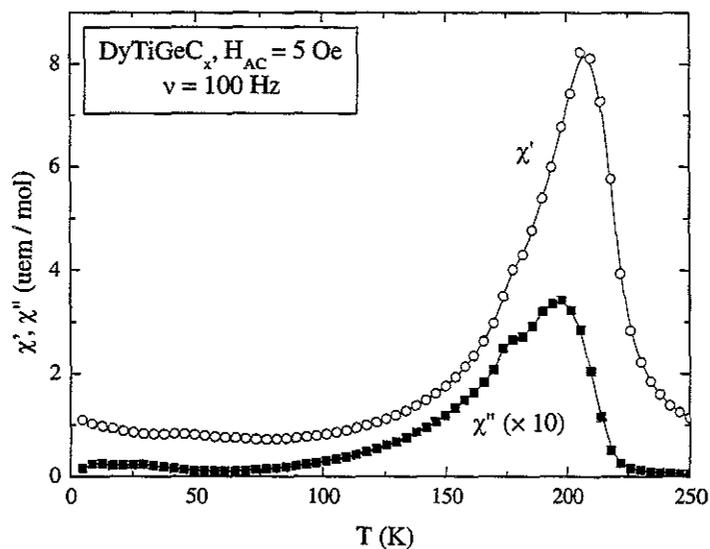
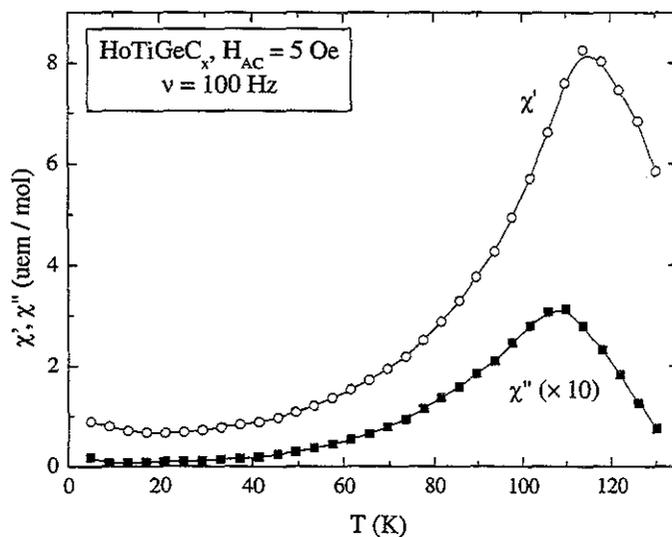


Figure 4.19 : Variation thermique de la partie réelle  $\chi'$  et de la partie imaginaire  $\chi''$  de la susceptibilité magnétique de  $\text{HoTiGeC}_x$ .



#### 4.3.4.2. TbTiGeC<sub>x</sub>, DyTiGeC<sub>x</sub> et HoTiGeC<sub>x</sub>

Les courbes pour les composés au terbium et au dysprosium (figure 4.17 et 4.18) ont des allures assez similaires à celles observées pour l'échantillon ErTiGeC<sub>x</sub>. Elles sont caractérisées par la présence de deux transitions magnétiques. La courbe obtenue pour le composé HoTiGeC<sub>x</sub> (figure 4.19) ne présente, quant à elle, qu'un seul maximum.

Le pic intense à 302(2) K dans l'échantillon au terbium, à 207(2) K dans celui au dysprosium, et à 115(2) K dans l'échantillon à l'holmium est présent à la fois sur la partie réelle et la partie imaginaire de la susceptibilité. Il traduit, comme pour ErTiGeC<sub>x</sub> et TmTiGeC<sub>x</sub>, la mise en ordre ferromagnétique des composés, en accord avec la diffraction des neutrons et les mesures magnétiques en champ continu. La décroissance rapide de la composante en phase  $\chi'$  de la susceptibilité en dessous de  $T_C$  est, encore une fois, caractéristique de composés dans lesquels l'anisotropie magnétocristalline est non négligeable.

Ensuite, un faible épaulement sur  $\chi'(T)$ , associé à un net maximum de  $\chi''(T)$ , est présent, respectivement, à  $T_1 = 284(2)$  K et  $178(2)$  K pour TbTiGeC<sub>x</sub> et DyTiGeC<sub>x</sub>. Nous pouvons supposer que cette anomalie traduit, comme pour ErTiGeC<sub>x</sub> et TmTiGeC<sub>x</sub>, un 'canting' de la phase ferromagnétique, avec apparition d'interactions antiferromagnétiques. Cette transition, marquée pour le composé TbTiGeC<sub>x</sub>, l'est moins pour DyTiGeC<sub>x</sub> et n'existe pas dans l'échantillon à l'holmium.

L'apparition d'un 'canting' de la phase ferromagnétique permettrait d'expliquer le 'saut' d'aimantation de DyTiGeC<sub>x</sub> observé à 100K pour un champ de 50 kOe ainsi que la forme en S des courbes de première aimantation des deux composés TbTiGeC<sub>x</sub> et DyTiGeC<sub>x</sub> à 4,5 K (*cf. section 4.3.2.*). Un tel 'canting' n'a pas été observé sur les diffractogrammes neutroniques. Trois hypothèses peuvent expliquer ce phénomène : (i) l'angle de 'canting' est trop faible pour être détecté, (ii) seule une petite partie des domaines magnétiques adopte une structure 'cantée' (formation de clusters) ou (iii) le 'canting' est désordonné, sans aucune périodicité (cas d'un verre de spin réentrant [10]). Cette dernière hypothèse paraît peu probable puisque aucune dépendance de la température de transition avec la fréquence du champ appliqué (caractéristique propre à un verre de spin [9]) n'a été observée pour ces composés.

#### 4.3.5. Bilan sur l'étude magnétique

L'ensemble des résultats issus de trois techniques complémentaires montre que les composés  $\text{RTiGeC}_x$  ( $R = \text{Tb} - \text{Tm}$ ) ont des comportements magnétiques originaux à basse température. Ces résultats doivent être analysés en tenant compte de la nature polycristalline des échantillons d'une part, et de leur homogénéité limitée d'autre part. Comme nous l'avons montré, les composés  $\text{RTiGeC}_x$  sont métastables et les échantillons n'ont donc pas été recuits. De plus, la répartition aléatoire du carbone sur les sites 2(b)  $(0, 0, \frac{1}{2})$ , modifie localement l'environnement des atomes R, et donc les couplages magnétiques et l'anisotropie. Ainsi, les ions  $\text{R}^{3+}$  ne sont pas tous équivalents dans ces matériaux.

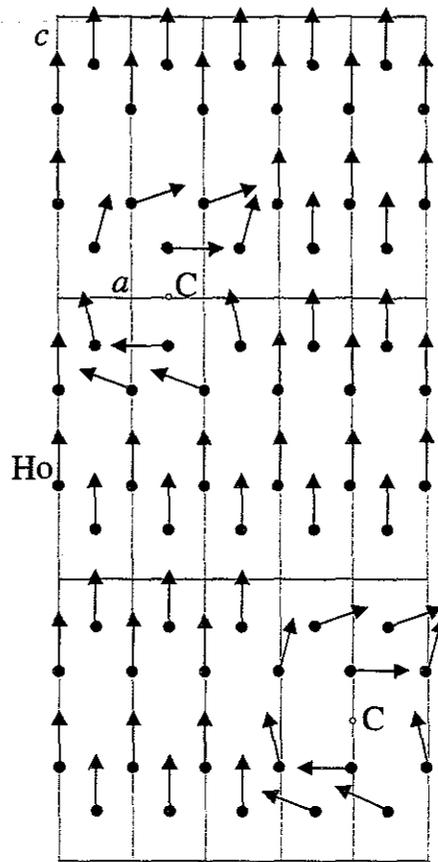
Pour les composés  $\text{ErTiGeC}_x$  et  $\text{TmTiGeC}_x$ , la diffraction des neutrons et les mesures de susceptibilité alternative ont montré que leurs structures sont ferromagnétiques en dessous de la température de Curie, avec les moments orientés dans les plans (001), puis 'cantées' à plus basse température. Ce 'canting' révèle la présence d'interactions antiferromagnétiques qui se superposent aux interactions ferromagnétiques dominantes. *Notons que, pour ces composés, les courbes de première aimantation ont une forme 'classique' qui ne reflètent pas la présence d'un tel 'canting'. Ceci est dû à l'anisotropie planaire qui induit une mobilité des parois de domaine importante (faibles angles de rotation des moments).*

Le composé  $\text{TbTiGeC}_x$  est, lui aussi, très probablement caractérisé à 2 K par un arrangement ferromagnétique 'canté', le 'canting' se faisant, cette fois, par rapport à l'axe  $c$ . Celui-ci est mis en évidence par la forme en S de la courbe de première aimantation et par la mesure de susceptibilité alternative. La diffraction des neutrons n'a en effet révélé qu'un arrangement ferromagnétique colinéaire, avec les moments orientés selon  $c$ , sur tout le domaine ordonné. Le moment magnétique affiné à 2 K à partir des diffractogrammes neutroniques étant très proche de la valeur théorique de l'ion libre  $\text{Tb}^{3+}$ , ce 'canting' est de toute évidence très faible, probablement à cause de la forte anisotropie uniaxiale du terbium.

Les résultats obtenus au cours de cette étude pour les deux derniers composés  $\text{HoTiGeC}_x$  et  $\text{DyTiGeC}_x$  restent assez difficiles à interpréter.

Ainsi, en ce qui concerne  $\text{HoTiGeC}_x$ , la diffraction des neutrons et les mesures de susceptibilité (en champs continu et alternatif) ne permettent d'identifier qu'un simple comportement ferromagnétique du composé, les moments étant orientés parallèlement à l'axe  $c$ . Cependant, la mesure d'aimantation effectuée à 4,5 K révèle un comportement magnétique certainement plus complexe. Etant donné la sous-stœchiométrie en carbone, on peut penser que, certains moments magnétiques (ceux situés de part et d'autre des polyèdres ' $\text{Ge}_8\text{Ti}_4$ ' centrés par un atome de carbone) ne sont en fait pas alignés le long de l'axe  $c$  mais dans le

Figure 4.20 : Projection suivant [010] d'un modèle d'arrangement des moments magnétiques de  $\text{HoTiGeC}_x$  à 2 K tenant compte de l'importante sous-stœchiométrie en carbone. Seuls les atomes d'holmium et de carbone sont représentés.



plan ( $a$ ,  $b$ ), et sont couplés antiferromagnétiquement (figure 4.20). Il y aurait, dans ce composé, d'une part, un effet d'échange entre un état ferromagnétique et un état antiferromagnétique [13] et, d'autre part, un effet de compétition entre une anisotropie axiale et une anisotropie planaire. Ces deux effets sont particulièrement marqués à basse température, et se traduisent par la forme très particulière de la courbe  $M = f(H)$  à 4,5 K.

Enfin, le comportement de  $\text{DyTiGeC}_x$  est intermédiaire entre celui des composés au terbium et à l'holmium. A basse température, deux phases magnétiques doivent être considérées. La première est de type ' $\text{HoTiGeC}_x$ ' et constitue une matrice 'ferromagnétique' (imparfaite) au sein de laquelle se forment des 'clusters' de la seconde, de type ' $\text{TbTiGeC}_x$ ', où les moments sont faiblement 'cantés' ou 'cantés' aléatoirement.

## 4.4. Discussion

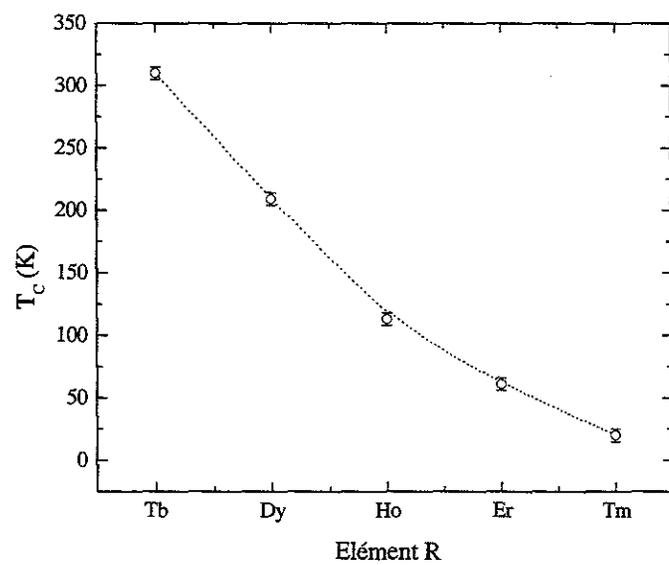
### 4.4.1. Stabilité et cristallographie

Ce travail a abouti à la découverte de sept nouveaux carbures pseudo-ternaires  $\text{RTiGeC}_x$  pour  $R = \text{Gd} - \text{Tm}$  et  $Y$ . Nous avons confirmé que l'insertion de carbone dans les germaniures de titane  $\text{RTiGe}$  ( $R = \text{Gd} - \text{Tm}, Y$ ) entraîne une transition structurale du type  $\text{CeFeSi}$  vers le type  $\text{CeScSi}$ , en accord avec les calculs de structure électronique.

Les deux structures-types peuvent se décrire par une succession de plans carrés (001) d'atomes  $R$ ,  $T$  et  $X$  empilés le long de la direction  $c$  suivant la séquence  $R - R - X - T_2 - X - R - R$  (cf. Chapitre I). Rappelons que la structure-type  $\text{CeFeSi}$  consiste en une intercroissance de blocs ' $\text{BaAl}_4$ ' et ' $W$ ' alors que la structure-type  $\text{CeScSi}$  correspond à une intercroissance de blocs ' $\text{CeMg}_2\text{Si}_2$ ' et ' $W$ '. Ainsi, les deux types structuraux diffèrent essentiellement par la coordination du métal de transition  $T$  qui est tétraédrique en  $\text{CeFeSi}$  et rectangulaire en  $\text{CeScSi}$ . Dans les composés  $\text{RTiGeC}_x$ , les atomes de carbone se placent au centre des prismes à base carrée et à faces centrées ' $\text{Ge}_8\text{Ti}_4$ ' définis par l'arrangement de type  $\text{CeScSi}$ . Cette position particulière leur permet d'établir des liaisons à caractère covalent avec les quatre atomes de titane, mais aussi des liaisons avec les deux atomes  $R$  situés de part et d'autre des blocs ' $\text{CeMg}_2\text{Si}_2$ ' et qui viennent caper le polyèdre ' $\text{Ge}_8\text{Ti}_4$ ', stabilisant ainsi la structure-type  $\text{CeScSi}$ .

Il ressort de cette étude qu'une quantité remarquablement faible de carbone est suffisante pour entraîner cette transition structurale : dans les composés que nous avons obtenus, entre un dixième et un quart seulement des polyèdres ' $\text{Ge}_8\text{Ti}_4$ ' est occupé par un

Figure 4.21: Températures de Curie des composés  $\text{RTiGeC}_x$  ( $R = \text{Tb} - \text{Er}$ ) en fonction de l'élément R.



atome de carbone. Cette sous-stœchiométrie entraîne de toute évidence des fluctuations de la concentration en carbone au sein des échantillons. Celles-ci peuvent être relativement importantes, d'autant que les produits n'ont pas pu être recuits. Les composés  $\text{RTiGeC}_x$  ( $0,05 \leq x \leq 0,12$  environ) se décomposent en effet facilement : à haute température ( $> 1073$  K), le carbone quitte lentement sa position dans la maille quadratique centrée, et on retrouve peu à peu les composés ternaires  $\text{RTiGe}$  isotypes de  $\text{CeFeSi}$ . La stabilité importante des carbures ternaires du type  $\text{R}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$  ou  $\text{Ti}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$ , qui consomment progressivement tout le carbone, semble être à l'origine de ce phénomène.

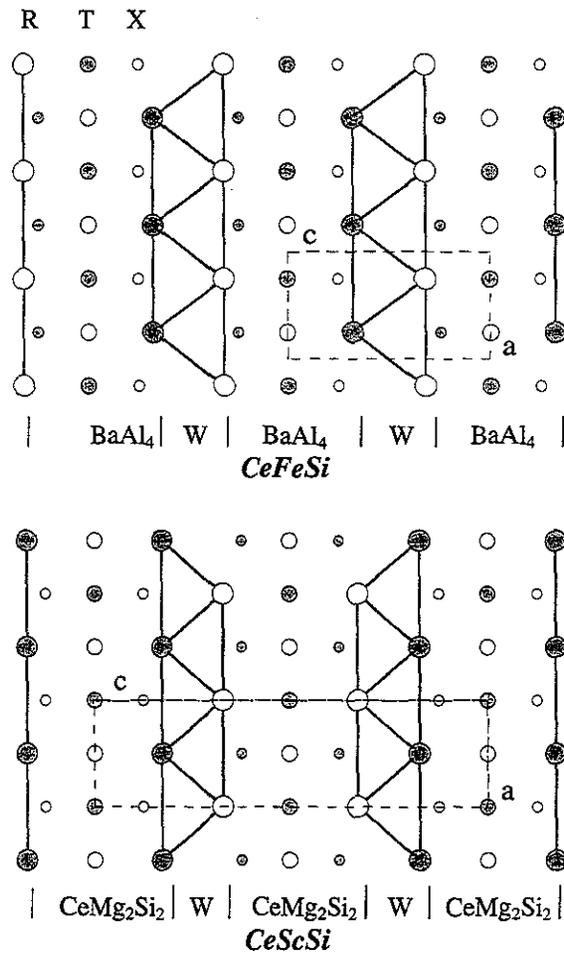
Enfin, en ce qui concerne le domaine de stabilité de la série des  $\text{RTiGeC}_x$ , seuls les composés à éléments R lourds (Gd – Tm, Y) ont pu être obtenus. Des considérations stériques permettent d'expliquer ce phénomène. En effet, l'insertion du carbone au centre de certains carrés 'Ti<sub>4</sub>' dans les composés  $\text{RTiGe}$  nécessite de déformer les plans (001) de titane, et d'augmenter les distances Ti – Ti. Or, les composés  $\text{RTiGe}$  à gros éléments R sont déjà caractérisés par de grandes distances Ti – Ti (*cf. Chapitre 3*). Par conséquent, pour R = La – Nd, Sm, l'insertion du carbone entraîne très probablement une augmentation trop importante des distances interatomiques qui empêche la formation de liaisons covalentes Ti – Ti et déstabilise la structure.

#### 4.4.2. Propriétés magnétiques

Les composés  $\text{RTiGeC}_x$  (R = Gd – Tm ;  $0,05 \leq x \leq 0,12$ ) sont caractérisés par des températures élevées de mise en ordre ferromagnétique du sous-réseau de lanthanoïde. Nous avons représenté, sur la figure 4.21, les températures de Curie observées en fonction de l'élément R. Elles diminuent régulièrement du terbium au thulium. Nous pouvons penser qu'elles suivent la loi de de Gennes [14], même si l'absence de données magnétiques précises concernant le composé au gadolinium nous empêche de tracer la courbe théorique normalisée à R = Gd. L'interaction dominante responsable de la mise en ordre magnétique des sous-réseaux de lanthanoïde dans cette série de composés est donc de type R.K.K.Y..

Par ailleurs, les températures de Curie des composés  $\text{RTiGeC}_x$  sont supérieures aux températures de Néel des composés  $\text{RTiGe}$  isotypes de  $\text{CeFeSi}$  correspondants (*cf. Chapitre 3*). Des distances légèrement plus courtes entre les atomes R situés de part et d'autre des tranches X – T<sub>2</sub> – X (ou X – [T<sub>2</sub>, C] – X) peuvent expliquer ces températures de mise en ordre plus élevées. Par exemple, l'affinement du diffractogramme neutronique de  $\text{TbTiGeC}_x$  à 300 K (tableau 4.4) fournit une coordonnée pour le terbium  $z_{\text{Tb}} = 0,331(2)$ , ce qui correspond

Figure 4.22 : Projections suivant [010] des deux structures-types CeFeSi et CeScSi (en gris :  $y = \frac{1}{2}$ , sinon  $y = 0$ ).



à une distance Tb – Tb selon la direction [001] de 5,16 Å environ. Par contre, dans le composé TbTiGe isotype de CeFeSi (cf. *Chapitre 3*), la distance Tb – Tb entre les atomes séparés par une tranche Ge – Ti<sub>2</sub> – Ge est d'environ 6,05 Å à l'ambiante. Lorsque l'on passe du type structural CeFeSi au type CeScSi, l'apparition du mode de réseau *I* (figure 4.22) entraîne donc le rapprochement des blocs 'W', comme nous l'avons déjà signalé dans le *Chapitre 1*.

Les comportements magnétiques des composés RTiGeC<sub>x</sub> à basse température sont complexes. Ainsi, les composés pour R = Tb, Dy, Er et Tm présentent une seconde transition magnétique en dessous de la température de Curie. Celle-ci est attribuée à l'émergence d'un 'canting' de la phase ferromagnétique, qui révèle la présence d'interactions antiferromagnétiques frustrées dans ces matériaux. Le composé à l'holmium ne présente, lui, aucune transition supplémentaire à T < T<sub>C</sub>, mais sa courbe de première aimantation à 4,5 K révèle également l'existence d'interactions frustrées.

Comme nous l'avons montré précédemment (cf. *Chapitre 3*), dans les composés RTiGe (R = Pr, Nd, Tb – Er) isotopes de CeFeSi, l'échange R – R au sein des blocs 'W' est ferromagnétique. Dans le composé GdTiGe isotype de CeScSi (cf. *Chapitre 3*), l'échange R – R est également ferromagnétique au sein de ces mêmes blocs 'W', ainsi qu'à travers les blocs 'CeMg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>'. Si l'on utilise cette approche en terme de blocs élémentaires pour décrire les arrangements magnétiques des composés ErTiGeC<sub>x</sub> et TmTiGeC<sub>x</sub> isotopes de CeScSi, on constate que les couplages R – R au sein des blocs 'W' sont également ferromagnétiques. En revanche, à basse température, des interactions antiferromagnétiques se superposent aux interactions ferromagnétiques, à travers les blocs 'CeMg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>'. Ces constatations nous indiquent que les couplages au sein des blocs 'W' sont ferromagnétiques dans tous les composés RTiGeC<sub>x</sub>. Par contre, les couplages à travers les blocs 'CeMg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>' sont fortement dépendants de la présence ou non de carbone au centre des polyèdres 'Ge<sub>8</sub>Ti<sub>4</sub>'. Ainsi, les interactions R – R à travers les blocs 'CeMg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>' sont ferromagnétiques en absence de carbone, comme l'indique le ferromagnétisme de GdTiGe. Mais ces couplages R – R sont antiferromagnétiques lorsque les atomes R sont séparés par un polyèdre 'Ge<sub>8</sub>Ti<sub>4</sub>' centré par l'élément *p*. La présence du carbone modifie localement la structure électronique et, par conséquent, l'échange magnétique. Le désordre chimique impliqué par la sous-stœchiométrie en carbone entraîne donc des frustrations des interactions magnétiques.

Un autre point important concerne l'analyse des directions des moments magnétiques dans les composés RTiGeC<sub>x</sub>. Dans la structure-type CeScSi (groupe d'espace *I4/mmm*), les atomes de lanthanoïde sont sur les sites 4(e) (0 0 z<sub>R</sub>) de symétrie ponctuelle 4mm (groupe

ponctuel  $C_{4v}$ ). Comme dans la structure-type CeFeSi (*cf. Chapitre 3*), la direction de facile aimantation est essentiellement déterminée par le signe du paramètre de champ cristallin de second ordre  $B_2^0$ , donné par  $B_2^0 = \alpha_J \langle r^2 \rangle (1 - \sigma_2) A_2^0$  [15], où  $\alpha_J$  est le coefficient de Stevens du second ordre de l'ion  $R^{3+}$  [16],  $\sigma_2$  un coefficient d'écrantage et  $A_2^0$  un paramètre qui caractérise le potentiel électrostatique créé par l'environnement. Une direction de facile aimantation le long de [001] indique un signe négatif de  $B_2^0$ . Les affinements des diagrammes de diffraction des neutrons montrent que les moments sont alignés le long de  $c$  lorsque  $R = \text{Tb} - \text{Ho}$  ( $\alpha_J < 0$ ), et dans le plan  $(a, b)$  lorsque  $R = \text{Er}$  et  $\text{Tm}$  ( $\alpha_J > 0$ ).  $A_2^0$  doit donc être positif dans les composés RTiGeC<sub>x</sub> isotypes de CeScSi, comme dans les composés RTiX (X = Si ou Ge) isotypes de CeFeSi. Toutefois, nous avons vu que les structures magnétiques des composés RTiGeC<sub>x</sub> à basse température s'écartent légèrement de simples arrangements colinéaires. Comme nous l'avons signalé précédemment, la présence de carbone à proximité de certains ions  $R^{3+}$  modifie localement le potentiel électrostatique subi par l'ion  $R^{3+}$  et doit donc influencer l'anisotropie de l'élément de terre rare.

Dans le composé au terbium, l'anisotropie axiale est forte. Les interactions antiferromagnétiques induites par le carbone se traduisent donc par un 'canting' par rapport à l'axe  $c$ . Avec le dysprosium, et surtout l'holmium, l'anisotropie axiale est probablement plus faible, et les moments magnétiques, situés à proximité du carbone, s'éloignent plus facilement de l'axe  $c$  pour s'aligner suivant une direction imposée par la présence de l'élément  $p$ , et aussi pour se coupler entre eux de manière antiferromagnétique. Il en résulte une structure globalement ferromagnétique à anisotropie uniaxiale, mais où sont présents des 'défauts' antiferromagnétiques, où l'anisotropie est planaire. Enfin, les composés à l'erbium et au thulium sont caractérisés par des structures ferromagnétiques avec les moments dans le plan et l'apparition d'un 'canting' à basse température.

## 4.5. Conclusions et perspectives

L'insertion de carbone dans les composés RTiGe ( $R = \text{Gd} - \text{Tm}, \text{Y}$ ) entraîne une transition structurale du type CeFeSi vers le type CeScSi. Sept nouveaux carbures RTiGeC<sub>x</sub> ont ainsi été obtenus. Comme les calculs de structures électroniques l'avaient prédit (*cf. Chapitre 3*), le carbone se place au centre des polyèdres 'Ge<sub>8</sub>Ti<sub>4</sub>' définis par la structure-type CeScSi, et établit des liaisons avec les atomes de titane et, dans une moindre mesure, avec les

atomes R situés de part et d'autre, stabilisant ainsi la structure. L'étude cristallographique a montré que seule une petite partie des polyèdres 'Ge<sub>8</sub>Ti<sub>4</sub>' (entre un dixième et un quart) est centrée par du carbone ( $0,05(2) \leq x \leq 0,12(4)$ ). Cette sous-stœchiométrie entraîne des fluctuations de la concentration en carbone, et donc de la concentration électronique au sein des échantillons, qui sont responsables de comportements magnétiques complexes à basse température.

Les composés RTiGeC<sub>x</sub> (R = Tb – Tm) sont 'globalement' ferromagnétiques, avec des températures de Curie élevées (~ 310 K pour TbTiGeC<sub>x</sub>), mais la distribution aléatoire du carbone modifie localement les interactions magnétiques, qui tendent à devenir antiferromagnétiques lorsque la température diminue. Ainsi, ErTiGeC<sub>x</sub> et TmTiGeC<sub>x</sub> sont caractérisés par des structures ferromagnétiques 'cantées' à basse température. De toute évidence, les arrangements magnétiques des trois autres composés TbTiGeC<sub>x</sub>, DyTiGeC<sub>x</sub> et HoTiGeC<sub>x</sub> sont également le siège d'interactions antiferromagnétiques à basse température, mais qui n'ont pas pu être déterminées au cours de cette étude.

Ces composés s'avèrent donc passionnants, et leur étude mérite d'être approfondie. La compréhension plus fine des propriétés structurales et magnétiques de cette famille de composés nécessiterait notamment :

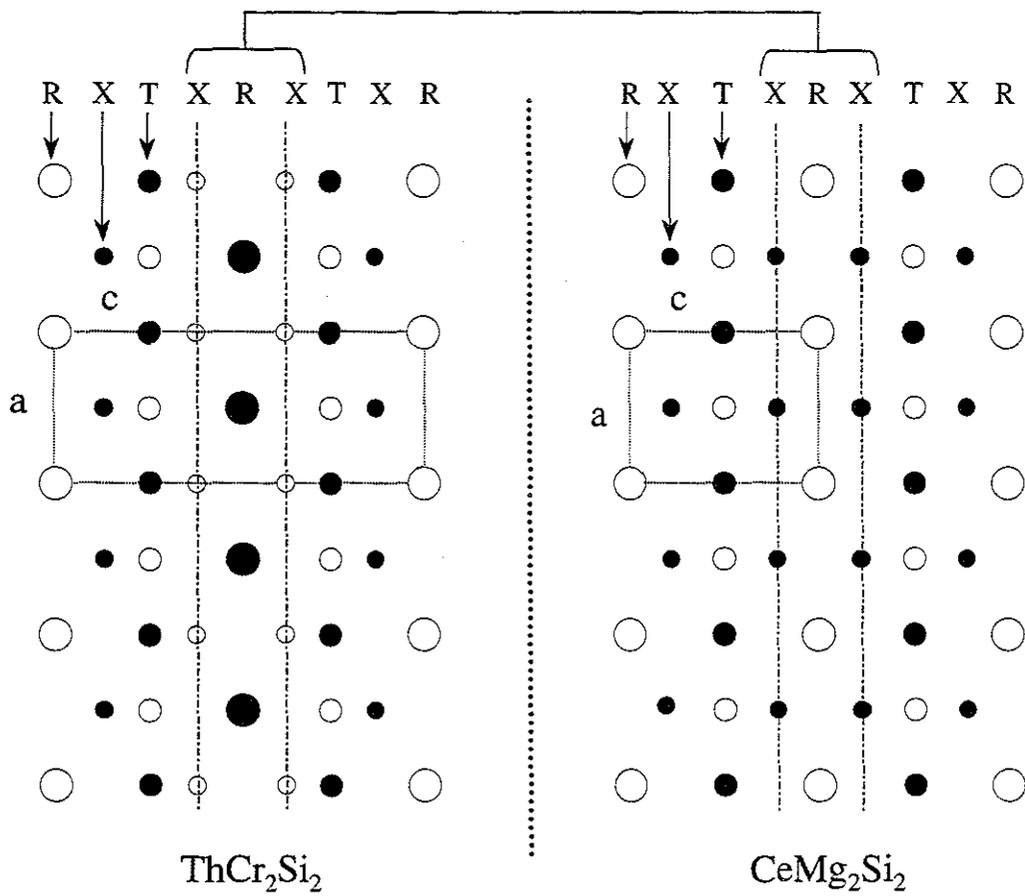
- un contrôle plus rigoureux de la stœchiométrie en carbone. Différentes techniques de synthèses pourront être mises en œuvre (réaction gaz – solide à partir des composés RTiGe, par ex.), et complétées par des dosages précis du carbone à l'aide d'une microsonde adaptée ;
- des expériences de diffraction des neutrons sur poudre avec des temps de comptages plus importants, et éventuellement sous champ magnétique ;
- l'obtention de monocristaux de qualité suffisante pour effectuer des déterminations structurales précises, et surtout des mesures d'aimantation selon différentes directions cristallographiques.

Ce travail devra être complété par des calculs théoriques de structures électroniques adaptés à des systèmes désordonnés (KKR-CPA), afin de comprendre l'influence de la stœchiométrie en carbone dans ces composés pseudo-quaternaires RTiGeC<sub>x</sub>.

## *Bibliographie*

1. I. Mayer, I. Shidlovsky, *Inorg. Chem.* 8 (1969) 1240.
2. A.N. Christensen, *Acta Chem. Scandinavica, Ser. A : Phys. and Inorg. Chem.* 32A(1) (1978) 89.
3. P.A. Joy, S.K Date, *J. Magn. Magn. Mater.* 218 (2000) 229.
4. J.A. Mydosh, *Spin Glasses : An Experimental Introduction*, Taylor & Francis, London, 1993.
5. G. Asti, F. Bolzoni, *J. Magn. Magn. Mater.* 20 (1980) 29.
6. G. Asti, *IEEE Trans. Mag.* 30 (1994) 991.
7. V.G. Sathe, A.V. Pimpale, S.B. Roy, *J. Magn. Magn. Mater.* 189 (1998) 346.
8. F. Canepa, M. Napoletano, *J. Alloys Comp.* 325 (2001) L4.
9. S. Süllow, G.J. Nieuwenhuys, A.A. Menovsky, J.A. Mydosh, S.A.M. Mentink, T.E. Mason, W.J.L. Buyers, *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997) 354.
10. I.A. Campbell, S. Senoussi, *Philos. Mag. B* 65 (1992) 1267.
11. S.N. Lyakhimets, *IEEE Trans. Mag.* 30 (1994) 840.
12. S. Mukherjee, R. Ranganathan, S.B. Roy, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 1084.
13. J. Baszynski, J. Kovac, A. Kowalczyk, *J. Magn. Magn. Mater.* 195 (1999) 93.
14. P.G. de Gennes, *J. Phys. Radium* 23 (1962) 510.
15. J.E. Greedan, C.N. Rao, *J. Solid State Chem.* 6 (1973) 387.
16. K.W.H. Stevens, *Proc. Phys. Soc. (London)* A65 (1952) 209.

Figure 5.1 : Projections suivant [010] des structures  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  et  $\text{CeMg}_2\text{Si}_2$  (en gris :  $y = \frac{1}{2}$ , sinon  $y = 0$ ).



## Chapitre 5

# Etude des composés $\text{RCr}_2\text{Si}_2\text{C}$ ( $\text{R} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm},$ $\text{Gd} - \text{Er}, \text{Y}$ )

### 5.1. Introduction

La stabilisation des composés pseudo-ternaires  $\text{RTiGeC}_x$  ( $\text{R} = \text{Gd} - \text{Tm}, \text{Y}$  ;  $0,05 \leq x \leq 0,12$ ) isotypes de  $\text{CeScSi}$  nous a tout naturellement conduits à tenter de synthétiser des siliciures et germaniures  $\text{RTXC}_x$  à base de vanadium ou de chrome. Si aucun de ces composés n'a pu être stabilisé, les nombreux essais menés avec le chrome nous ont permis d'obtenir une série de nouveaux composés, stables du lanthane à l'erbium et avec l'yttrium, et que les analyses à la microsonde et la diffraction des neutrons ont révélé être de stœchiométrie  $\text{RCr}_2\text{Si}_2\text{C}$ .

Ces nouveaux matériaux cristallisent dans une variante du type  $\text{CeMg}_2\text{Si}_2$ . Ce résultat était d'autant plus intéressant que plusieurs auteurs [1,2] avaient signalé l'existence d'une série de composés ternaires  $\text{RCr}_2\text{Si}_2$ , s'étendant du samarium à l'erbium et l'yttrium, isotypes cette fois de  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ .

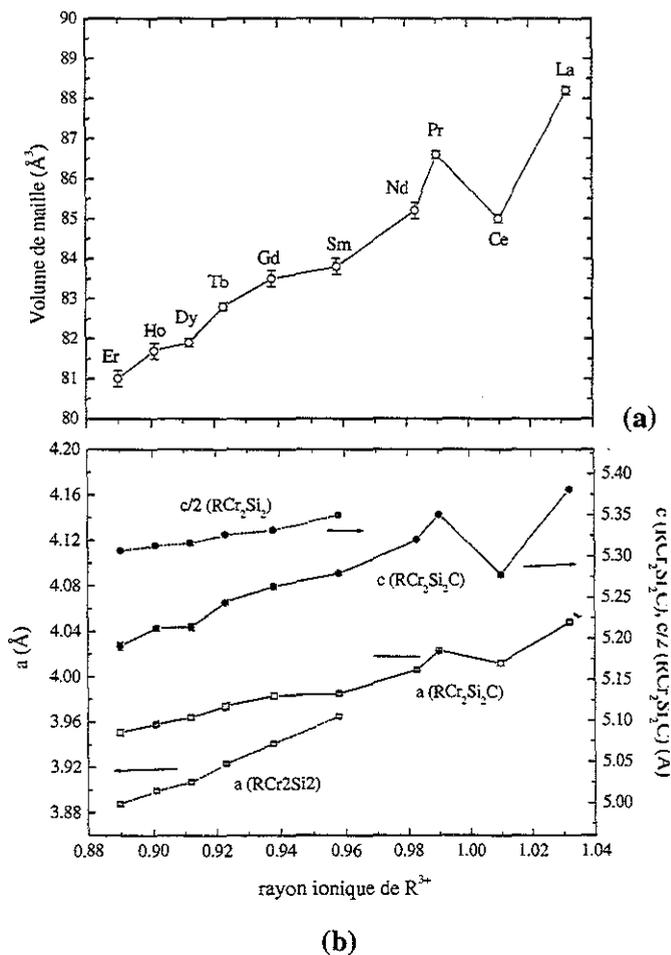
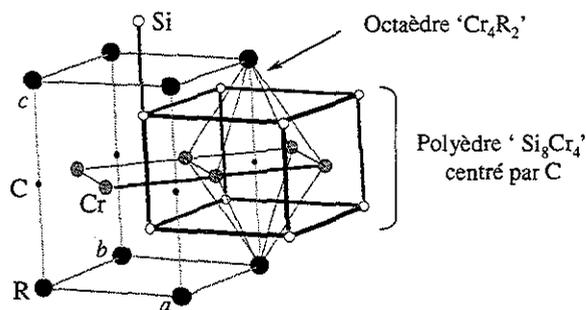
Comme nous l'avons signalé dans le *chapitre 1*, la structure  $\text{CeMg}_2\text{Si}_2$ , de symétrie quadratique (groupe d'espace  $P4/mmm$ ), dérive de la structure-type  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  (groupe d'espace  $I4/mmm$ ) par une simple translation  $[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0]$  d'une tranche  $\text{X} - \text{R} - \text{X}$  sur deux (figure 5.1). Ainsi, tout comme les types  $\text{CeFeSi}$  et  $\text{CeScSi}$ , les deux types structuraux

Tableau 5.1 : Paramètres de maille des composés  $RCr_2Si_2C$  ( $R = La - Nd, Sm, Gd - Er, Y$ ) et des composés  $RCr_2Si_2$  ( $R = Sm, Gd-Er, Y$ ) isotypes de  $ThCr_2Si_2$  [1, 2].

Composé	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$c/a$			
$LaCr_2Si_2C$	4,048(1)	5,381(1)	88,2(1)	1,3293			
$CeCr_2Si_2C$	4,012(2)	5,278(3)	85,0(1)	1,3156			
$PrCr_2Si_2C$	4,0228(6)	5,351(2)	86,6(1)	1,3302	<i>Composés <math>RCr_2Si_2</math> [2, 3]</i>		
$NdCr_2Si_2C$	4,006(1)	5,320(1)	85,2(2)	1,3280	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$c/a$
$SmCr_2Si_2C$	3,985(1)	5,279(2)	83,8(2)	1,3251	3,965(1)	10,700(4)	2,699
$GdCr_2Si_2C$	3,983(3)	5,263(3)	83,5(2)	1,3210	3,941(1)	10,663(3)	2,706
$TbCr_2Si_2C$	3,974(3)	5,244(3)	82,8(1)	1,3196	3,923(1)	10,651(2)	2,715
$DyCr_2Si_2C$	3,964(2)	5,214(4)	81,9(2)	1,3153	3,907(1)	10,632(5)	2,721
$HoCr_2Si_2C$	3,958(1)	5,213(3)	81,7(2)	1,3170	3,899(1)	10,625(2)	2,725
$ErCr_2Si_2C$	3,951(3)	5,191(5)	81,0(2)	1,3138	3,888(1)	10,614(1)	2,730
$YCr_2Si_2C$	3,969(2)	5,219(4)	82,2(1)	1,3149	3,916	10,631	2,715

Figure 5.3 : (a) Evolution du volume de maille des composés  $RCr_2Si_2C$  et (b) évolution comparée des paramètres de maille des composés  $RCr_2Si_2C$  et  $RCr_2Si_2$  en fonction de la taille de l'ion  $R^{3+}$ .

Figure 5.2 : Vue tridimensionnelle de la structure des composés  $RCr_2Si_2C$  (groupe d'espace  $P4/mmm$ ).



$\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  et  $\text{CeMg}_2\text{Si}_2$  ne diffèrent que par la coordination (' $\text{TX}_4$ ') du métal de transition T : tétraédrique dans  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  et plan rectangulaire dans  $\text{CeMg}_2\text{Si}_2$  (fig. 5.1).

Ces étroites parentés entre les types  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  et  $\text{CeFeSi}$ , et les types  $\text{CeMg}_2\text{Si}_2$  et  $\text{CeScSi}$  justifiaient pleinement une étude structurale et magnétique approfondie de la série des composés  $\text{RCr}_2\text{Si}_2\text{C}$ . Il s'agissait ainsi :

- d'une part, d'analyser l'influence du carbone sur la stabilité relative des blocs ' $\text{BaAl}_4$ ' ( $\equiv$  ' $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ ') et ' $\text{CeMg}_2\text{Si}_2$ ' dans les quatre séries de composés :  $\text{RCr}_2\text{Si}_2$ ,  $\text{RCr}_2\text{Si}_2\text{C}$ ,  $\text{RTiGe}$  et  $\text{RTiGeC}_x$  ;
- d'autre part, de comparer les comportements magnétiques de deux familles de composés intermétalliques caractérisés par deux arrangements différents de la même entité structurale ' $\text{CeMg}_2(\text{C})\text{Si}_2$ ':  $\text{RTiGeC}_x$  (définis par une séquence d'empilement  $\text{R} - \text{R} - \text{X} - [\text{T}_2, \text{C}] - \text{X} - \text{R} - \text{R}$  et  $\text{RCr}_2\text{Si}_2\text{C}$  (définis par la séquence  $\text{R} - \text{X} - [\text{T}_2, \text{C}] - \text{X} - \text{R}$ ).

La comparaison des comportements magnétiques des composés  $\text{RCr}_2\text{Si}_2$  et  $\text{RCr}_2\text{Si}_2\text{C}$  pouvait également s'avérer riche d'enseignements.

## 5.2. Synthèses et résultats cristallographiques

Dix nouveaux composés  $\text{RCr}_2\text{Si}_2\text{C}_x$  avec  $\text{R} = \text{Y}, \text{La} - \text{Sm}, \text{Gd} - \text{Er}$  ont été obtenus à la fusion. Les diagrammes de diffraction X sur poudre s'indexent parfaitement en considérant le groupe d'espace  $P4/mmm$ . Ils montrent sans ambiguïté que les atomes R, Cr et Si occupent respectivement les positions particulières 1(a), 2(e) et 2(h) caractéristiques de la structure-type  $\text{CeMg}_2\text{Si}_2$ . En revanche, ces données ne permettent pas de déterminer les sites occupés par le carbone ni leurs taux d'occupation.

Cependant, l'examen de la structure type  $\text{CeMg}_2\text{Si}_2$  (figure 5.2) permet facilement de déduire la position de ces atomes. En effet, tout comme la structure  $\text{CeScSi}$  étroitement apparentée, la structure  $\text{CeMg}_2\text{Si}_2$  est caractérisée par la présence de prismes droits bi-capés, à bases carrées et à faces centrées, ' $\text{Si}_8\text{Cr}_4\text{R}_2$ ', où peuvent facilement se loger les atomes de carbone. Ainsi, dans ce nouveau type structural, les atomes de carbone sont au centre des octaèdres déformés ' $\text{Cr}_4\text{R}_2$ ', inscrits dans ces prismes (figure 5.2). Le centre de ce polyèdre correspond à la position 1(b) du groupe spatial  $P4/mmm$  et son occupation totale par le carbone (*voir plus loin*) conduit au quaternaire de formule chimique  $\text{RCr}_2\text{Si}_2\text{C}$ .

Tableau 5.2 : Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique des composés  $\text{YCr}_2\text{Si}_2\text{C}$ ,  $\text{LaCr}_2\text{Si}_2\text{C}$  et  $\text{SmCr}_2\text{Si}_2\text{C}$ .

Site	Atome	x	y	z	$B_{\text{eq}} (\text{Å}^2)$	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$
<i><math>\text{YCr}_2\text{Si}_2\text{C}</math> (<math>R = 4,17\%</math>)</i>								
1(a)	Y	0	0	0	0,56(4)	0,0076(5)	0,0076(5)	0,0062(7)
2(e)	Cr	0	½	½	0,62(4)	0,0058(7)	0,0121(7)	0,0057(7)
2(h)	Si	½	½	0,2268(4)	0,61(4)	0,0086(7)	0,0086(7)	0,0062(10)
1(b)	C	0	0	½	0,95(15)	0,013(3)	0,013(3)	0,011(5)
<i><math>\text{LaCr}_2\text{Si}_2\text{C}</math> (<math>R = 2,58\%</math>)</i>								
1(a)	La	0	0	0	0,50(1)	0,0060(2)	0,0060(2)	0,0069(3)
2(e)	Cr	0	½	½	0,84(3)	0,0052(5)	0,0215(7)	0,0053(6)
2(h)	Si	½	½	0,2348(4)	0,58(3)	0,0069(6)	0,0069(6)	0,008(1)
1(b)	C	0	0	½	1,26(16)	0,013(3)	0,013(3)	0,0046(16)
<i><math>\text{SmCr}_2\text{Si}_2\text{C}</math> (<math>R = 2,86\%</math>)</i>								
1(a)	Sm	0	0	0	0,69(6)	0,0083(7)	0,0083(7)	0,0094(8)
2(e)	Cr	0	½	½	0,69(6)	0,0051(11)	0,011(1)	0,010(1)
2(h)	Si	½	½	0,2279(7)	0,67(7)	0,008(1)	0,008(1)	0,009(2)
1(b)	C	0	0	½	0,71(30)	0,011(5)	0,011(5)	0,010(8)

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

$$\text{avec } U_{12} = U_{23} = U_{13} = 0$$

Tableau 5.3 : Principales distances interatomiques (Å) et dilatations relatives correspondantes dans les composés  $\text{YCr}_2\text{Si}_2\text{C}$ ,  $\text{LaCr}_2\text{Si}_2\text{C}$  et  $\text{SmCr}_2\text{Si}_2\text{C}$  isotypes de  $\text{CeMg}_2\text{Si}_2$ .

	$\text{LaCr}_2\text{Si}_2\text{C}$		$\text{SmCr}_2\text{Si}_2\text{C}$		$\text{YCr}_2\text{Si}_2\text{C}$	
	$d_{\text{inter}}$ (Å)	$\Delta$ (%)	$d_{\text{inter}}$ (Å)	$\Delta$ (%)	$d_{\text{inter}}$ (Å)	$\Delta$ (%)
4R-R	4,048(1)	+ 7,8	3,985(1)	+ 10,6	3,969(2)	+ 10,2
2R-C	2,691(1)	- 3,7	2,639(1)	- 2,9	2,609(2)	- 4,0
8R-Si	3,129(1)	- 2,1	3,064(2)	- 1,8	3,046(2)	- 2,4
8R-Cr	3,367(1)	+ 4,0	3,307(1)	+ 4,6	3,279(2)	+ 3,7
2Cr-C	2,024(1)	- 11,1	1,992(1)	- 12,5	1,985(1)	- 12,8
4Cr-Cr	2,862(1)	+ 5,2	2,818(1)	+ 3,6	2,807(2)	+ 3,2
4Cr-Si	2,477(1)	- 7,5	2,456(2)	- 8,3	2,444(2)	- 8,8
Si-Si	2,527(5)	- 4,2	2,406(7)	- 8,8	2,367(5)	- 10,3
8Si-C	3,198(2)	+ 43	3,163(2)	+ 41	3,148(4)	+ 41

Les paramètres de mailles affinés sont regroupés dans le tableau 5.1. L'évolution du volume de maille en fonction du rayon de l'ion trivalent  $R^{3+}$  (figure 5.3a) suggère un état de valence intermédiaire pour le cérium dans  $CeCr_2Si_2C$ .

La comparaison entre les paramètres de mailles des nouveaux quaternaires ( $a, c$ ) et des ternaires  $RCr_2Si_2$  ( $R = Sm, Gd - Er$ ), isotypes de  $ThCr_2Si_2$  correspondants ( $a', c'$ ) (tableau 5.1, figure 5.3b) montre que l'insertion de carbone au sein des plans carrés (001) de chrome entraîne une augmentation du paramètre  $a$  (comprise entre 0,5 % pour  $R = Sm$  et 1,6 % pour  $R = Er$ ) par rapport à celui des ternaires  $RCr_2Si_2$  correspondants. A l'inverse, le paramètre  $c$  est inférieur à la moitié du paramètre  $c'$  correspondant (de 1,3 % pour  $R = Sm$  à 2,1 % pour  $R = Er$ ), suggérant la création de liaisons covalentes  $R - C$  selon la direction [001].

Afin de préciser la cristallographie de cette série de composés, une étude par diffraction des rayons X sur monocristaux a été effectuée sur les composés  $YCr_2Si_2C$ ,  $LaCr_2Si_2C$  et  $SmCr_2Si_2C$ . Les conditions d'enregistrement des données et d'affinement des structures sont regroupées dans l'Annexe A. Les résultats (tableau 5.2) confirment sans ambiguïté les conclusions déduites de l'analyse des clichés de poudre. La localisation du carbone sur le site 1(b) (0, 0, 1/2) a été confirmée à l'aide des différences de Fourier (commande FMAP 2 du programme SHELX97 [3]). Cependant, le très faible facteur de diffusion atomique du carbone ne permet pas de déterminer avec précision le taux d'occupation de ce site. Comme nous le verrons dans la section 5.5, la diffraction neutronique sur poudre a permis de montrer que le taux d'occupation du carbone sur le site 1(b) (0, 0, 1/2) est voisin de 1 dans tous les composés  $RCr_2Si_2C$  analysés ( $R = La - Nd, Tb, Dy$ ). Ces nouveaux matériaux constituent donc une nouvelle famille de quaternaires de formule générale  $RT_2X_2C$ .

Dans ces conditions, les coordonnées atomiques et les paramètres d'agitation thermique, regroupés dans le tableau 5.2, ont été affinés en fixant le facteur d'occupation du site 1(b) du carbone à 1.

L'analyse des principales distances interatomiques (tableau 5.3) ainsi que de leurs dilatations relatives ( $\Delta$ ) révèle de courtes distances  $Cr - C$  ( $\Delta_{Cr-C} = - 11$  à  $- 12$  %) et  $R - C$  ( $\Delta_{R-C} = - 3$  à  $- 4$  %), tandis que les distances  $d_{Si-C}$  sont très importantes ( $\Delta_{Si-C} > 40$  %). Ce résultat suggère que la stabilité de la variante d'insertion de  $CeMg_2Si_2$ , adopté par les composés  $RCr_2Si_2C$ , repose essentiellement sur l'existence de liaisons covalentes  $Cr - C$  et  $R - C$ .

Ainsi, tout comme pour les composés  $RTiGeC_x$ , isotypes de  $CeScSi$ , le carbone, en s'insérant dans les plans de chrome, génère probablement quatre liaisons  $Cr - C$  (et 2 liaisons  $R - C$ ) relativement fortes qui augmentent la stabilité du bloc ' $CeMg_2Si_2$ ' au détriment de celle

du bloc 'BaAl<sub>4</sub>', caractéristique du type ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> adopté par les ternaires RCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (R = Sm, Gd – Er, Y). La stabilisation des composés RCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>C (R = La – Nd), alors que les ternaires correspondants n'existent pas, renforce encore ces conclusions.

*Remarque : les distances R - Si et surtout Cr - Si et Si - Si (entre les atomes de silicium séparés par les plans (001) de R, figure 5.3) sont également caractérisées par des valeurs de  $\Delta$  fortement négatives, laissant aussi supposer un caractère covalent des liaisons correspondantes.*

Afin de préciser ces derniers points, nous avons entrepris l'étude théorique de la liaison chimique dans les composés RCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>C. Pour cela, les calculs des structures électroniques du composé YCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>C et du composé hypothétique YCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, isotype de CeMg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, ont été effectués.

### 5.3. Structures électroniques du composé hypothétique YCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, isotype de CeMg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, et du composé YCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>C

YCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> n'existe que sous la forme ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> [2]. Des calculs par la méthode KKR, venant compléter une étude par diffraction neutronique [4], ont montré que sa stabilité reposait en grande partie sur la présence d'un ordre antiferromagnétique du sous-réseau de chrome ( $T_N = 730$  K,  $\mu_{Cr} = 1,98 \mu_B$ ).

Pour notre étude théorique, nous avons considéré, dans un premier temps, le composé hypothétique YCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> isotype de CeMg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> dont nous avons simulé la structure électronique de l'état fondamental à l'aide de la méthode KKR. Puis, un second calcul a été effectué en ajoutant un atome de carbone en position (0, 0, 1/2), afin d'analyser qualitativement la stabilisation de l'arrangement CeMg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> par l'insertion de l'élément p.

Les paramètres de maille ( $a$ ,  $c$ ) utilisés pour les deux systèmes (*avec et sans carbone*) sont ceux du composé YCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>C déterminés par diffraction des rayons X sur poudre à température ambiante. Ils ont été corrigés de la contraction thermique à 0 K estimée à partir des expériences de diffraction des neutrons effectuées sur les autres composés RCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>C (*cf. section 5.5*). Pour la côte  $z$  du silicium, nous avons utilisé la valeur issue de l'étude par diffraction des rayons X sur monocristal de YCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>C. Le remplissage optimal de la cellule de Wigner – Seitz ( $\approx 74$  % pour YCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>,  $\approx 75$  % pour YCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>C) par des sphères qui ne se recouvrent pas a été obtenu en utilisant des sphères 'muffin-tin' de rayons  $\approx 3,65$  u.a. pour le

Figure 5.4 : Courbes de densité d'états des composés  $\text{YCr}_2\text{Si}_2$  isotype de  $\text{CeMg}_2\text{Si}_2$  (a) et  $\text{YCr}_2\text{Si}_2\text{C}$  (b) issues d'un calcul non polarisé (N.P.).

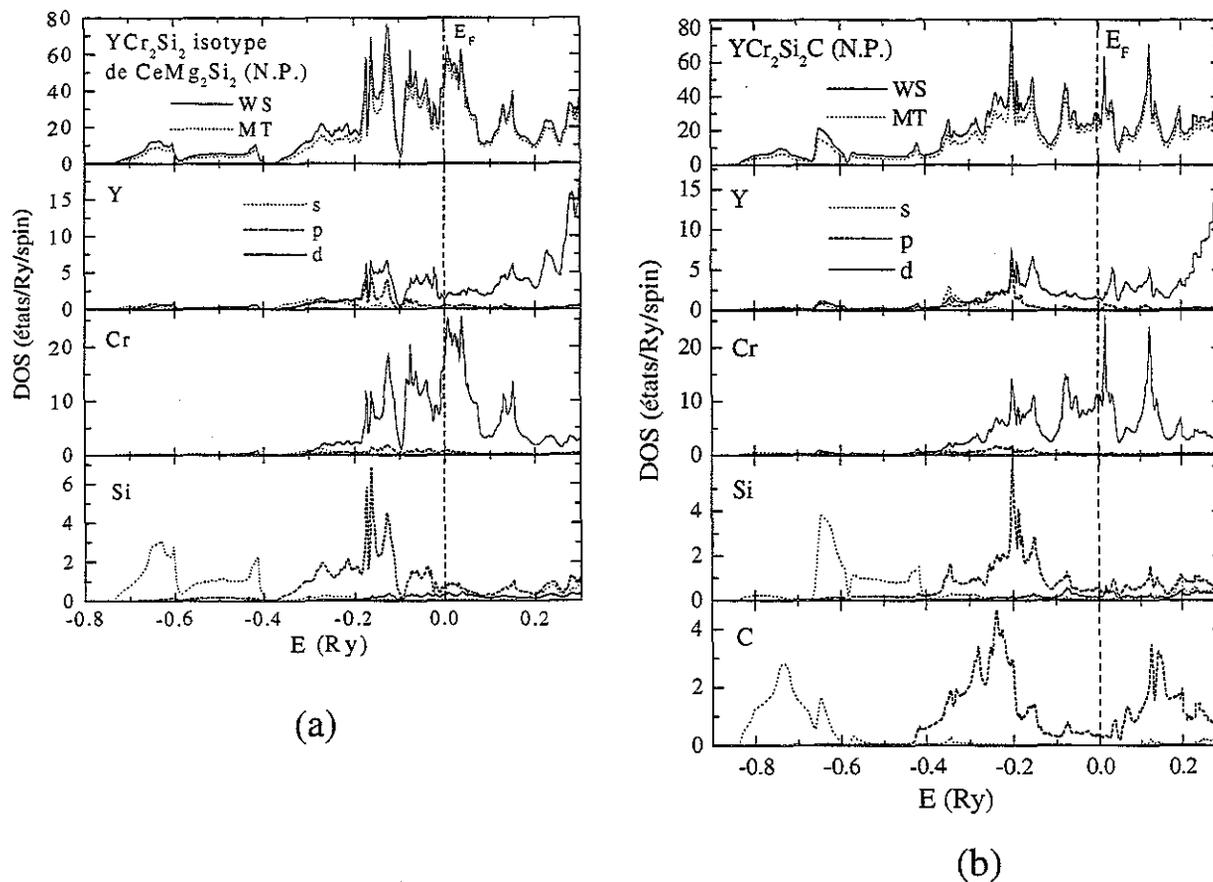
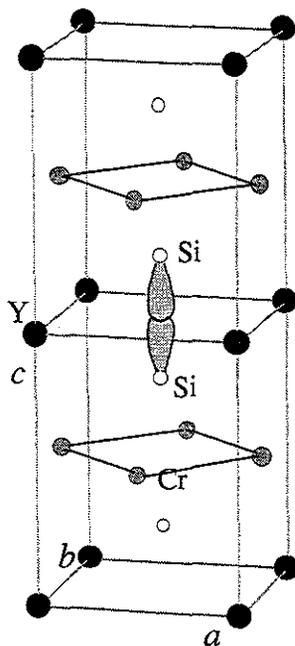


Figure 5.5 : Représentation des liaisons Si – Si dans le composé  $\text{YCr}_2\text{Si}_2$  isotype de  $\text{CeMg}_2\text{Si}_2$ .



site de l'yttrium,  $\approx 2,5$  u.a. pour le site de chrome,  $\approx 2,0$  u.a. pour le site de silicium et  $\approx 1,26$  u.a. pour le site de carbone.

Les densités d'états électroniques (DOS ou  $n(E)$ ) issues des calculs non polarisés en spin sont représentées sur les figures 5.4a ( $YCr_2Si_2$ ) et 5.4b ( $YCr_2Si_2C$ ). Pour chaque composé sont présentées :

- la densité d'états totale par cellule de Wigner – Seitz (WS) et la densité d'états totale à l'intérieur des sphères 'muffin tin' (MT),
- les densités d'états projetées sur chacun des quatre sites de la structure cristalline et décomposées en fonction de  $l$  ( $s$ ,  $p$  ou  $d$ ).

Le zéro des énergies est pris au niveau de Fermi.

#### Structure électronique du composé hypothétique $YCr_2Si_2$ isotype de $CeMg_2Si_2$

Aux plus basses énergies, on retrouve les états  $s$  du silicium, entre  $-0,75$  et  $-0,4$  Ry. Comme pour les composés équiatomiques  $RTSi$  isotypes de  $CeFeSi$  ou  $CeScSi$  (cf. Chapitre 3), ces états ne s'hybrident pratiquement pas avec les autres. Cependant, les recouvrements entre les orbitales  $3s$  du silicium sont nettement plus importants que dans les composés équiatomiques, et la bande  $s$  est à peu près trois fois plus large, entraînant une très forte réduction de la largeur du gap séparant les états  $s$  de la bande de valence. On peut notamment distinguer des états liants et antiliants  $3s(Si) - 3s(Si)$ . En effet, pour le composé hypothétique  $YCr_2Si_2$  isotype de  $CeMg_2Si_2$ , les distances interatomiques  $d_{Si-Si}$  les plus courtes seraient d'environ  $2,38$  Å entre les atomes situés de part et d'autre des plans (001) d'yttrium (cf section 5.2, tableau 5.3), ce qui correspondrait à une forte contraction d'environ  $9,7$  % par rapport à la somme des rayons métalliques. L'évolution structurale  $CeScSi \rightarrow CeMg_2Si_2$  implique la suppression du bloc 'W' et rend donc possible la création de liaisons orientées selon la direction [001] entre les atomes de silicium situés de part et d'autre des atomes R (figure 5.5). Notons également que le chrome étant plus petit que le titane, la coordination 'plan rectangulaire' du métal T autorise des contacts X - X encore plus courts dans les composés  $RCr_2Si_2C$  ( $\approx 2,86$  Å dans  $YCr_2Si_2C$ ) que dans les composés  $RTiGeC_x$  isotypes de  $CeScSi$ . Les recouvrements entre les orbitales  $s$  sont donc également plus importants entre les atomes de silicium situés de part et d'autre des plans de chrome.

A partir de  $E \approx -0,38$  Ry, les courbes de DOS présentent des caractéristiques tout à fait similaires à celles des composés équiatomiques  $RTSi$  isotypes de  $CeFeSi$  ou  $CeScSi$  (cf. Chapitre 3). Ainsi, entre  $\approx -0,38$  et  $\approx -0,1$  Ry, on rencontre les états liants  $3p(Si) - 3d(Cr)$ ,

puis, entre  $\approx - 0,1$  et  $\approx + 0,1$  Ry, les états liants et antiliants  $3d(Cr) - 3d(Cr)$  séparés par une zone de faible densité d'états. Le niveau de Fermi est situé au début des états antiliants  $3d(Cr) - 3d(Cr)$ . Les états antiliants  $3p(Si) - 3d(Cr)$  se retrouvent à partir de  $E \approx + 0,1$  Ry. Les états électroniques correspondant au site de l'yttrium sont, quant à eux, principalement concentrés au-dessus du niveau de Fermi, et contribuent très peu à  $n(E_F)$ . Aux basses énergies ( $- 0,38 \leq E \leq E_F$ ), ils s'hybrident avec les états  $3d(Cr)$  et  $3p(Si)$ . On assiste ainsi, dans cette région, à la formation d'états liants  $4d(Y) - 3d(Cr)$ , ainsi que d'états liants  $4d(Y) - 3p(Si)$  et  $5p(Y) - 3p(Si)$ .

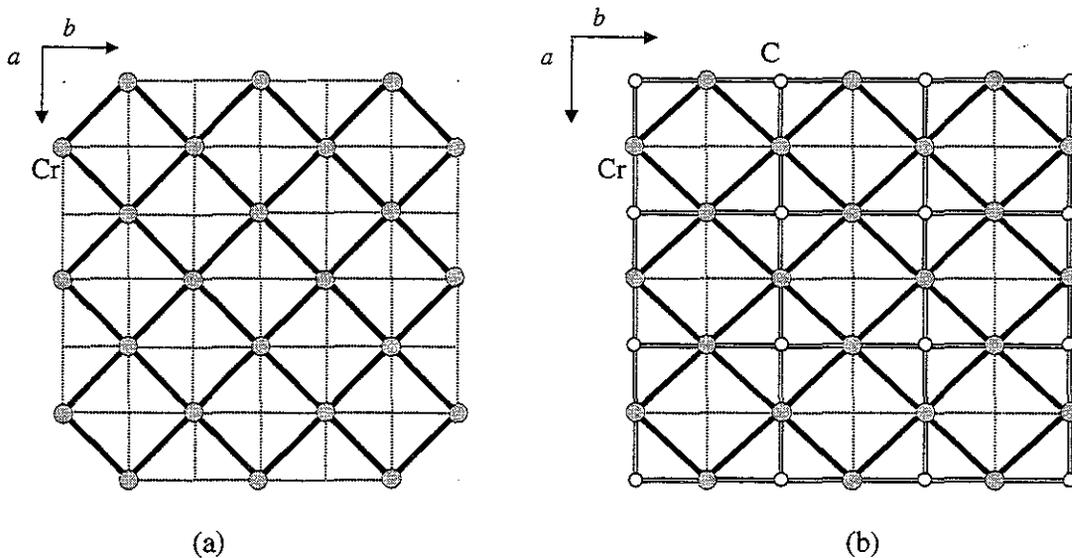
L'analyse des densités d'états partielles montre que ce sont les états  $d$  du chrome qui contribuent essentiellement à la densité d'états au niveau de Fermi. Celle-ci est relativement importante et suggère une instabilité magnétique. Ainsi, les calculs KKR donnent, pour les états  $d$  du chrome :  $n_d(E_F) \approx 34,7$  états / Ry, et l'intégrale de Stoner  $I$  est d'environ 0,03 Ry, soit  $I \cdot n_d(E_F) \approx 1,04$ . Le critère de Stoner est satisfait, et une mise en ordre magnétique du chrome est attendue pour ce composé. Nous avons donc effectué un calcul polarisé en spin, en considérant un arrangement ferromagnétique des moments de spin. Celui-ci a rapidement convergé vers un moment sur le site de chrome de  $0,67 \mu_B$ . Toutefois, le gain en énergie électronique, apporté par cette configuration polarisée, est pratiquement nul (de l'ordre du  $mRy$ ).

### Structure électronique du composé $YCr_2Si_2C$

La présence du carbone sur le site 1(b) ( $0, 0, \frac{1}{2}$ ) de la structure-type  $CeMg_2Si_2$  entraîne une modification assez importante de la structure électronique.

Aux plus basses énergies, au pied de la bande  $3s$  du silicium, on trouve les états  $2s$  du carbone ( $- 0,85 \leq E \leq - 0,6$  Ry environ), qui ne s'hybrident pratiquement pas avec d'autres états. Les courbes de DOS correspondant aux états  $2p$  du carbone sont caractérisées par deux régions de fortes densités d'états séparées par une vallée assez large (environ 0,2 Ry). Les états de la zone de basse énergie ( $- 0,45 \leq E \leq - 0,15$  Ry environ) s'hybrident avec les états  $3d$  du chrome, créant un épaulement au pied des états liants  $3p(Si) - 3d(Cr)$ . De manière symétrique, la zone de haute énergie ( $+ 0,15$  Ry  $\leq E \leq + 0,25$  Ry environ) s'hybride également avec les états  $3d(Cr)$ , au niveau des états antiliants  $3p(Si) - 3d(Cr)$ . On assiste donc à la création d'états liants et antiliants  $3d(Cr) - 2p(C)$  caractéristiques de liaisons covalentes Cr - C. Notons que la superposition des états antiliants  $3d(Cr) - 2p(C)$  et  $3d(Cr) - 3p(Si)$  entre  $\approx +$

Figure 5.6 : Projection suivant [001] des plans carrés de chrome dans le composé  $\text{YCr}_2\text{Si}_2$  isotype de  $\text{CeMg}_2\text{Si}_2$  (a) et dans le composé  $\text{YCr}_2\text{Si}_2\text{C}$  (b), mettant en évidence la création de liaisons Cr – C (traits doubles), aux dépens de la moitié des liaisons Cr – Cr entre seconds voisins (en pointillés). Les liaisons Cr – Cr entre premiers voisins sont symbolisées par des traits gras.



0,10 et + 0,15 Ry résulte en un pic de densité d'états  $d(\text{Cr})$  assez important ( $\approx 25$  états / Ry / spin).

Les états issus des recouvrements  $3d(\text{Cr}) - 3d(\text{Cr})$  sont toujours situés entre  $-0,1$  et  $+0,05$  Ry environ. Les états liants et antiliants ne se résument plus qu'à deux pics étroits respectivement au bas et au sommet de la bande  $3d$ , séparés par une vallée peu profonde. Comme nous l'avons détaillé *section 5.2*, le carbone centre la moitié des carrés ' $\text{Cr}_4$ ' des plans (001) de chrome de la structure-type  $\text{CeMg}_2\text{Si}_2$  (figure 5.6). De la même manière qu'avec les composés au titane, cette insertion entraîne une profonde modification de la moitié des liaisons Cr - Cr entre seconds voisins (*diagonales des carrés ' $\text{Cr}_4$ '*), due à la création des liaisons Cr - C. Les liaisons Cr - Cr entre premiers voisins (*côtés des carrés ' $\text{Cr}_4$ '*) sont beaucoup moins perturbées. On retrouve donc les pics des états liants et antiliants correspondant à ces liaisons Cr - Cr entre premiers voisins, tandis que les pics des états correspondant aux liaisons entre seconds voisins ont fortement diminué. Il résulte de ce phénomène une forte réduction de la densité d'états au niveau de Fermi par rapport au composé sans carbone, celle-ci étant toujours dominée par les états  $d$  du chrome. Ainsi, les calculs KKR donnent :  $n_d(E_F) \approx 20,6$  états / Ry et  $I \approx 0,03$  Ry, soit  $I \cdot n_d(E_F) \approx 0,62$ . Le critère de Stoner n'est plus vérifié, et les calculs polarisés en spin que nous avons effectués ont tous convergé vers une solution non magnétique.

En ce qui concerne les états électroniques relatifs à l'yttrium, on observe essentiellement une nette diminution de la densité d'états  $4d$  juste en dessous du niveau de Fermi. Les états  $p$  du carbone influencent donc fortement les états  $d(\text{Y})$  dans cette région. Ce phénomène traduit très probablement la formation de liaisons avec le carbone, en accord avec les courtes distances Y - C mesurées lors des affinements structuraux. Toutefois, ces calculs ne permettent pas d'en dire beaucoup plus quant à la nature de ces liaisons, des états liants  $4d(\text{Y}) - 2p(\text{C})$ , caractéristiques de liaisons covalentes Y - C, ne pouvant pas être identifiés avec certitude.

Enfin, les états  $3s$  et  $3p$  du silicium ne sont quasiment pas perturbés : aucune liaison chimique ne s'établit entre le carbone et le métalloïde, en accord avec les importantes distances Si - C observées expérimentalement ( $> 3,1$  Å, *cf. section 5.2.*).

En résumé, ces calculs montrent que l'insertion du carbone au sein des polyèdres ' $\text{Si}_8\text{Cr}_4$ ' du composé  $\text{YCr}_2\text{Si}_2$  isotype de  $\text{CeMg}_2\text{Si}_2$  permet la création de liaisons covalentes Cr - C, et très probablement de liaisons Y - C. En généralisant, nous pouvons donc affirmer que

Tableau 5.4 : Principales données magnétiques des composés  $\text{RCr}_2\text{Si}_2\text{C}$  ( $R = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd} - \text{Dy}, \text{Y}$ ) (\* référence [1])

Composé	$T_C (\pm 2 \text{ K})$	$\theta_p (\pm 5 \text{ K})$	$\mu_{\text{eff}} (\mu_B/\text{mol})$	$M_{\text{max}} \text{ à } 5 \text{ K} (\mu_B/\text{mol})$	$H_C (\pm 10 \text{ Oe})$
$\text{YCr}_2\text{Si}_2\text{C}$	-	-	-	-	-
$\text{LaCr}_2\text{Si}_2\text{C}$	-	-	-	-	-
$\text{CeCr}_2\text{Si}_2\text{C}$	-	-	-	-	-
$\text{PrCr}_2\text{Si}_2\text{C}$	30	40	3,7	2,4	200
$\text{NdCr}_2\text{Si}_2\text{C}$	26	28	3,7	2,9	350
$\text{SmCr}_2\text{Si}_2\text{C}$	-	ncw	ncw	-	-
$\text{GdCr}_2\text{Si}_2\text{C}$	10	15	7,2	5,7	0
$\text{TbCr}_2\text{Si}_2\text{C}$	16	24	10,2	8,0	260
$\text{DyCr}_2\text{Si}_2\text{C}$	13	5	10,4	8,1	320

Figure 5.7 : Variation thermique de la susceptibilité magnétique de  $\text{LaCr}_2\text{Si}_2\text{C}$ ,  $\text{CeCr}_2\text{Si}_2\text{C}$  et  $\text{SmCr}_2\text{Si}_2\text{C}$  ( $H_{\text{appl}} = 5000 \text{ Oe}$ ).

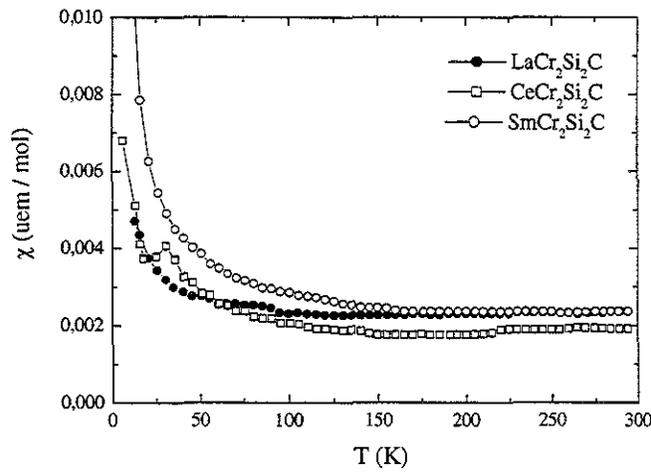
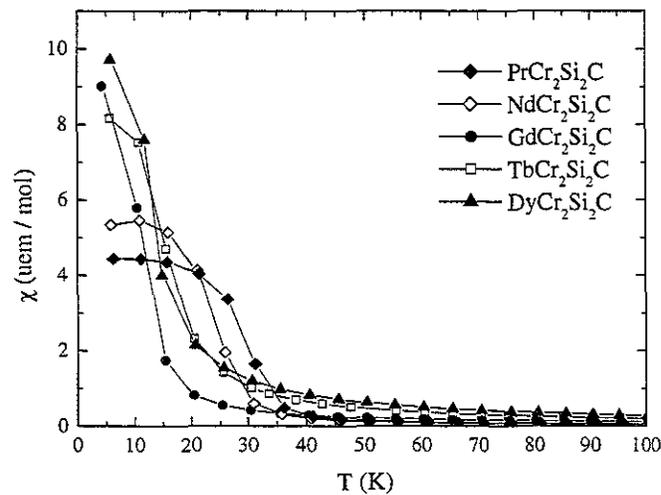


Figure 5.8 : Variation thermique de la susceptibilité magnétique des composés  $\text{RCr}_2\text{Si}_2\text{C}$  ( $R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd} - \text{Dy}$ ).  $H_{\text{appl}} = 2500 \text{ Oe}$ .



la stabilité des composés  $\text{RCr}_2\text{Si}_2\text{C}$  ( $\text{R} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd} - \text{Er}$ ) repose essentiellement sur l'existence de liaisons  $\text{Cr} - \text{C}$  et  $\text{R} - \text{C}$ , en plus des liaisons  $\text{Cr} - \text{Si}$ ,  $\text{R} - \text{Si}$  et  $\text{Si} - \text{Si}$ .

Un autre résultat intéressant concerne les propriétés magnétiques de ces nouveaux carbures. Contrairement aux ternaires  $\text{RCr}_2\text{Si}_2$ , caractérisés par une mise en ordre antiferromagnétique des plans de chrome [4-8], les calculs de structures électroniques prédisent l'absence de moment magnétique sur le même sous-réseau de chrome dans les composés  $\text{RCr}_2\text{Si}_2\text{C}$ . Comme nous allons le voir, ce résultat théorique est confirmé expérimentalement par nos mesures de susceptibilité magnétique et d'aimantation, ainsi que par la diffraction des neutrons.

## 5.4. Mesures magnétiques

Les principales données magnétiques issues des mesures macroscopiques, réalisées entre 4 et 700K, sont regroupées dans le tableau 5.4. Les variations thermiques de la susceptibilité magnétique des composés  $\text{RCr}_2\text{Si}_2\text{C}$  ( $\text{R} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd} - \text{Dy}$ ) refroidis sans champ appliqué (courbes *ZFC*) sont représentées figures 5.7 et 5.8. La présence trop importante d'impuretés, dans les échantillons à l'holmium et à l'erbium, ne nous a malheureusement pas permis de mener à bien leur étude magnétique.

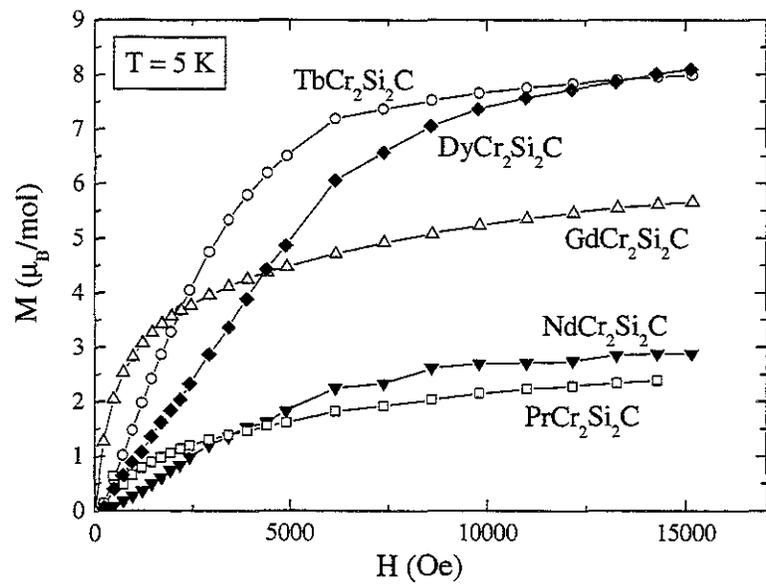
En ce qui concerne les composés  $\text{YCr}_2\text{Si}_2\text{C}$ ,  $\text{LaCr}_2\text{Si}_2\text{C}$  et  $\text{CeCr}_2\text{Si}_2\text{C}$  (figure 5.7), la susceptibilité est très faible et indépendante de la température. Pour le composé au cérium, l'anomalie observée à 35 (2) K doit être attribuée à la mise en ordre antiferromagnétique de l'impureté  $\text{CeC}_2$  [9], présente en très faible quantité dans notre échantillon. Ces composés ont donc un comportement paramagnétique de type Pauli. Ces résultats indiquent que le chrome ne porte pas de moment magnétique et confirment que, dans  $\text{CeCr}_2\text{Si}_2\text{C}$ , le cérium est dans un état de valence intermédiaire, en accord avec les conclusions tirées de l'évolution des paramètres de maille observée dans cette série.

A l'exception de  $\text{SmCr}_2\text{Si}_2\text{C}$  (figure 5.7), tous les autres composés étudiés ( $\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd} - \text{Dy}$ ) s'ordonnent ferromagnétiquement à très basse température ( $T_C \leq 30$  K, tableau 5.4 et figure 5.8).

Dans l'état paramagnétique, la dépendance thermique de la susceptibilité inverse obéit à une loi de Curie-Weiss modifiée (*sauf en ce qui concerne le composé au samarium*) :

$\chi = \chi_0 + \frac{C}{T - \theta_p}$ , avec un terme  $\chi_0$  voisin de 0,002 *uem/mol*. Les valeurs des moments effectifs expérimentaux sont en bon accord avec les valeurs théoriques des ions libres  $\text{R}^{3+}$

Figure 5.9 : Courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué pour les composés  $\text{RCr}_2\text{Si}_2\text{C}$  ( $\text{R} = \text{Pr, Nd, Gd - Dy}$ ).



(tableau 5.4). Ces mesures magnétiques confirment donc bien l'absence de moment magnétique sur le sous-réseau chrome dans les composés  $\text{RCr}_2\text{Si}_2\text{C}$ , contrairement à ce qui a été observé dans les composés  $\text{RCr}_2\text{Si}_2$  isotypes de  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  ( $\text{R} = \text{Y}, \text{Tb}, \text{Ho}$  [4-8]). Les températures de Curie paramagnétiques sont faiblement positives, et très proches des températures de mise en ordre. La nature ferromagnétique des interactions dominantes est ainsi confirmée.

Les courbes isothermes, réalisées à 5K, sont présentées sur la figure 5.9. A l'exception du composé au gadolinium, l'allure des courbes de première aimantation est caractéristique de composés présentant une anisotropie magnétocristalline importante. L'effet de cette anisotropie est plus particulièrement marqué à bas champ pour les composés  $\text{NdCr}_2\text{Si}_2\text{C}$  et  $\text{DyCr}_2\text{Si}_2\text{C}$ . Les champs coercitifs, mesurés pour tous les composés, restent malgré tout assez faibles (tableau 5.4).

Une étude par diffraction des neutrons a ensuite été menée afin de :

- préciser la distribution du carbone dans ces composés,
- confirmer l'absence de mise en ordre magnétique du sous-réseau de chrome,
- déterminer l'orientation et l'amplitude des moments magnétiques des atomes R.

*Remarque : Durant ce travail, Tang et al. [10] ont signalé l'existence du composé  $\text{CeCr}_2\text{Si}_2\text{C}$ . Si leurs résultats cristallographiques sont en excellent accord avec les conclusions exposées ici, il n'en va pas de même de leurs données magnétiques. A partir de mesures magnétiques menées uniquement entre 273 et 600 K, ces auteurs concluent que la susceptibilité inverse de  $\text{CeCr}_2\text{Si}_2\text{C}$  suit une loi de Curie - Weiss, avec un moment effectif de  $2,83 \mu_B$  et une température de Curie paramagnétique de - 299 K, résultats en total désaccord avec notre travail. Il faut cependant signaler que, lors de leur mesure, leur échantillon se décompose (voir la figure 4 de la réf. [10]). Compte tenu du très faible signal enregistré et de la valeur anormalement élevée (en valeur absolue) de  $\theta_p$ , il est probable que ces auteurs aient attribué au composé  $\text{CeCr}_2\text{Si}_2\text{C}$  le comportement magnétique des produits résultant de la décomposition thermique de leur échantillon.*

Figure 5.10 : Diagramme de diffraction neutronique de  $\text{CeCr}_2\text{Si}_2\text{C}$  à 2 K ( $\lambda = 2,524 \text{ \AA}$ ).

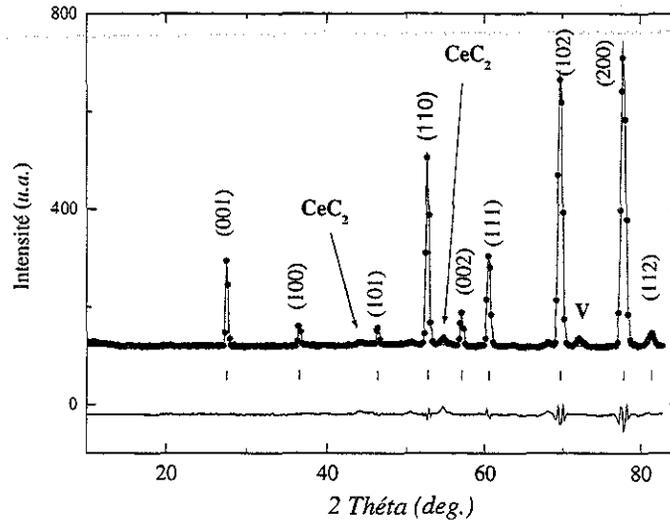
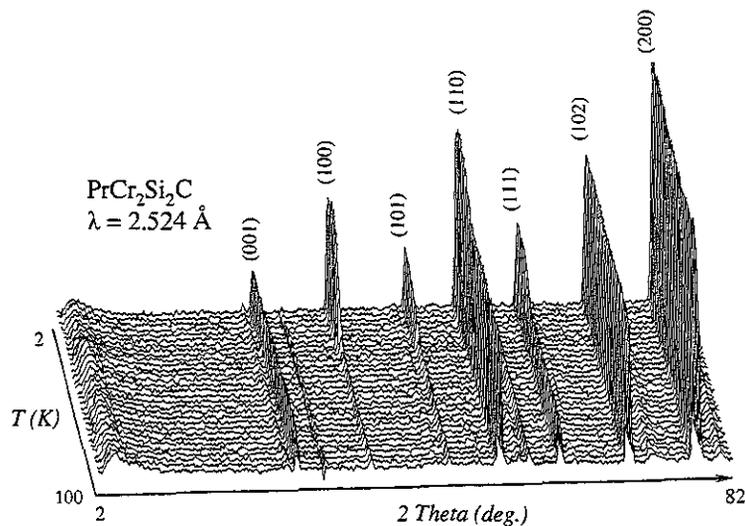


Tableau 5.5 : Résultats des affinements des diffractogrammes neutroniques des composés  $\text{RCr}_2\text{Si}_2\text{C}$  ( $R = \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Dy}$ ).

	T (K)	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$z_{\text{Si}}$	$f_{\text{occ}}(\text{C})$	$\mu_{\text{R}} (\mu_{\text{B}})$	$R_{\text{n}} (\%)$	$R_{\text{m}} (\%)$	$R_{\text{wp}} (\%)$	$R_{\text{e}} (\%)$	$f_{\text{cor}}$
$\text{LaCr}_2\text{Si}_2\text{C}$	2	4,042(1)	5,372(2)	0,217(5)	0,99(1)	-	8,65	-	11,0	2,34	1,18(1)
$\text{CeCr}_2\text{Si}_2\text{C}$	2	4,010(1)	5,273(1)	0,222(2)	0,98(2)	-	6,16	-	8,71	1,58	1,11(1)
$\text{PrCr}_2\text{Si}_2\text{C}$	100	4,008(1)	5,325(2)	0,230(4)	0,98(2)	-	7,14	-	12,0	1,61	1,28(1)
	2	4,007(1)	5,323(1)	0,227(7)	0,98(2)	2,76(9)	6,65	7,51	12,0	0,87	1,29(1)
$\text{NdCr}_2\text{Si}_2\text{C}$	100	4,004(2)	5,309(3)	0,216(7)	0,98(2)	-	3,80	-	10,0	3,59	1,14(2)
	2	4,002(1)	5,306(1)	0,211(8)	0,99(1)	3,47(14)	4,15	6,70	10,7	2,13	1,12(1)
$\text{TbCr}_2\text{Si}_2\text{C}$	75	3,972(1)	5,229(2)	0,202(4)	0,98(2)	-	3,35	-	8,24	2,57	1,03(2)
	2	3,973(1)	5,230(1)	0,190(5)	0,98(2)	8,93(17)	5,49	3,63	6,88	1,84	1,01(1)
$\text{DyCr}_2\text{Si}_2\text{C}$	145	3,963(3)	5,206(3)	0,228(9)	0,98(2)	-	5,41	-	10,6	3,37	1,07(2)
	2	3,962(1)	5,203(2)	0,223(9)	0,99(1)	9,14(30)	7,06	5,24	9,79	2,69	1,07(1)

Figure 5.11 : Thermogramme neutronique partiel du composé  $\text{PrCr}_2\text{Si}_2\text{C}$ .



## 5.5. Etude par diffraction des neutrons des composés $\text{RCr}_2\text{Si}_2\text{C}$ ( $\text{R} = \text{La-Nd, Tb, Dy}$ )

### $\text{LaCr}_2\text{Si}_2\text{C}$ et $\text{CeCr}_2\text{Si}_2\text{C}$

Les diffractogrammes neutroniques enregistrés entre 300 et 2 K confirment sans ambiguïté que ces deux composés cristallisent dans le système quadratique de la structure  $\text{CeMg}_2\text{Si}_2$ . En accord avec l'absence de moment magnétique sur le sous-réseau de chrome, déduite des mesures magnétiques macroscopiques, aucune contribution d'origine magnétique n'est détectée dans tout le domaine de température exploré. Cette étude confirme également l'absence de mise en ordre magnétique du composé au cérium pour  $T \geq 2$  K (figure 5.10), en accord avec l'état de valence intermédiaire de cet élément.

La longueur de Fermi du carbone ( $b = 6,648 \text{ fm}$ ) étant du même ordre de grandeur que celles du chrome ( $b = 3,635 \text{ fm}$ ), du silicium ( $b = 4,149 \text{ fm}$ ) et des éléments de terre rare ( $b = 8,24 \text{ fm}$  pour le lanthane et  $4,84 \text{ fm}$  pour le cérium), la diffraction neutronique permet de localiser, sans ambiguïté, le carbone sur le site 1(b) ( $0, 0, \frac{1}{2}$ ) de la structure  $\text{CeMg}_2\text{Si}_2$ . Les valeurs affinées des facteurs d'occupation de ce site sont très proches de 1 pour les deux composés (tableau 5.5), justifiant ainsi la formule  $\text{RCr}_2\text{Si}_2\text{C}$  de ces matériaux.

Les facteurs de March  $f_{cor}$  relativement importants (tableau 5.5) indiquent des effets de texture non négligeables provenant d'une morphologie des cristallites en plaquettes fortement allongées.

### $\text{PrCr}_2\text{Si}_2\text{C}$ , $\text{NdCr}_2\text{Si}_2\text{C}$ , $\text{TbCr}_2\text{Si}_2\text{C}$ et $\text{DyCr}_2\text{Si}_2\text{C}$

Dans toute la gamme de température étudiée (150K - 2K), les diffractogrammes obtenus pour les quatre composés  $\text{PrCr}_2\text{Si}_2\text{C}$ ,  $\text{NdCr}_2\text{Si}_2\text{C}$ ,  $\text{TbCr}_2\text{Si}_2\text{C}$  et  $\text{DyCr}_2\text{Si}_2\text{C}$  présentent les mêmes caractéristiques. Seules les intensités relatives des pics de Bragg diffèrent d'un composé à un autre, en fonction des longueurs de Fermi et des amplitudes des moments magnétiques des éléments R concernés. A titre d'exemple, les thermogrammes neutroniques des composés  $\text{PrCr}_2\text{Si}_2\text{C}$  (100K - 2 K) et  $\text{TbCr}_2\text{Si}_2\text{C}$  (50K - 2K) sont présentés sur les figures 5.11 et 5.12.

Figure 5.12 : Thermogramme neutronique partiel du composé  $\text{TbCr}_2\text{Si}_2\text{C}$ .

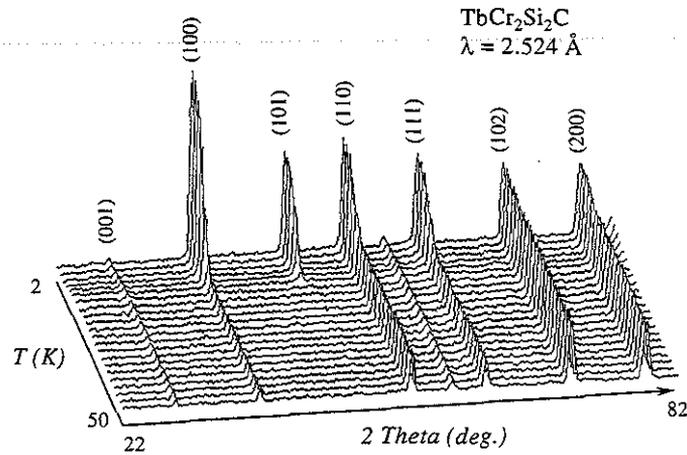


Figure 5.13 : Structure magnétique à 2 K des composés  $\text{RCr}_2\text{Si}_2\text{C}$  ( $R = \text{Pr, Nd, Tb, Dy}$ ).

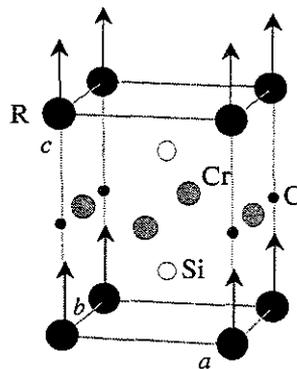
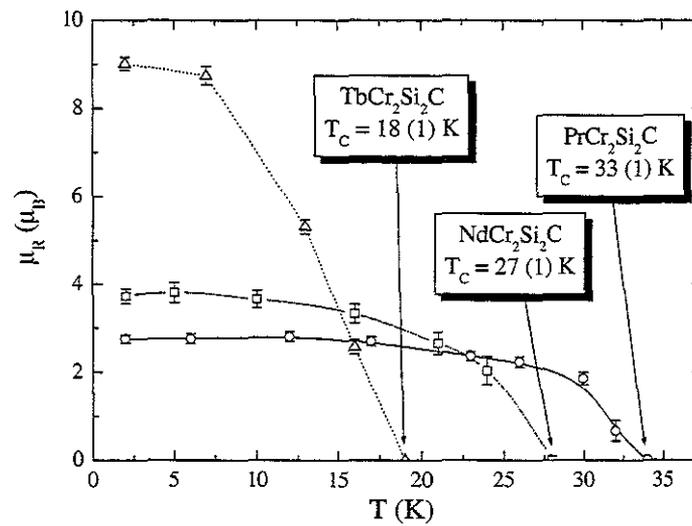


Figure 5.14 : Evolution thermique des moments magnétiques  $\mu_R$  dans les composés  $\text{RCr}_2\text{Si}_2\text{C}$  ( $R = \text{Pr, Nd, Tb}$ ).



## Domaine paramagnétique

Les diffractogrammes enregistrés à des températures supérieures aux températures de Curie déduites de l'étude magnétique macroscopique sont similaires à ceux observés pour les composés au lanthane et au cérium, et conduisent aux mêmes conclusions.

## Domaine magnétiquement ordonné

A 2 K, les diffractogrammes montrent uniquement l'augmentation de l'intensité de certaines réflexions indiquant une mise en ordre ferromagnétique des composés. L'absence de contribution magnétique à l'intensité des réflexions (00l) indique que les moments magnétiques sont dirigés selon l'axe *c*. La structure magnétique des composés RCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>C (R = Pr, Nd, Tb, Dy) est représentée figure 5.13. Elle est caractérisée par un empilement le long de l'axe *c* de plans (001) ferromagnétiques d'atomes R.

A 2 K, les amplitudes des moments magnétiques affinés ( $\mu_{Pr} = 2,76(9) \mu_B$ ;  $\mu_{Nd} = 3,47(14) \mu_B$ ;  $\mu_{Tb} = 8,97(17) \mu_B$ ;  $\mu_{Dy} = 9,14(30) \mu_B$ ) sont proches des valeurs théoriques des ions libres R<sup>3+</sup> (*gJ*). Leur évolution en fonction de la température (figure 5.14) indique des températures de Curie de, respectivement, 33(1), 27(1) et 18(1) K pour les composés PrCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>C, NdCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>C et TbCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>C, en bon accord avec les résultats des mesures de susceptibilité (tableau 5.4). Un bruit de fond trop important, dû à la forte absorption des neutrons par le dysprosium, ne nous a pas permis de déterminer avec précision la température de Curie de DyCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>C.

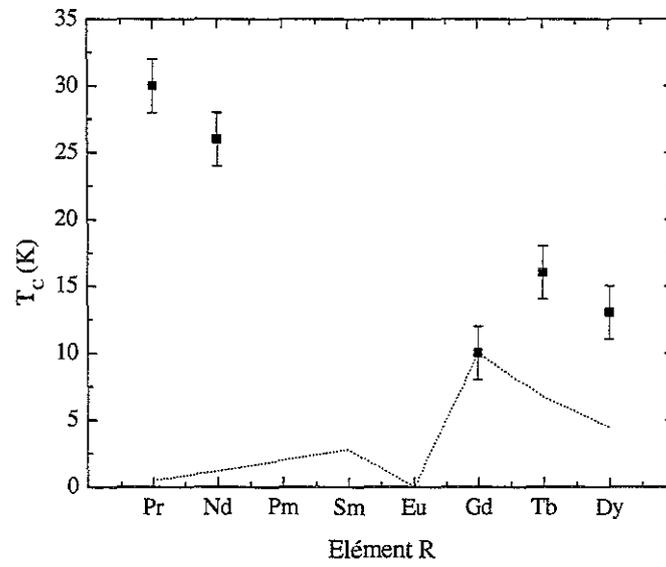
Il faut enfin signaler qu'à 2 K, malgré le champ moléculaire non nul résultant de l'ordre ferromagnétique du sous-réseau de R, aucune contribution magnétique provenant du sous-réseau de chrome n'est détectée.

## 5.6. Discussion

### 5.6.1. Cristallochimie

Les composés RCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>C (R=La - Sm, Gd - Er, Y) cristallisent dans une variante du type structural CeMg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, le carbone s'insérant au centre des prismes à bases carrées et faces centrées 'Si<sub>3</sub>Cr<sub>4</sub>', caractéristiques de cette structure. Cette position particulière du carbone lui permet d'établir des liaisons covalentes avec les quatre atomes de chrome, et, dans une moindre mesure, des liaisons avec les deux atomes R capant le polyèdre 'Si<sub>3</sub>Cr<sub>4</sub>' selon la direction [001]. Les composés RCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>C sont stables avec la plupart des éléments de la série

Figure 5.15 : Températures de Curie des composés  $\text{RCr}_2\text{Si}_2\text{C}$  et températures de mise en ordre prévues par la loi de de Gennes (---, normalisées pour  $R = \text{Gd}$ ).



des lanthanoïdes. On constate cependant que, pour  $R = \text{Ho}$  et  $\text{Er}$ , les composés  $\text{RCr}_2\text{Si}_2\text{C}$  sont beaucoup plus difficiles à obtenir purs que les autres membres de la série et, à partir de  $R = \text{Tm}$ , ils n'ont pas pu être stabilisés. Cette instabilité croissante peut s'expliquer à partir de simples considérations stériques. Le paramètre  $a$ , et donc les distances  $d_{\text{Cr-C}}$  ( $= a / 2$ ) des composés  $\text{RCr}_2\text{Si}_2\text{C}$  diminuent avec la taille décroissante de l'élément  $R$ . Par conséquent, il doit exister une valeur critique du rayon de  $R$  au voisinage de laquelle les distances  $\text{Cr} - \text{C}$  deviennent trop courtes (*en effet,  $d_{\text{Cr-C}} = 2,02 \text{ \AA}$  dans le carbure  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  contre  $1,98 \text{ \AA}$  dans  $\text{ErCr}_2\text{Si}_2\text{C}$* ).

Une seconde remarque concerne la stabilité relative des types  $\text{CeMg}_2\text{Si}_2$  et  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ . Ainsi, les carbures quaternaires sont stables du lanthane à l'erbium alors que les ternaires  $\text{RCr}_2\text{Si}_2$ , isotypes de  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ , n'existent qu'avec les plus petits éléments  $R (= \text{Sm}, \text{Gd} - \text{Er})$ .

Cette transformation structurale ' $\text{ThCr}_2\text{Si}_2 \rightarrow \text{CeMg}_2\text{Si}_2$ ' est tout à fait similaire à la transformation structurale ' $\text{CeFeSi} \rightarrow \text{CeScSi}$ ' rencontrée avec les composés  $\text{RTiGe}$  purs et carburés. En effet, la structure  $\text{CeFeSi}$  consiste en une intercroissance de blocs ' $\text{BaAl}_4$ ' (*blocs constitutifs de la structure-type  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$* ) et ' $\text{W}$ ', tandis que la structure  $\text{CeScSi}$  correspond à une intercroissance de blocs ' $\text{CeMg}_2\text{Si}_2$ ' et ' $\text{W}$ ' (cf. *Chapitre 1*). En quelque sorte, les structures-types  $\text{CeFeSi}$  et  $\text{CeScSi}$  sont donc aux composés  $\text{RTiGe}$  (avec ou sans  $\text{C}$ ) ce que les structures-types  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  et  $\text{CeMg}_2\text{Si}_2$  sont aux composés  $\text{RCr}_2\text{Si}_2$  (avec ou sans  $\text{C}$ ). Dans les deux cas, l'insertion du carbone entraîne une transformation structurale du bloc ' $\text{BaAl}_4$ ' en bloc ' $\text{CeMg}_2\text{Si}_2$ '

La différence fondamentale entre les composés  $\text{RCr}_2\text{Si}_2\text{C}$  et  $\text{RTiGeC}_x$  ( $0,05 \leq x \leq 0,12$ ) réside dans la proportion des polyèdres ' $\text{X}_8\text{T}_4$ ' ( $\text{X} = \text{Si}$  ou  $\text{Ge}$ ;  $\text{T} = \text{Ti}$  ou  $\text{Cr}$ ) centrés par un atome de carbone. Alors que les composés au titane sont stabilisés dans le type structural  $\text{CeScSi}$  par une quantité étonnamment faible de carbone, les affinements structuraux ont montré que tous les polyèdres ' $\text{Si}_8\text{Cr}_4$ ' sont centrés par un atome de  $\text{C}$  dans les composés au chrome. Si les composés  $\text{RTiGeC}_x$  peuvent être considérés comme des pseudo-ternaires, isotypes de  $\text{CeScSi}$ , on peut affirmer que les composés  $\text{RCr}_2\text{Si}_2\text{C}$  définissent une série de quaternaires cristallisant dans une variante d'insertion de la structure-type  $\text{CeMg}_2\text{Si}_2$ .

### 5.6.2. Propriétés magnétiques

Les composés  $\text{RCr}_2\text{Si}_2\text{C}$  ( $R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd} - \text{Dy}$ ) sont caractérisés par une mise en ordre ferromagnétique du sous-réseau de lanthanoïde à très basse température ( $T_C \leq 30 \text{ K}$ ). Nous avons représenté sur la figure 5.15 les températures de Curie observées en fonction de

l'élément R. Il est évident que ces températures ne suivent pas la loi de de Gennes [11]. D'après la formulation de de Gennes (cf *Chapitre 3, section 3.3.2*), les plus hautes températures de mise en ordre magnétique doivent être observées avec les composés au gadolinium, le moment total de spin  $S$  de l'ion  $Gd^{3+}$  étant le plus élevé de toute la série des éléments de terres rares ( $S = J = 7/2$ ,  $g_J = 2$ ). Or la température de Curie de  $GdCr_2Si_2C$  est inférieure à celles des quatre autres composés. L'interaction dominante responsable de la mise en ordre magnétique des sous-réseaux d'élément R dans ces composés n'est donc pas une interaction de type R.K.K.Y. au sens strict. Il a été démontré que des effets de champ cristallin pouvaient modifier de manière significative les températures de transition par rapport à la loi de de Gennes [12]. Il devient alors nécessaire d'ajouter à l'hamiltonien d'échange R.K.K.Y. des termes de champ cristallin pour obtenir une formulation de la température de mise en ordre qui prenne en compte ces effets. Les propriétés magnétiques des composés  $RCr_2Si_2C$  sont probablement influencées par le champ cristallin, le mécanisme d'interaction R - R étant toujours correctement décrit par la théorie R.K.K.Y. L'ion  $Gd^{3+}$  étant un ion S ( $L = 0$ ), il n'est pas perturbé par le champ cristallin en première approximation, et sa température de Curie reste donc proportionnelle au facteur de de Gennes. Les températures de Curie des autres composés sont par contre assez fortement exaltées sous l'effet du champ cristallin.

Il est intéressant de remarquer que les composés  $RCr_2Si_2$  isotypes de  $ThCr_2Si_2$  ( $R = Gd - Tm$ ) présentent des températures de mise en ordre du sous-réseau d'élément de terre rare encore plus basses que les composés  $RCr_2Si_2C$  [1]. Ainsi, le sous-réseau de gadolinium s'ordonne à une température de Néel d'environ 4,3 K dans  $GdCr_2Si_2$ , tandis que le sous-réseau de terbium s'ordonne à  $T_N \approx 2,4$  K dans  $TbCr_2Si_2$ . Des distances plus courtes entre les atomes R situés de part et d'autre des tranches  $X - T_2 - X$  (ou  $X - [T_2, C] - X$ ) permettent d'expliquer les températures de mise en ordre plus importantes observées avec les composés  $RCr_2Si_2C$ . A titre d'exemple, les distances  $d_{Tb-Tb}$  sont de 5,675(1) Å dans  $TbCr_2Si_2$  [1] contre 5,244(3) Å dans  $TbCr_2Si_2C$ . En effet, lorsque l'on passe du type structural  $ThCr_2Si_2$  à la variante d'insertion du type  $CeMg_2Si_2$ , la disparition du mode de réseau  $I$  (figure 5.1), associée à la création des liaisons R - C le long de [001], entraîne un rapprochement notable des atomes R. On notera que les interactions magnétiques R - R restent cependant très faibles pour les deux familles de composés  $RCr_2Si_2$  et  $RCr_2Si_2C$ .

De plus, des travaux récents [4, 8] ont montré que, dans les composés  $RCr_2Si_2$  isotypes de  $ThCr_2Si_2$ , le sous-réseau de chrome s'ordonne en plans (001) antiferromagnétiques avec des températures de Néel relativement élevées (730 K dans  $YCr_2Si_2$  [4]). Un calcul de structure électronique effectué sur  $YCr_2Si_2$  montre que le critère de Stoner est vérifié pour ce

composé [4], la densité d'états  $d$  du chrome étant particulièrement importante au niveau de Fermi. Un calcul polarisé en spin a ensuite permis de vérifier qu'une configuration antiferromagnétique du sous-réseau de chrome était privilégiée à 0 K.

A l'inverse, notre étude montre que le sous-réseau de chrome ne présente aucune propriété magnétique particulière dans les composés  $\text{RCr}_2\text{Si}_2\text{C}$  ( $\text{YCr}_2\text{Si}_2\text{C}$  est paramagnétique de type Pauli). Les calculs de structures électroniques que nous avons effectués ont montré qu'un composé hypothétique  $\text{YCr}_2\text{Si}_2$ , isotype de  $\text{CeMg}_2\text{Si}_2$ , remplirait le critère de Stoner, tout comme le composé  $\text{YCr}_2\text{Si}_2$ , isotype de  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ . Mais l'insertion du carbone au sein des plans (001) de chrome entraîne la modification de nombreuses liaisons Cr – Cr au profit de la création de liaisons covalentes Cr – C. La structure électronique est donc profondément modifiée, et le critère de Stoner n'est plus vérifié pour le composé  $\text{YCr}_2\text{Si}_2\text{C}$ . Le même mécanisme est de toute évidence transposable aux autres composés  $\text{RCr}_2\text{Si}_2\text{C}$  (R = La – Nd, Sm, Gd – Dy).

Il est également intéressant de comparer les arrangements magnétiques des composés  $\text{RCr}_2\text{Si}_2\text{C}$  (R = Pr, Nd, Tb, Dy) à ceux des composés  $\text{RTiGeC}_x$  (R = Tb – Tm ;  $0,05 \leq x \leq 0,12$ ) isotopes de  $\text{CeScSi}$ . Les structures cristallines des deux familles sont en effet caractérisées par la présence du même bloc élémentaire de type  $\text{CeMg}_2\text{Si}_2$ . Il est donc possible d'analyser la nature des couplages R - R à travers ce bloc en fonction du métal T (Ti ou Cr) et de la concentration en carbone.

Ainsi, les composés  $\text{RCr}_2\text{Si}_2\text{C}$  présentent de simples arrangements ferromagnétiques colinéaires du sous-réseau de lanthanoïde, tandis que les carbures  $\text{RTiGeC}_x$  sont caractérisés par des structures magnétiques plus complexes à basse température, mais toujours largement dominées par des interactions ferromagnétiques (cf *Chapitre 4*). Il faut cependant rappeler que, dans les composés  $\text{RTiGeC}_x$ , entre un quart et un dixième seulement des polyèdres ' $\text{Ge}_3\text{Ti}_4$ ' sont occupés par le carbone. Il en résulte un certain désordre chimique (fluctuations de la concentration en carbone au sein du matériau) et une frustration locale des interactions magnétiques.

En ce qui concerne l'anisotropie magnétocristalline, la direction de facile aimantation des moments magnétiques, observée à 2 K pour les composés  $\text{RCr}_2\text{Si}_2\text{C}$  (R = Pr, Nd, Tb et Dy), est toujours parallèle à l'axe  $c$ . Dans la structure-type  $\text{LaCr}_2\text{Si}_2\text{C}$  (groupe d'espace  $P4/mmm$ ), les atomes de lanthanoïde sont sur les sites 1(a) (0, 0, 0) de symétrie ponctuelle  $4/mmm$  (groupe ponctuel  $D_{4h}$ ). En symétrie quadratique, comme nous l'avons déjà vu dans le *Chapitre 3*, la direction de facile aimantation du sous-réseau de terre rare est essentiellement

déterminée par le signe du paramètre de champ cristallin du second ordre  $B_2^0$ , qui est donné par :  $B_2^0 = \alpha_J \langle r^2 \rangle (1 - \sigma_2) A_2^0$  [13]. Rappelons que  $\alpha_J$  est le coefficient de Stevens du second ordre de l'ion  $R^{3+}$  [14],  $\sigma_2$  un coefficient d'écrantage et  $A_2^0$  un paramètre qui caractérise le potentiel électrostatique créé par l'environnement. Ainsi, une direction de facile aimantation le long de [001] indique un signe négatif de  $B_2^0$ . Comme  $\alpha_J$  est négatif pour  $R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}$  et  $\text{Dy}$ , nous en déduisons que  $A_2^0$  doit être positif dans les composés  $\text{RCr}_2\text{Si}_2\text{C}$ . Malheureusement, les structures magnétiques des composés à l'holmium ( $\alpha_J < 0$ ) et surtout à l'erbium ( $\alpha_J > 0$ ) n'ont pas pu être déterminées au cours de cette étude, les échantillons contenant trop de phases parasites. Mais si l'on suppose que le paramètre  $A_2^0$  varie peu d'un composé  $\text{RCr}_2\text{Si}_2\text{C}$  à l'autre, on s'attend à ce que l'anisotropie magnétique de  $\text{HoCr}_2\text{Si}_2\text{C}$  soit axiale et celle de  $\text{ErCr}_2\text{Si}_2\text{C}$  planaire.

Enfin, l'étude du composé  $\text{CeCr}_2\text{Si}_2\text{C}$  a mis en évidence un état de valence intermédiaire du cérium, impliquant un état fondamental non magnétique. Ce phénomène traduit une instabilité de la configuration de valence du cérium, l'énergie des états  $4f$  étant de toute évidence très proche du niveau de Fermi. Nous pensons que la présence du carbone au voisinage du cérium influence la largeur de la bande  $4f$  et la configuration électronique de ce dernier. Il est à signaler que des états de valences intermédiaires ont déjà été observés pour le cérium dans de nombreux composés  $\text{CeT}_2\text{Si}_2$  isotypes de  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  où T est un élément  $3d$  (Fe, Co ou Ni) [15].

## 5.7. Conclusions et perspectives

Onze nouveaux composés quaternaires  $\text{RCr}_2\text{Si}_2\text{C}$  ( $R = \text{La} - \text{Sm}, \text{Gd} - \text{Er}, \text{Y}$ ) ont été synthétisés. Ils cristallisent dans une variante du type  $\text{CeMg}_2\text{Si}_2$ , le nouveau type structural  $\text{LaCr}_2\text{Si}_2\text{C}$ . Des calculs de structures électroniques ont permis de montrer que la stabilité de ces phases résulte de la création de liaisons covalentes  $\text{Cr} - \text{C}$ , et aussi de liaisons  $\text{R} - \text{C}$ . Ces liaisons semblent particulièrement stabilisantes pour la structure, puisque, pour  $R = \text{La} - \text{Nd}$ , des composés  $\text{RCr}_2\text{Si}_2\text{C}$  ont pu être obtenus alors que les ternaires  $\text{RCr}_2\text{Si}_2$ , isotypes de  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  correspondants, n'existent pas. La cristallographie de ces nouveaux matériaux est à rapprocher de celle des composés  $\text{RTiGeC}_x$  étudiés au chapitre précédent. Dans les deux cas, l'existence de ces carbures résulte de la transformation structurale du bloc ' $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ ', présent

dans les ternaires, en bloc 'CeMg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>', caractéristique des carbures pseudo-ternaires ou quaternaires.

Les composés RCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>C présentent une mise en ordre ferromagnétique du sous-réseau de lanthanoïde (R = Pr, Nd, Gd - Dy) avec des températures de Curie inférieures à 30 K. Le chrome ne porte pas de moment magnétique en accord avec la faible densité d'états *d* au niveau de Fermi induite par les liaisons covalentes Cr - C. Ainsi, d'un côté, le carbone permet de passer de couplages R - R antiferromagnétiques dans les ternaires RCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> à des couplages R - R ferromagnétiques dans les composés RCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>C. Mais, en contrepartie, il 'détruit' le magnétisme du sous-réseau de chrome.

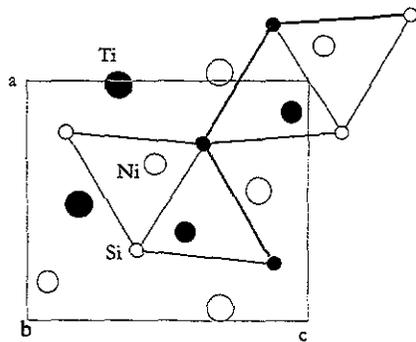
Dans la poursuite de cette étude, il sera intéressant de stabiliser des composés quaternaires RT<sub>2</sub>X<sub>2</sub>C isotypes de LaCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>C (X = Si ou Ge) avec des métaux T autres que le chrome (Mn, Fe, Co ou Ni) et d'étudier ainsi l'influence d'une coordination rectangulaire en métalloïde sur le magnétisme du sous-réseau T. Il serait également souhaitable de faire coexister le ferromagnétisme du sous-réseau de lanthanoïde avec un magnétisme itinérant *3d* issu du sous-réseau de métal de transition. L'anisotropie de l'élément de terre rare, associée à la mise en ordre du sous-réseau de T à haute température, permettrait, éventuellement, d'envisager des propriétés d'aimants permanents. Des calculs de structures électroniques devront également être développés, afin de prévoir et d'expliquer l'existence et les propriétés électroniques de ces éventuels composés RT<sub>2</sub>X<sub>2</sub>C isotypes de LaCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>C à sous-réseau T magnétique.

Enfin, d'un point de vue plus fondamental, la mise en évidence d'un état de valence intermédiaire du cérium dans le composé CeCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>C mérite une étude plus approfondie, à la fois théorique et expérimentale, du comportement du cérium dans ce type de matériau. Ainsi, l'étude d'une possible solution solide CeCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>C<sub>x</sub> est, selon nous, indispensable. Ce travail nécessitera notamment des expériences d'absorption X, couplées à des calculs de structures électroniques tenant compte des effets relativistes et des corrélations entre électrons *4f*, afin de juger de l'influence de l'environnement en carbone du cérium sur sa valence.

## *Bibliographie*

1. A. Dommann, F. Hulliger, J. Less-Common Met. 138 (1988) 113.
2. A.S. Sobolev, O.I. Bodak, E.I. Gladyshevskii, Inorg. Mater. 7 (1971) 37.
3. G.M. Sheldrick, SHELXL97. Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Gottingen, Germany, 1997.
4. I. Ijjaali, Thèse Université Nancy I, 1999, Nancy.
5. E. Gustenau, P. Herzig, A. Neckel, J. Solid State Chem. 129 (1997) 147
6. D. Johrendt, C. Felser, O. Jepsen, O.K. Andersen, A. Mewis, J. Rouxel, J. Solid State Chem. 130 (1997) 254.
7. I.B. Shameem Banu, M. Rajagopalan, G. Vaitheeswaran, Solid State Commun. 116 (2000) 451.
8. O. Moze, M. Hofmann, K.H.J. Buschow, J. Alloys Comp. 308 (2000) 60.
9. M. Atoji, J. Chem. Phys. 46 (1967) 1891.
10. C. Tang, S. Fan, M. Zhu, J. Alloys Comp. 299 (2000) 1.
11. P.G. de Gennes, J. Phys. Radium 23 (1962) 510.
12. D.R. Noakes, G.K. Shenoy, Phys. Lett. 91A (1982) 35.
13. J.E. Greedan, C.N. Rao, J. Solid State Chem. 6 (1973) 387.
14. K.W.H. Stevens, Proc. Phys. Soc. (London) A65 (1952) 209.
15. C. Ammarguella, M. Escorne, A. Mauger, E. Beaurepaire, M.F. Ravet, G. Krill, F. Lapiere, P. Haen, C. Godart, Phys. Stat. Sol. (b) 143 (1987) 159.

Figure 6.1 : Projections des trois structures TiNiSi, CeFeSi (suivant [010]) et ZrNiAl (suivant [001]).

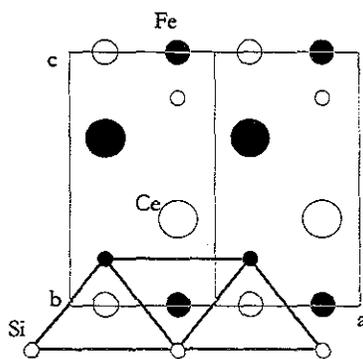


structure-type TiNiSi

*Pnma*

(atomes en noir :  $z = \frac{3}{4}$ ,

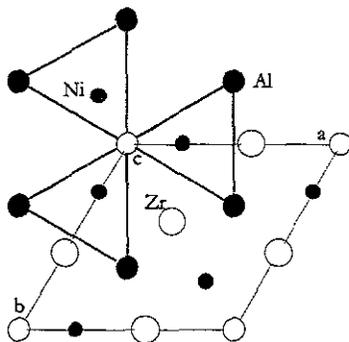
sinon :  $z = \frac{1}{4}$  )



structure-type CeFeSi

*P4/mmm*

(atomes en noir :  $y = \frac{3}{4}$  , sinon :  $y = \frac{1}{4}$  )



structure-type ZrNiAl

*P-62m*

(atomes en noir :  $z = 0$ , sinon :  $z = \frac{1}{2}$  )



TiNiSi, les tétraèdres  $MnX_4$  partagent toujours des arêtes, mais constituent des chaînes infinies selon la direction [010], et chaque atome de manganèse n'a plus, alors, que deux autres atomes Mn premiers voisins.

L'existence des composés TbMnSi et NdMnGe présentant une forme basse température isotype de CeFeSi et une forme haute température isotype de TiNiSi a permis la comparaison du comportement magnétique du sous-réseau de manganèse dans les deux structures [2]. La forte influence des contacts interatomiques Mn – Mn et Mn – X sur la nature des couplages et sur l'amplitude du moment du manganèse a ainsi été confirmée. L'étude des composés RMnSi (R = Dy, Ho, Lu,  $Sc_{0,9}Lu_{0,1}$ ) isotypes de TiNiSi [2, 3] a également montré que leurs propriétés magnétiques étaient en bon accord avec les précédentes conclusions.

Parmi les germaniures isotypes de TiNiSi, le composé TbMnGe a également été étudié [4]. Avec des distances Mn – Mn de 3,018 Å [5], il adopte une structure magnétique hélicoïdale à 2 K, caractérisée par des chaînes en zigzag Mn – Mn antiferromagnétiques. Avec les éléments R plus petits, les composés ScMnGe isotype de ZrNiAl [6] et RMnGe (R = Dy – Tm) isotypes de  $Co_2Si$  [7] étaient signalés avant notre étude. De plus, d'après la référence [7], TbMnGe serait isotype de  $Co_2Si$  à la fusion. Rappelons que le type structural  $Co_2Si$  correspond simplement à une distribution aléatoire des atomes Mn et Ge sur les sites de Ni et Si de la structure-type TiNiSi. Il est important d'insister sur le fait que la diffraction des rayons X sur poudre ne permet pas de distinguer sans ambiguïté ces deux types structuraux.

Nous avons donc, dans un premier temps, repris l'étude des composés RMnGe (R = Dy – Lu, Y), afin de préciser leur cristallographie. La diffraction des rayons X sur monocristaux et la diffraction des neutrons a clairement montré qu'ils adoptaient tous la structure-type TiNiSi. Au cours de ce travail, nous sommes également parvenus à préparer le nouveau composé TmMnGe isotype de ZrNiAl que nous avons caractérisé par diffraction des rayons X sur monocristal.

De la même manière, nous avons cherché à compléter la série des siliciures RMnSi. Jusqu'alors, le composé YMnSi n'avait été signalé que sous une forme isotype de CeFeSi obtenue sous pression [8]. Nos synthèses ont permis d'obtenir, dans des conditions standards, YMnSi sous une autre forme structurale isotype de TiNiSi. Le composé ErMnSi isotype de TiNiSi a également été préparé.

Afin de compléter notre systématique concernant l'étude du comportement magnétique du sous-réseau de manganèse, tous les composés ont, dans un second temps, été

Tableau 6.1 : Paramètres de maille des composés RMnGe (R = Gd – Tm, Y) et RMnSi (R = Y et Er) isotyp de TiNiSi

Composé	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )
GdMnGe	7,139(1)	4,168(1)	8,195(2)	243,9(1)
TbMnGe [5]	7,077(1)	4,132(1)	8,166(1)	238,8(1)
DyMnGe	7,046(2)	4,118(1)	8,143(2)	236,3(2)
HoMnGe	7,016(1)	4,094(1)	8,125(3)	233,4(2)
ErMnGe	6,979(2)	4,079(1)	8,091(2)	230,3(2)
TmMnGe	6,949(1)	4,056(1)	8,067(1)	227,4(1)
YMnGe	7,046(3)	4,115(1)	8,179(4)	237,1(3)
ErMnSi	6,905(3)	4,029(1)	7,914(4)	220,2(3)
YMnSi	6,976(4)	4,074(2)	8,010(4)	227,7(4)

Tableau 6.2 : Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes des composés TbMnGe [5], ErMnGe et TmMnGe.

Site	Atome	$x$	$y$	$z$	$B_{eq}$ (Å <sup>2</sup> )
<i>TbMnGe type TiNiSi</i>					
4(c)	Tb	0,0236(1)	0,25	0,6785(1)	0,40(3)
4(c)	Mn	0,1399(3)	0,25	0,0581(4)	0,60(6)
4(c)	Ge	0,2732(2)	0,25	0,3788(3)	0,48(4)
<i>ErMnGe type TiNiSi (R = 5,34 %)</i>					
4(c)	Er	0,0276(1)	0,25	0,6780(1)	0,96(1)
4(c)	Mn	0,1377(3)	0,25	0,0574(3)	0,99(4)
4(c)	Ge	0,2690(2)	0,25	0,3756(2)	0,96(3)
<i>TmMnGe type ZrNiAl (R = 3,37 %)</i>					
3(g)	Tm	0,5817(1)	0	½	0,77(1)
3(f)	Mn	0,2328(3)	0	0	0,81(2)
2(c)	Ge1	1/3	2/3	0	0,66(2)
1(b)	Ge2	0	0	½	1,03(4)

Tableau 6.3 : Principales distances interatomiques (Å) et dilatations relatives correspondantes dans les composés TbMnGe et ErMnGe isotypes de TiNiSi.

	<i>type TiNiSi</i>				<i>type ZrNiAl</i>			
	TbMnGe		ErMnGe		TmMnGe			
	$d_{inter}$ (Å)	$\Delta$ (%)	$d_{inter}$ (Å)	$\Delta$ (%)	$d_{inter}$ (Å)	$\Delta$ (%)		
2R-Ge	2,983(1)	-5,3	2,945(2)	-5,8	4R-Ge	2,927(1)	-6,0	
2R-Ge	3,000(1)	-4,8	2,961(2)	-5,3		R-Ge	2,894(1)	-7,1
R-Ge	3,019(2)	-4,2	2,977(2)	-4,8	2Mn-Ge	2,618(2)	-2,1	
2Mn-Ge	2,607(2)	-2,5	2,602(2)	-2,7	2Mn-Ge	2,721(2)	+1,8	
Mn-Ge	2,648(3)	-0,9	2,636(3)	-1,4		2Mn-Mn	2,789(4)	+6,9
Mn-Ge	2,780(4)	+4,0	2,738(3)	+2,4	2Mn-R	3,176(2)	+4,1	
2Mn-Mn	3,018(3)	+15,7	2,958(3)	+13,4		4Mn-R	3,251(1)	+6,6
2Mn-R	3,198(2)	+3,6	3,180(2)	+3,9	Mn-R			
Mn-R	3,208(3)	+3,9	3,170(3)	+3,6				
Mn-R	3,333(3)	+8,0	3,329(3)	+8,8				
2Mn-R	3,300(2)	+6,9	3,259(2)	+6,5				

caractérisés par des mesures magnétiques macroscopiques et par diffraction des neutrons sur poudre.

Nous avons ensuite cherché à relier les propriétés magnétiques du manganèse (et notamment l'amplitude du moment  $\mu_{Mn}$ ) aux liaisons chimiques Mn – Mn et Mn - X dans les composés RMnX. Dans ce but, de nombreux calculs théoriques *ab initio* ont été effectués.

Enfin, à la fin de ce chapitre sont présentés les résultats issus d'une première expérience au cours de laquelle nous avons tenté d'appréhender l'influence de la pression sur le comportement magnétique du sous-réseau de manganèse.

## 6.2. Etude des composés RMnSi (R = Y, Er) et RMnGe (R = Y, Gd, Dy – Tm) isotypes de TiNiSi

### 6.2.1. Résultats cristallographiques

Pour tous les composés, les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre enregistrés avec les échantillons 'bruts de fusion', ainsi qu'avec les échantillons recuits sont caractéristiques de la structure-type TiNiSi ou Co<sub>2</sub>Si. Les expériences de diffraction neutronique (*cf. section 6.2.3.*) permettront d'établir sans ambiguïté leur appartenance au type TiNiSi. Les paramètres de maille affinés sont présentés dans le tableau 6.1.

Dans la structure orthorhombique de type TiNiSi (groupe d'espace *Pnma*), les atomes occupent tous des sites 4(c) ( $x_i, \frac{1}{4}, z_i$ ). Etant donné le grand nombre de coordonnées ajustables, la connaissance précise des distances interatomiques Mn – Mn et Mn – X nécessite des expériences de diffraction des rayons X sur monocristaux. Les structures cristallographiques des siliciures TbMnSi et LuMnSi [9] et du germaniure TbMnGe [5] ayant déjà été déterminées, nous avons entrepris une étude sur monocristal du composé ErMnGe. Les conditions d'enregistrement et d'affinement des données sont regroupées dans l'*Annexe A*. Les meilleurs affinements ont été effectués en considérant une structure de type TiNiSi (R = 5 %). Les coordonnées atomiques, ainsi que les principales distances interatomiques sont présentées dans les tableaux 6.2 et 6.3, et comparées avec celles observées dans TbMnGe [5].

Les distances Mn – Ge sont plus contractées dans le composé à l'erbium, et le tétraèdre MnGe<sub>4</sub> est moins déformé que dans le composé au terbium. Des phénomènes similaires avaient déjà été observés avec les siliciures RMnSi lorsque la taille de R diminuait [9]. Toutefois, les distances  $d_{Mn-X}$  restent relativement importantes, du même ordre de grandeur que dans les composés RMnX isotypes de CeFeSi [10]. Les liaisons Mn - X doivent

donc être également plus faibles et moins covalentes que les liaisons T – X observées dans les autres composés RTX isotypes de CeFeSi où T = Fe, Co, Ru et X = Si, Ge.

Avec les germaniures, la distance Mn – Mn le long des chaînes en zigzag passe de 3,018(3) Å à 2,958(3) Å lorsque l'on remplace le terbium par l'erbium, ce qui, compte tenu des précédentes études [1-4], impliquerait des couplages Mn – Mn antiferromagnétiques dans toute la série R(= Tb – Tm)MnGe.

Il est intéressant de remarquer que la présence de cristaux de structure-type TiNiSi dans les échantillons de TbMnGe [5] et ErMnGe, obtenus à la fusion, confirme définitivement la stabilisation du type TiNiSi pour les composés R(= Tb – Er)MnGe, et ce quel que soit le traitement thermique effectué. Ce résultat permet de préciser ceux de Morozkin [7].

Par ailleurs, les diagrammes de diffraction des rayons X montrent que le composé TmMnGe existe dans les deux structures TiNiSi et ZrNiAl, la forme ZrNiAl étant obtenue lorsque l'échantillon est fondu puis trempé. Nous avons effectué une étude structurale sur monocristal de ce composé dans sa forme hexagonale. Les principales données cristallographiques sont regroupées dans le tableau 6.2. Cette fois, la distance interatomique Mn – Mn ( $d_{Mn-Mn} = 2,79$  Å, tableau 6.3) impliquerait un sous-réseau de manganèse avec des couplages directs Mn - Mn ferromagnétiques. Malheureusement, nous ne sommes pas parvenus à préparer un échantillon de TmMnGe de type ZrNiAl assez pur pour confirmer cette hypothèse. La présence des deux formes structurales TiNiSi (haute température) et ZrNiAl (basse température) pour le composé TmMnGe nous permet de conclure que le rayon critique ( $r_c$ ) de l'élément R pour la transition structurale TiNiSi → ZrNiAl est proche du rayon ionique de  $Tm^{3+}$ , c'est-à-dire  $r_c \approx 0,88$  Å. Une étude précédente [3] a montré que le composé  $Sc_{0,9}Lu_{0,1}MnSi$  est isotype de TiNiSi tandis que ScMnSi est isotype de ZrNiAl [6]. Le rayon critique  $r_c$  pour les siliciures RMnSi est donc d'environ 0,77 Å. Comme l'évolution structurale CeFeSi → TiNiSi, l'évolution TiNiSi → ZrNiAl dans les composés équiatomiques RMnX dépend de la nature de l'élément non métallique.

### 6.2.2. Mesures magnétiques

Rappelons que dans les composés RMnSi isotypes (R =  $Sc_{0,9}Lu_{0,1}$ , Lu, Ho [3], Tb, Dy [2]) ainsi que dans les composés TbMnGe [4] et NdMnGe [2], il a été montré que le sous-réseau de manganèse s'ordonne à des températures supérieures à l'ambiante, et que les transitions de Néel observées à basse température proviennent de la mise en ordre du sous-réseau de lanthanoïde R.

Figure 6.2 : Variation thermique de la susceptibilité magnétique de GdMnGe, DyMnGe, HoMnGe, ErMnGe et TmMnGe ( $H_{appl} = 2500$  Oe).

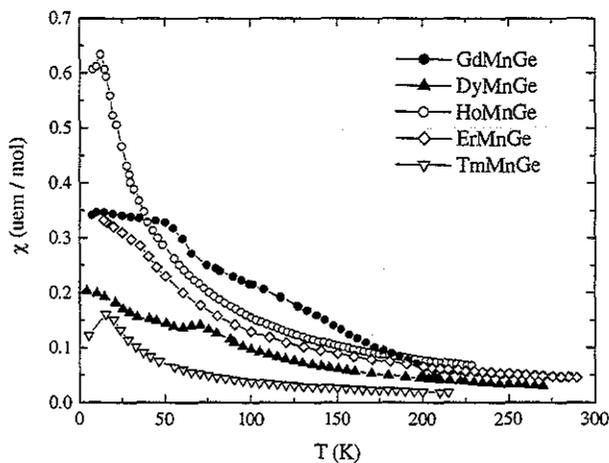


Figure 6.3 : Variation thermique de la susceptibilité magnétique de ErMnSi, YMnSi et YMnGe ( $H_{appl} = 5000$  Oe).

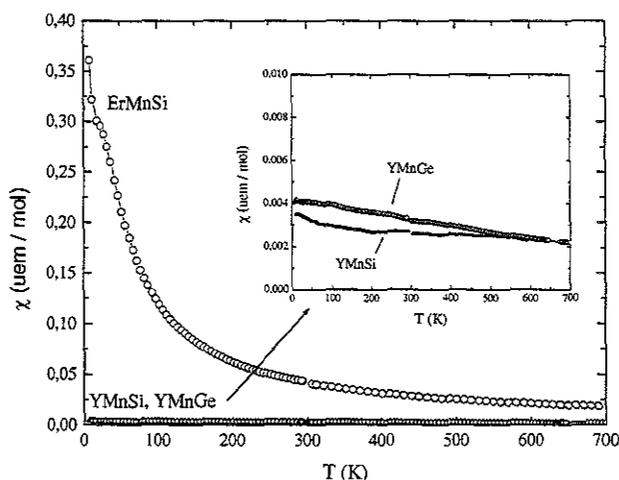
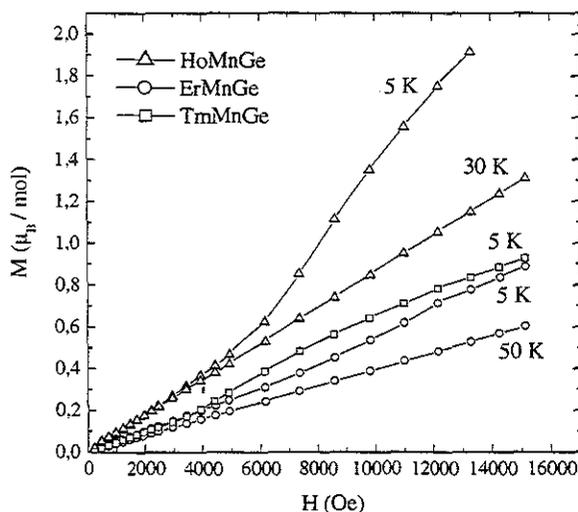


Tableau 6.4 : Principales données magnétiques des composés RMnGe (R = Nd, Gd-Tm, Y) et RMnSi (R = Er, Y).

Composé	$T_N$ (K)	$T_T$ (K)	$\theta_p$ (K)	$\mu_{eff}$ ( $\mu_B/mol$ )	$\mu_{Mn}$ ( $\mu_B$ )
NdMnGe [2]	430	150	-31	5,3(2)	3,9(2)
GdMnGe	490(10)	200(5), 60(5)	64(5)	8,6(2)	3,4(2)
TbMnGe [4]	510	190	39	10,6(1)	4,2(1)
DyMnGe	-	70(5)	24(5)	11,2(1)	3,4(1)
HoMnGe	-	12(5)	11(1)	11,2(1)	3,6(1)
ErMnGe	-	-	-34(2)	10,4(1)	4,0(1)
TmMnGe	-	17(5)	-36(2)	8,7(1)	4,2(1)
YMnGe	-	-	-78(10)	3,6(1)	3,6(1)
ErMnSi	-	-	-10(2)	10,1(1)	3,2(1)
YMnSi	-	-	-97(5)	3,6(1)	3,6(1)

Figure 6.4 : Evolution de l'aimantation en fonction d champ magnétique appliqué pour les composés HoMnGe, ErMnGe et TmMnGe à 30 et 5 K.



Les variations thermiques de la susceptibilité magnétique entre 300 et 5 K pour les composés R(= Gd, Dy – Tm, Y)MnGe et R(= Er, Y)MnSi sont représentées sur les figures 6.2 et 6.3. Les principales données magnétiques, issues de ces mesures, sont regroupées dans le tableau 6.4. Pour tous les composés, la variation thermique de la susceptibilité au dessus d'environ 500 K obéit à une loi de type Curie – Weiss modifiée.

Les composés R(= Dy – Tm)MnGe sont caractérisés par des transitions de Néel à basse température ( $T \leq 200$  K), mais aucune déviation significative par rapport à la loi de Curie – Weiss modifiée n'est observée au-dessus de 300 K. Une analyse minutieuse de l'évolution thermique de l'inverse de la susceptibilité du composé GdMnGe permet de distinguer une légère déviation par rapport à la loi de Curie – Weiss modifiée à  $T_N \approx 490$  K, température qui correspond très probablement à la mise en ordre du sous-réseau de manganèse.

L'épaule observé à environ 25 K sur la courbe correspondant à l'échantillon ErMnSi provient de la transition antiferromagnétique  $\rightarrow$  ferromagnétique de l'impureté ErMn<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, présente en très faible quantité [11].

Enfin, aucune transition magnétique n'a pu être détectée sur toute la gamme de température pour les deux composés YMnSi et YMnGe.

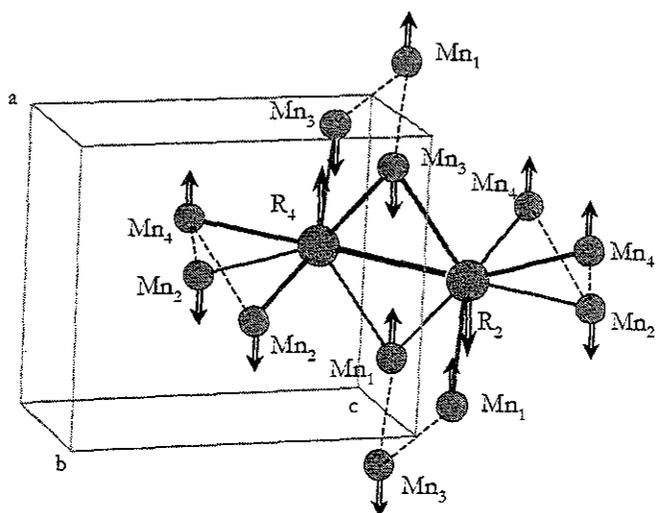
Dans tous les cas, le moment effectif obtenu est supérieur au moment théorique de l'ion libre  $R^{3+}$ , ce qui confirme la présence d'un moment magnétique non nul sur le manganèse. Les valeurs des températures de Curie paramagnétiques ( $\theta_p$ , tableau 6.4) traduisent la nature antiferromagnétique des interactions dominantes dans les composés YMnGe, ErMnGe, TmMnGe, YMnSi et ErMnSi, tandis que des tendances ferromagnétiques caractérisent les composés GdMnGe, DyMnGe et HoMnGe.

Les mesures d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué révèlent des transitions métamagnétiques à très basse température pour les composés HoMnGe, ErMnGe et TmMnGe (figure 6.4). Les champs critiques ( $H_c$ ) sont voisins de 5 - 6 kOe et les valeurs maximales d'aimantation ( $M_{max}$ ) obtenues à 5 K sont de  $1,9 \mu_B / u.f.$  (sous 13 kOe),  $0,9 \mu_B / u.f.$  et  $0,9 \mu_B / u.f.$  (sous 15 kOe), respectivement.

### 6.2.3. Etude par diffraction des neutrons

Les mesures de diffraction des neutrons sur poudre ont été effectuées sur les échantillons recuits de R(= Dy – Tm, Y)MnGe et R(= Er, Y)MnSi, afin de s'assurer de leur homogénéité. Dans tous les cas, des thermogrammes ont été enregistrés de 300 à 2 K, et des

Figure 6.5 : Représentation tridimensionnelle des atomes de manganèse entourant les atomes  $R_2$  et  $R_4$  dans la structure type  $TiNiSi$ . Les chaînes en zigzag Mn-Mn sont indiquées par des lignes en pointillés. Si l'on considère des couplages  $Mn_2$ - $Mn_4$  (et  $Mn_1$ - $Mn_3$ ) antiferromagnétiques au sein des chaînes, un champ moléculaire non nul est mis en évidence sur les atomes R, et implique des couplages  $R_2$ - $R_4$  antiferromagnétiques.



diffractionnogrammes ont été obtenus pour des temps de comptage plus longs à 300 et 2 K, ainsi qu'à des températures choisies en fonction des résultats des mesures magnétiques macroscopiques. Dans le cas de YMnSi, l'utilisation d'un four monté sur le diffractomètre D1b de l'I.L.L. a permis des mesures jusqu'à 570 K.

Etant données les longueurs de Fermi très différentes du manganèse ( $-3,73 \text{ fm}$ ) et du germanium ( $8,78 \text{ fm}$ ) ou du silicium ( $4,15 \text{ fm}$ ), la diffraction des neutrons sur poudre nous a permis de confirmer sans ambiguïté la structure cristalline de tous nos composés. Les diagrammes enregistrés à 300 K confirment clairement le type structural TiNiSi. Des tentatives d'affinement des intensités nucléaires en inversant les positions du manganèse et du métalloïde ont toujours mené à de très mauvais accords entre intensités calculées et intensités observées. Un éventuel mélange entre le manganèse et le métalloïde sur leurs sites 4(c) respectifs, comme proposé par Morozkin et al. [7], est donc à exclure.

Dans la structure-type TiNiSi (groupe d'espace  $Pnma$ ), tous les atomes occupent des sites 4(c) et, dans la description des structures magnétiques, les atomes magnétogènes seront notés comme suit :

Mn <sub>1</sub>	$x_{Mn}, \frac{1}{4}, z_{Mn}$	R <sub>1</sub>	$x_R, \frac{1}{4}, z_R$
Mn <sub>2</sub>	$\frac{1}{2} - x_{Mn}, \frac{3}{4}, \frac{1}{2} + z_{Mn}$	R <sub>2</sub>	$\frac{1}{2} - x_R, \frac{3}{4}, \frac{1}{2} + z_R$
Mn <sub>3</sub>	$-x_{Mn}, \frac{3}{4}, -z_{Mn}$	R <sub>3</sub>	$-x_R, \frac{3}{4}, -z_R$
Mn <sub>4</sub>	$\frac{1}{2} + x_{Mn}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2} - z_{Mn}$	R <sub>4</sub>	$\frac{1}{2} + x_R, \frac{1}{4}, \frac{1}{2} - z_R$

Si l'on tient compte de cette notation, les chaînes de manganèse (le long de l'axe  $b$ ) sont des chaînes Mn<sub>1</sub> – Mn<sub>3</sub> ou Mn<sub>2</sub> – Mn<sub>4</sub>. Les atomes de lanthanoïde sont entourés par six atomes de manganèse, appartenant à trois chaînes adjacentes : R<sub>1</sub> (ou 4) est environné par deux chaînes (Mn<sub>1</sub>-Mn<sub>3</sub>) et une chaîne (Mn<sub>2</sub>-Mn<sub>4</sub>), tandis que R<sub>2</sub> (ou 3) est entouré par deux chaînes (Mn<sub>2</sub>-Mn<sub>4</sub>) et une chaîne (Mn<sub>1</sub>-Mn<sub>3</sub>). Par conséquent, comme on peut l'observer sur la figure 6.5, un couplage Mn – Mn antiferromagnétique au sein des chaînes crée un champ moléculaire non nul sur chaque site R.

Les différents arrangements magnétiques décrits dans la suite ont été, pour la plupart, rencontrés dans les études précédentes des composés TbMnGe et RMnSi (R = Tb – Ho) [2, 3, 4].

### 6.2.3.1. DyMnGe

Les nombreux diagrammes de diffraction enregistrés mettent en évidence trois domaines d'ordre magnétique, au-dessus de 228 (5) K, entre 228 (5) et 75 (5) K, et en dessous

Figure 6.6 : Diagrammes de diffraction neutronique de DyMnGe à 300, 120, et 2 K ( $\lambda = 2,41 \text{ \AA}$ ).

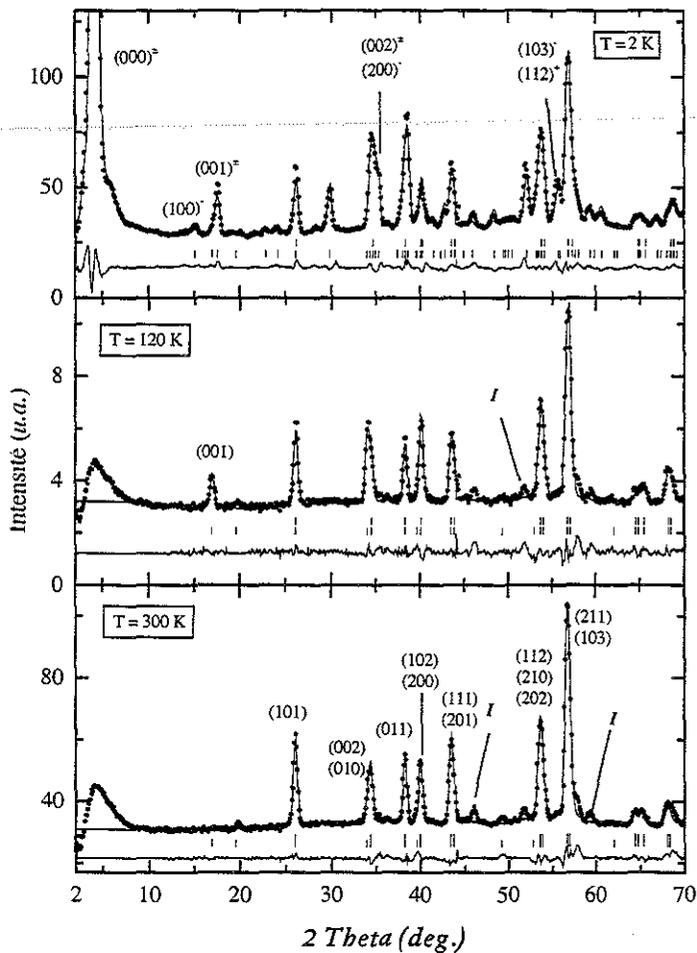
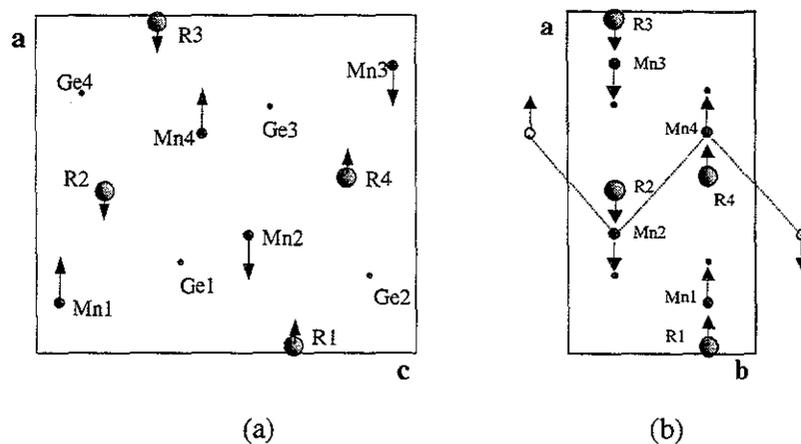


Tableau 6.5 : Résultats des affinements des diffractogrammes neutroniques de DyMnGe.

	300 K	120 K	2 K
$a$ (Å)	7,037(2)	6,993(2)	6,981(2)
$b$ (Å)	4,094(1)	4,091(1)	4,083(1)
$c$ (Å)	8,092(3)	8,073(3)	8,026(3)
$x_{Dy}$	0,022(1)	0,024(2)	0,018(1)
$z_{Dy}$	0,676(1)	0,6771(9)	0,679(1)
$x_{Mn}$	0,116(5)	0,110(8)	0,150(6)
$z_{Mn}$	0,0803(3)	0,084(4)	0,059(3)
$x_{Ge}$	0,277(2)	0,275(3)	0,280(3)
$z_{Ge}$	0,375(2)	0,376(2)	0,356(3)
$\mu_{Mn}$ ( $\mu_B$ )	2,04(18)	2,69(10)	3,37(14)
$\mu_{Dy}$ ( $\mu_B$ )	1,53(14)	3,94(8)	8,87(13)
$\alpha_{Mn}$ ( $^\circ$ )	-	-	-105(2)
$\alpha_{Dy1}$ ( $^\circ$ )	-	-	-14(2)
$\alpha_{Dy4}$ ( $^\circ$ )	-	-	-47(2)
$q_x$ (u.r.r.)	-	-	0,2278(4)
$R_n$ (%)	4,81	6,64	8,65
$R_m$ (%)	8,63	8,66	11,20
$R_{wp}$ (%)	13,6	17,5	16,9
$R_e$ (%)	2,70	7,73	1,47

Figure 6.7 : Structure magnétique à l'ambiante des composés DyMnGe et HoMnGe : projections selon [010] (a) et selon [001] (b). Les chaînes en zigzag Mn - Mn sont indiquées par des lignes en pointillés.



de 75 (5) K (figure 6.6). Rappelons qu'aucune transition magnétique n'avait pu être observée au-dessus de 75 K lors des mesures de susceptibilité.

#### 6.2.3.1.1. Structure magnétique à 300 K

A 300 K, le diffractogramme neutronique est caractérisé par la présence de la réflexion magnétique (010), interdite par le groupe d'espace  $Pnma$ , ce qui implique un arrangement antiferromagnétique de type *anti n*.

Le module du facteur de structure de cette raie peut s'écrire :

$$|F(010)| \propto M_1 - M_2 - M_3 + M_4,$$

où  $M_i$  est le moment magnétique de l'atome  $i$ . Dans ces conditions, le module du facteur de structure est non nul si :

$$M_1 = M_4 = -M_2 = -M_3,$$

indiquant ainsi la conservation du mode de translation **a**.

Les meilleurs résultats d'affinements ont été obtenus en alignant les moments du manganèse le long de la direction [100]. Afin d'améliorer l'accord entre les intensités observées et calculées ( $R_m = 8,6 \%$ , tableau 6.5), il a été nécessaire de considérer un moment magnétique non nul sur le dysprosium, probablement induit par le champ moléculaire non nul sur son site (figure 6.5). La structure magnétique du composé DyMnGe à 300 K est représentée sur la figure 6.7.

A 300 K, le moment magnétique du manganèse s'affine à  $2,04(18) \mu_B$ , et celui du dysprosium à  $1,53(14) \mu_B$ . L'absence de la raie (001) s'explique par une valeur presque nulle du module de son facteur de structure  $F(001)$ . Cette valeur particulière est obtenue pour un rapport  $\mu_{Dy} / \mu_{Mn} = -(f_{Mn} \sin(2\pi z_{Mn})) / (f_{Dy} \sin(2\pi z_{Dy}))$  d'environ 0,6. Cette valeur est proche de celle déduite de nos affinements.

#### 6.2.3.1.2. Structure magnétique à 120 K

Le diffractogramme neutronique à 120 K est caractérisé par la présence de la raie (001), dont l'intensité augmente doucement entre 230 et 100 K. Ceci s'explique par l'augmentation du moment magnétique du dysprosium, l'arrangement magnétique restant le même qu'à 300 K (figure 6.7). Ainsi, à 120 K, les valeurs affinées des moments sont :  $\mu_{Mn} = 2,69(10) \mu_B$  et  $\mu_{Dy} = 3,94(8) \mu_B$  ( $R_m = 8,7 \%$ , tableau 6.5).

Figure 6.8 : Variation thermique de la composante  $q_z$  du vecteur de propagation pour le composé DyMnGe.

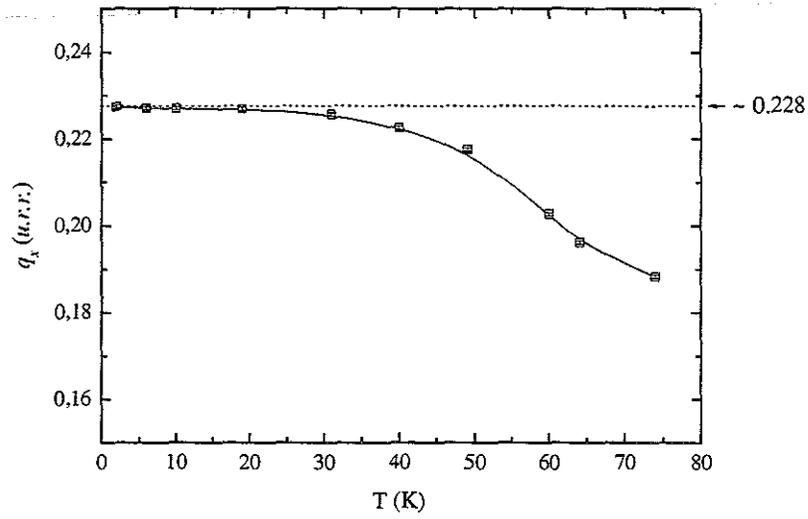
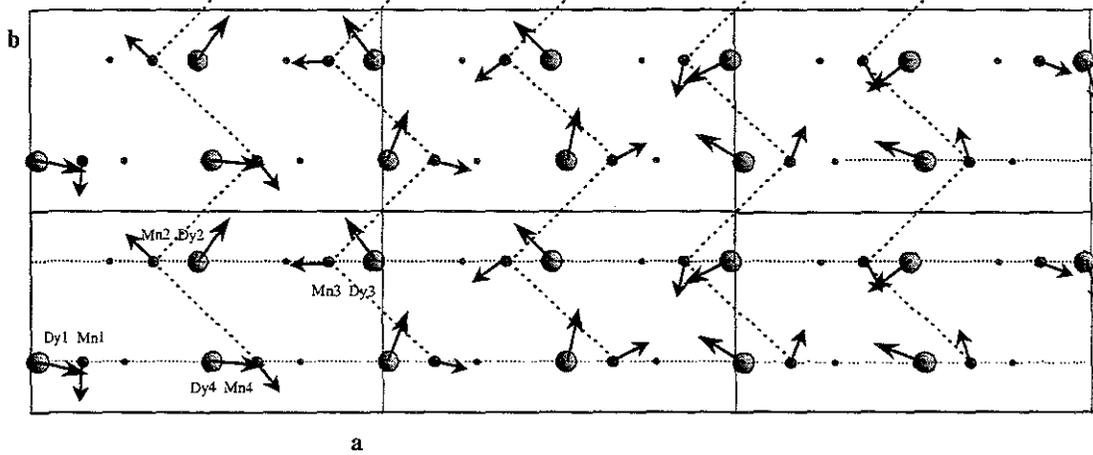


Figure 6.9 : Projection le long de [001] de la structure magnétique du composé DyMnGe à 2 K.



### 6.2.3.1.3. Comportement magnétique à basse température ( $T < 75$ K)

En dessous de 75 K, les réflexions magnétiques observées précédemment disparaissent et de nouvelles raies apparaissent (figure 6.6). Celles-ci s'indexent parfaitement en considérant un vecteur de propagation  $(q_x, 0, 0)$ . La valeur de la composante  $q_x$  augmente fortement entre 75 et 40 K (figure 6.8), puis reste à peu près constante ( $\sim 0,228$  u.r.r.) jusqu'à 2 K.

- *Structure magnétique à 2 K*

Les amplitudes des moments magnétiques, les angles de phase ( $\alpha$ ) et les angles d'Euler ( $\phi$ ) ont été affinés en considérant un arrangement de type '*spirale cycloïde*' pour les deux sous – réseaux de manganèse et de dysprosium. Les angles de phase correspondant aux différents atomes magnétiques sont définis par les relations suivantes :

$$\alpha_{Dy1} = \alpha_{Dy4} = -\alpha_{Dy2} = -\alpha_{Dy3},$$

$$\alpha_{Mn1} = \alpha_{Mn4} = -\alpha_{Mn2} = -\alpha_{Mn3},$$

tandis que l'angle de rotation de la direction du moment porté par chaque atome est donné par la relation :

$$\phi_i = (x_i \cdot q_x \cdot 360) + \alpha_i,$$

où  $x_i$  est la coordonnée de l'atome  $i$ ,  $q_x$  la composante du vecteur de propagation et  $\alpha_i$  la phase de l'atome considéré. Les meilleurs affinements conduisent à placer le plan de rotation des moments magnétiques parallèlement au plan (001) ( $R_m = 12,3$  %). Cependant, ce modèle ne permettait pas d'expliquer la présence de la réflexion (100) interdite par le mode de réseau a. Nous avons donc redéfini les angles de phase correspondant aux atomes de dysprosium comme suit :

$$\alpha_{Dy1} = -\alpha_{Dy2} \neq \alpha_{Dy4} = -\alpha_{Dy3}.$$

En appliquant ce modèle, le moment magnétique du manganèse à 2 K s'affine à  $3,37(14) \mu_B$  et celui du dysprosium à  $8,87(13) \mu_B$  ( $R_m = 11,2$  %, tableau 6.5). Une projection de la structure magnétique parallèlement à la direction [001] est représentée sur la figure 6.9.

*Remarque : un autre modèle magnétique pourrait expliquer la présence de la réflexion (100), à savoir un basculement du plan de chacune des spirales, leurs normales tournant dans le plan (011) et faisant des angles  $\chi_{Mn}$  et  $\chi_{Dy}$  avec l'axe c. Comme dans la référence [2],*

Figure 6.10 : Thermogramme neutronique du composé HoMnGe entre 300 et 2 K ( $\lambda = 2,524 \text{ \AA}$ ).

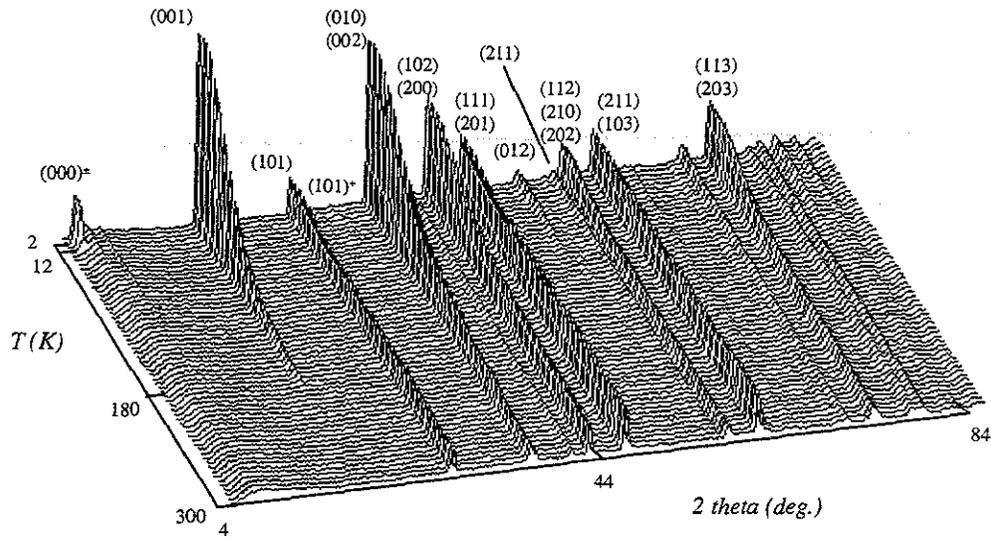


Figure 6.11 : Diagrammes de diffraction neutronique de HoMnGe à 300, 30 et 2 K ( $\lambda = 2,524 \text{ \AA}$ ,  $I = \text{impureté}$ ).

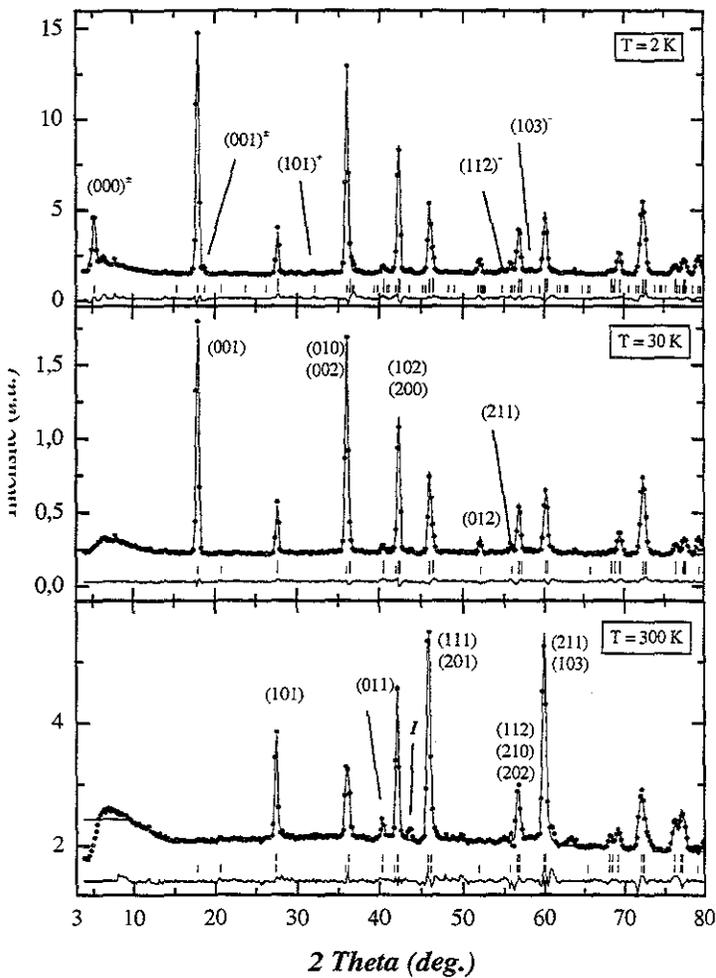


Tableau 6.6 : Résultats des affinements des diffractogrammes neutroniques de HoMnGe.

	300 K	30 K	2 K
$a$ (Å)	7,006(1)	6,978(2)	6,980(1)
$b$ (Å)	4,091(1)	4,0839(7)	4,0835(5)
$c$ (Å)	8,104(2)	8,078(2)	8,077(1)
$x_{\text{Ho}}$	0,033(2)	0,018(5)	0,009(4)
$z_{\text{Ho}}$	0,681(1)	0,675(1)	0,677(1)
$x_{\text{Mn}}$	0,134(5)	0,142(7)	0,143(4)
$z_{\text{Mn}}$	0,069(3)	0,054(3)	0,054(3)
$x_{\text{Ge}}$	0,262(2)	0,262(5)	0,254(5)
$z_{\text{Ge}}$	0,381(1)	0,380(3)	0,387(3)
$\mu_{\text{Mn}}$ ( $\mu_B$ )	2,15(20)	3,34(11)	3,35(9)
$\mu_{\text{Ho}}$ ( $\mu_B$ )	1,10(17)	7,17(13)	8,03(12)
$\beta_{\text{Ho}}$ ( $^\circ$ )	-	-	14,3(7)
$\alpha_{\text{Ho}}$ ( $^\circ$ )	-	-	146(2)
$q_x$ (u.r.r.)	-	-	0,2591(5)
$R_n$ (%)	3,77	9,92	7,31
$R_m$ (%)	6,26	8,77	7,05
$R_{\text{wp}}$ (%)	10,5	14,2	12,7
$R_e$ (%)	3,58	4,77	1,88

nous avons choisi de suivre le précédent modèle. Une étude par diffraction des neutrons sur monocristal serait nécessaire pour lever cette ambiguïté.

### 6.2.3.2. HoMnGe

Le thermogramme neutronique (figure 6.10) met en évidence trois domaines d'ordre magnétique, à savoir au-dessus de 180(5) K, entre 180(5) K et 12(2) K et en dessous de 12(2) K.

#### 6.2.3.2.1. Structure magnétique à 300 et à 30 K

Les diffractogrammes neutroniques enregistrés à 300 et 30 K (figure 6.11) sont similaires à ceux observés pour DyMnGe au-dessus de 75 K, conduisant au même arrangement magnétique (figure 6.7). Les moments magnétiques sont alignés le long de la direction [100]. A 300 K, les valeurs affinées des moments sont :  $\mu_{Mn} = 2,15(20) \mu_B$  et  $\mu_{Ho} = 1,10(17) \mu_B$  ( $R_m = 6,3 \%$ , tableau 6.6). De la même manière que pour DyMnGe, l'apparition de la réflexion (001) à 180 K s'explique par l'accroissement du moment magnétique de l'holmium. Ainsi, à 30 K, on obtient :  $\mu_{Mn} = 3,34(11) \mu_B$  et  $\mu_{Ho} = 7,17(13) \mu_B$  ( $R_m = 8,8 \%$ ).

Ici encore, il est important de noter qu'aucune transition magnétique n'est visible sur les courbes de susceptibilité au-dessus de 12 K.

#### 6.2.3.2.2. Structure magnétique à 2 K

En dessous de 12 K, on observe l'apparition de raies satellites qui s'indexent en considérant un vecteur de propagation  $(q_x, 0, 0)$ , avec  $q_x = 0,2591(5) \text{ u.r.r.}$  à 2 K. Contrairement au comportement de DyMnGe à basse température, les intensités des autres réflexions magnétiques (*en particulier celles des réflexions (010) et (001)*) restent quasiment inchangées (figure 6.10).

Ces remarques nous ont amenés à considérer des composantes incommensurables qui se superposent à l'arrangement magnétique précédemment décrit. La structure est cette fois conique, et l'absence des satellites  $(hk0)^+ \text{ ou } -$  avec  $h = 2n + 1$  conduit aux relations suivantes entre les angles de phase :

$$\alpha_{Mn1} = \alpha_{Mn4} \text{ et } \alpha_{Mn2} = \alpha_{Mn3}$$

$$\alpha_{Ho1} = \alpha_{Ho4} \text{ et } \alpha_{Ho2} = \alpha_{Ho3}$$

Figure 6.12 : Représentation tridimensionnelle de la structure magnétique du composé HoMnGe à 2 K.

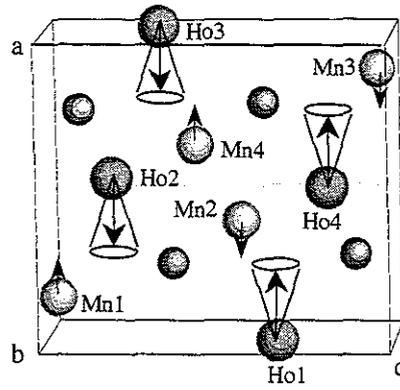


Figure 6.13 : Thermogramme neutronique du composé ErMnGe entre 300 et 2 K ( $\lambda = 2,524 \text{ \AA}$ ).

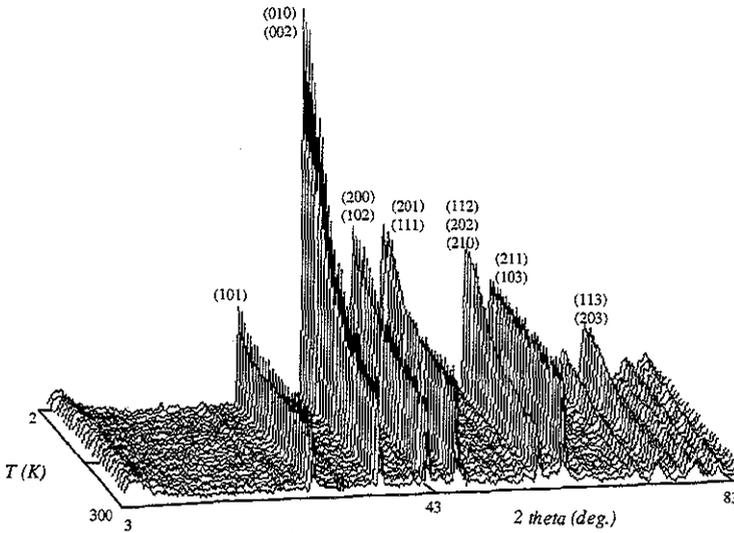


Tableau 6.7 : Résultats des affinements des diffractogrammes neutroniques de ErMnGe.

	300 K	115 K	2 K
$a$ (Å)	6,972(2)	6,947(3)	6,951(2)
$b$ (Å)	4,070(1)	4,064(2)	4,064(1)
$c$ (Å)	8,089(3)	8,059(3)	8,054(3)
$x_{\text{Er}}$	0,021(2)	0,021(3)	0,021(5)
$z_{\text{Er}}$	0,671(2)	0,672(3)	0,672(4)
$x_{\text{Mn}}$	0,145(7)	0,144(7)	0,144(11)
$z_{\text{Mn}}$	0,061(3)	0,061(4)	0,061(6)
$x_{\text{Ge}}$	0,276(2)	0,276(4)	0,276(7)
$z_{\text{Ge}}$	0,360(3)	0,360(3)	0,360(5)
$\mu_{\text{Mn}} (\mu_B)$	2,39(16)	2,70(29)	3,25(18)
$\mu_{\text{Er}} (\mu_B)$	-	2,53(28)	7,51(39)
$R_n$ (%)	9,15	11,5	11,8
$R_m$ (%)	11,6	9,65	7,02
$R_{\text{wp}}$ (%)	14,7	17,4	14,9
$R_e$ (%)	5,20	5,18	2,59

Figure 6.14 : Diagramme de diffraction neutronique du composé ErMnGe à 2 K ( $\lambda = 2,524 \text{ \AA}$ ,  $I = \text{impureté}$ ).

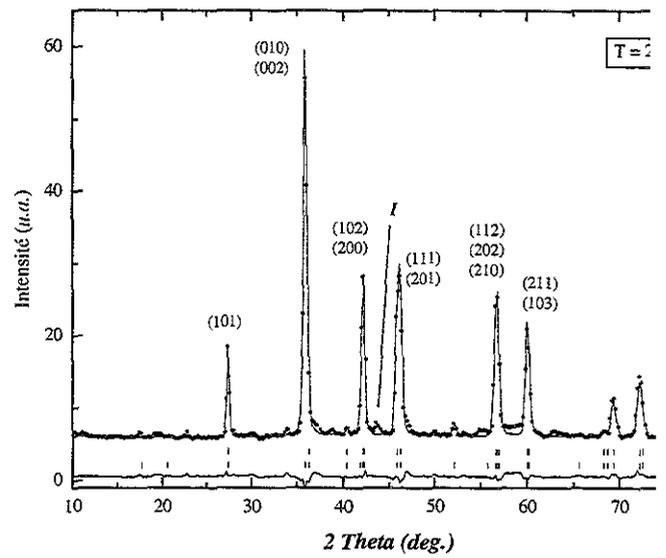


Tableau 6.8 : Résultats des affinements des diffractogrammes neutroniques de ErMnSi.

	300 K	2 K
$a$ (Å)	6,903(1)	6,855(1)
$b$ (Å)	4,026(1)	4,003(1)
$c$ (Å)	7,919(2)	7,855(2)
$x_{\text{Er}}$	0,020(1)	0,024(4)
$z_{\text{Er}}$	0,680(1)	0,681(2)
$x_{\text{Mn}}$	0,126(3)	0,133(6)
$z_{\text{Mn}}$	0,055(2)	0,048(5)
$x_{\text{Si}}$	0,283(2)	0,290(7)
$z_{\text{Si}}$	0,382(2)	0,393(4)
$\mu_{\text{Mn}} (\mu_B)$	2,10(8)	2,37(8)
$\mu_{\text{Er}} (\mu_B)$	-	7,09(19)
$R_n$ (%)	6,88	8,28
$R_m$ (%)	16,6	7,56
$R_{\text{wp}}$ (%)	11,9	12,6
$R_e$ (%)	5,72	3,16

tandis que la présence simultanée des satellites  $(0kl)^\pm$  avec  $k + l = 2n$  et  $2n + 1$  impose :

$$\alpha_{Mn1} = -\alpha_{Mn2}$$

$$\alpha_{Ho1} = -\alpha_{Ho2}$$

Les meilleurs affinements conduisent à un angle de demi-ouverture de cône nul sur le sous-réseau de manganèse et à l'axe des cônes le long de la direction [100] sur le sous-réseau d'holmium. Les composantes incommensurables n'interviennent que sur le sous-réseau d'holmium. A 2 K, la valeur affinée du moment du manganèse est de  $3,35(9) \mu_B$  et celle de l'holmium de  $8,03(12) \mu_B$ , tandis que l'angle de demi-ouverture des cônes du sous-réseau d'holmium est d'environ  $14^\circ$ . La structure magnétique résultante est représentée sur la figure 6.12.

### 6.2.3.3. ErMnSi et ErMnGe

Pour les deux composés, les thermogrammes neutroniques enregistrés entre 300 et 2 K sont très similaires. A titre d'exemple, nous présentons figure 6.13 celui de ErMnGe : il présente les mêmes caractéristiques que celles observées pour DyMnGe et HoMnGe respectivement au-dessus de 75 et 12 K. ErMnGe et ErMnSi sont donc caractérisés par un arrangement antiferromagnétique colinéaire sur toute la gamme de température étudiée.

En accord avec l'absence de la réflexion (001), les meilleurs affinements conduisent cette fois à aligner les moments magnétiques le long de l'axe  $c$ . Pour les deux composés, aucun moment n'est porté par l'erbium à 300 K. Il devient raisonnable d'affiner  $\mu_{Er}$  pour des températures inférieures à environ 205 K pour le siliciure et à environ 210 K pour le germaniure. Ainsi, à 115 K, on obtient pour ErMnGe  $\mu_{Mn} = 2,70(29) \mu_B$  et  $\mu_{Er} = 2,53(28) \mu_B$ . A 2 K, les valeurs des moments affinés sont de  $3,25(18) \mu_B$  pour le manganèse et de  $7,51(39) \mu_B$  pour l'erbium dans ErMnGe ( $R_m = 7,0 \%$ , figure 6.14, tableau 6.7), tandis que  $\mu_{Mn} = 2,37(8) \mu_B$  et  $\mu_{Er} = 7,09(19) \mu_B$  dans ErMnSi ( $R_m = 7,6 \%$ , tableau 6.8). La structure magnétique des deux composés est représentée sur la figure 6.15.

Figure 6.15 : Projection le long de [010] de la structure magnétique des composés ErMnGe et ErMnSi à 2 K, et du composé TmMnGe juste au dessus de 25 K.

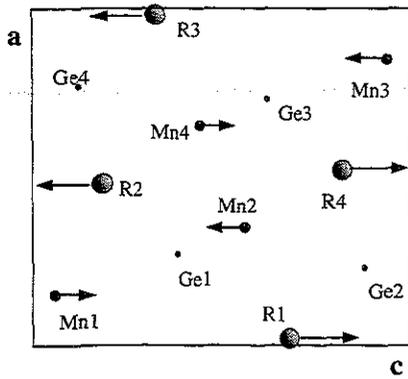


Figure 6.17 : Diagrammes de diffraction neutronique du composé TmMnGe à 300, 40 et 2 K ( $\lambda = 2,524 \text{ \AA}$ ,  $I =$  impureté).

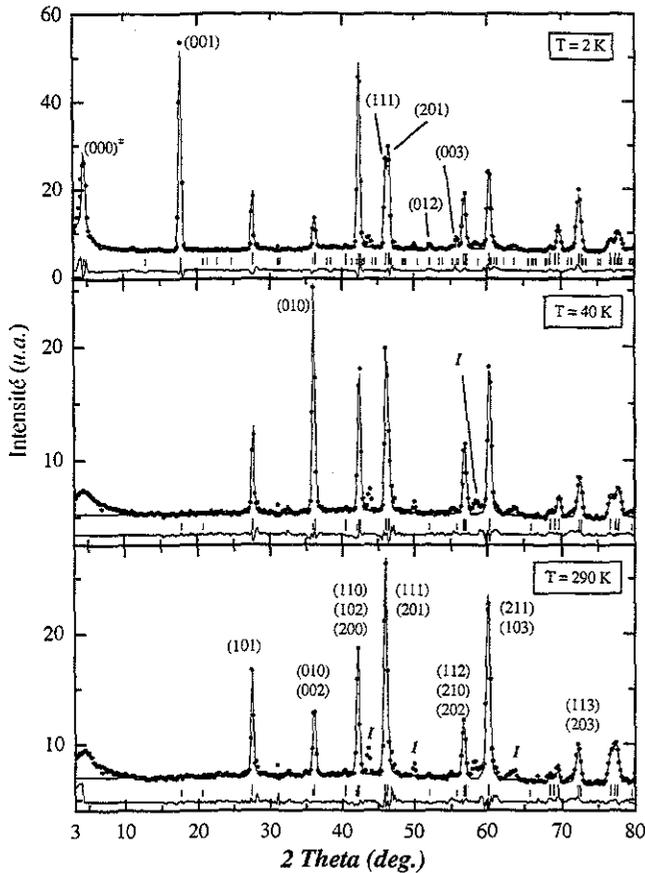


Figure 6.16 ; Thermogramme neutronique du composé TmMnGe entre 80 et 2 K ( $\lambda = 2,524 \text{ \AA}$ ).

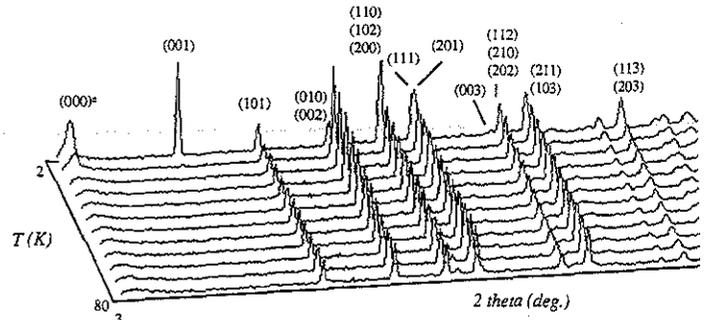
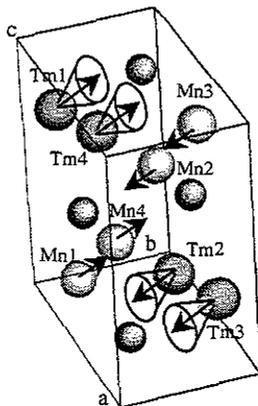


Tableau 6.9 : Résultats des affinements des diffractogrammes neutroniques de TmMnGe.

	290 K	40 K	2 K
$a$ (Å)	6,949(2)	6,926(2)	6,916(1)
$b$ (Å)	4,0563(9)	4,055(1)	4,0554(8)
$c$ (Å)	8,066(3)	8,047(2)	8,047(2)
$x_{Tm}$	0,021(2)	0,026(2)	0,029(3)
$z_{Tm}$	0,675(2)	0,675(2)	0,677(1)
$x_{Mn}$	0,156(4)	0,140(4)	0,148(5)
$z_{Mn}$	0,065(3)	0,060(3)	0,055(3)
$x_{Ge}$	0,271(1)	0,270(3)	0,277(3)
$z_{Ge}$	0,365(2)	0,371(2)	0,371(2)
$\mu_{Mn}$ ( $\mu_B$ )	2,34(10)	2,84(13)	3,19(12)
$\mu_{Tm}$ ( $\mu_B$ )	-	3,47(17)	6,40(11)
$\phi$ ( $^\circ$ )	-	-	75(2)
$q_z$ (u.r.r.)	-	-	0,2659(7)
$\beta_{Tm}$ ( $^\circ$ )	-	-	15,8(4)
$\alpha_{Tm}$ ( $^\circ$ )	-	-	125(2)
$R_n$ (%)	6,60	5,67	5,36
$R_m$ (%)	10,14	6,46	8,64
$R_{wp}$ (%)	12,4	11,9	13,8
$\chi^2$	4,35	3,90	2,62

Figure 6.18 : Représentation tridimensionnelle de la possible structure magnétique de TmMnGe à 2 K (cf. texte).



#### 6.2.3.4. TmMnGe

Le comportement magnétique du composé TmMnGe est caractérisé par deux domaines d'ordre. Un thermogramme partiel, enregistré entre 80 et 2 K, est montré sur la figure 6.16. Au-dessus de 25 K, il est strictement identique à celui obtenu avec ErMnGe ou ErMnSi, conduisant donc à la même structure magnétique (figure 6.15). A 300 K (figure 6.17), le moment magnétique du manganèse s'affine à  $2,34(10) \mu_B$ . Aucun moment sur les sites de thulium n'est détecté au-dessus de 175 K.

A 40 K, les affinements conduisent à une valeur du moment du manganèse de  $2,84(13) \mu_B$ , et à une valeur du moment du thulium de  $3,47(17) \mu_B$  (tableau 6.9, figure 6.17).

- *Structure magnétique à 2 K*

En dessous de 25 K, l'apparition des réflexions (001) et (003) associée à la diminution de l'intensité de la raie (010) peut s'expliquer par une réorientation des moments magnétiques vers l'axe  $b$ . A 2 K, les meilleurs affinements sont obtenus avec une direction des moments dans le plan  $(b, c)$ , définissant un angle  $\phi$  de  $75(2)^\circ$  par rapport à l'axe  $c$ . Il est important de noter que cette transition magnétique est la seule que l'on puisse détecter à partir des courbes de susceptibilité.

Comme on peut le remarquer sur la figure 6.16, une raie supplémentaire pousse à bas angle ( $2\theta \approx 4,4^\circ$ ), en même temps que la raie (001). Cette raie est caractéristique de l'apparition de composantes incommensurables dans l'arrangement magnétique. Etant donné que seule cette raie satellite est observée, une infinité de vecteurs de propagation  $\vec{k}_i$  est possible, parmi lesquels  $\vec{k}_1 = (q_x, 0, 0)$ ,  $\vec{k}_2 = (0, q_y, 0)$  et  $\vec{k}_3 = (0, 0, q_x)$ . A ce stade, il nous est seulement possible de proposer un modèle d'arrangement magnétique conique à basse température, comme dans le composé HoMnGe. Nous avons effectué des affinements en considérant un vecteur de propagation  $\vec{k} = (0, 0, q_z \approx 0,266)$  et des composantes coniques sur le sous-réseau de thulium (tableau 6.9, figure 6.18). Ce modèle est tout à fait arbitraire, et une étude par diffraction des neutrons sur monocristal est nécessaire pour connaître la structure magnétique du composé TmMnGe à 2 K.

Figure 6.19 : Diagrammes de diffraction neutronique de YMnSi à 510, 300 et 2 K ( $\lambda = 2,524 \text{ \AA}$ ).

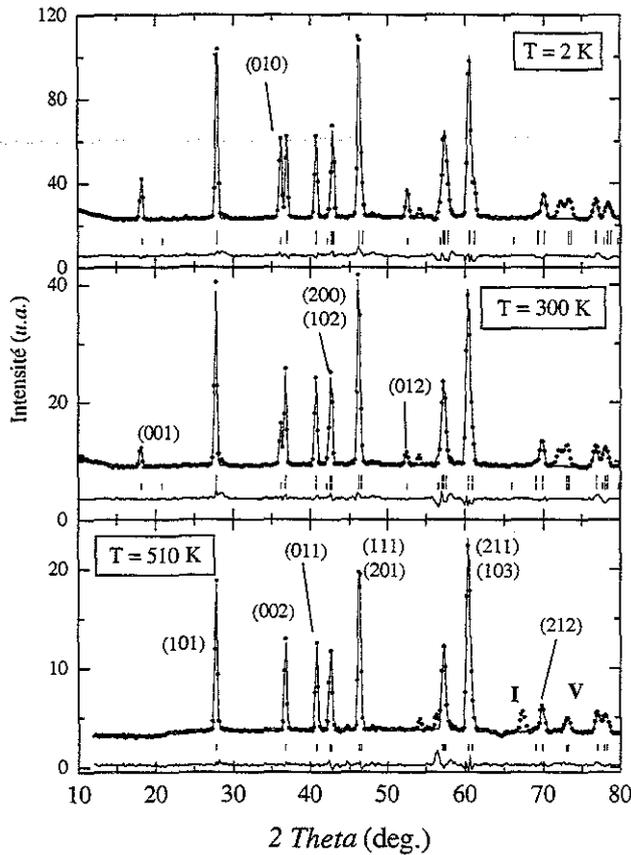


Tableau 6.10 : Résultats des affinements des diffractogrammes neutroniques de YMnSi.

	510 K	300 K	2 K
$a$ (Å)	6,980(1)	6,972(1)	6,950(1)
$b$ (Å)	4,065(1)	4,072(1)	4,075(1)
$c$ (Å)	8,021(2)	8,014(1)	7,981(1)
$x_Y$	0,023(1)	0,022(1)	0,021(1)
$z_Y$	0,680(1)	0,682(1)	0,683(1)
$x_{Mn}$	0,138(2)	0,149(5)	0,145(2)
$z_{Mn}$	0,056(2)	0,054(1)	0,054(1)
$x_{Si}$	0,277(2)	0,271(2)	0,277(2)
$z_{Si}$	0,380(2)	0,386(1)	0,388(1)
$\mu_{Mn}$ ( $\mu_B$ )	-	2,15(4)	3,14(4)
$R_n$ (%)	4,11	5,15	4,81
$R_m$ (%)	-	8,98	7,97
$R_{wp}$ (%)	10,5	8,94	8,26
$R_e$ (%)	3,29	2,90	1,66

Tableau 6.11 : Résultats des affinements des diffractogrammes neutroniques de YMnGe.

	300 K	2 K
$a$ (Å)	7,040(3)	7,015(2)
$b$ (Å)	4,108(2)	4,107(1)
$c$ (Å)	8,166(4)	8,129(3)
$x_Y$	0,031(3)	0,029(2)
$z_Y$	0,674(2)	0,676(2)
$x_{Mn}$	0,125(9)	0,120(8)
$z_{Mn}$	0,064(4)	0,058(2)
$x_{Ge}$	0,270(3)	0,269(2)
$z_{Ge}$	0,371(3)	0,375(2)
$\mu_{Mn}$ ( $\mu_B$ )	1,70(18)	3,20(9)
$R_n$ (%)	7,06	7,01
$R_m$ (%)	13,2	7,67
$R_{wp}$ (%)	16,3	15,8
$R_e$ (%)	1,49	3,71

Figure 6.20 : Projection selon [010] de la structure magnétique des composés YMnGe et YMnSi à 2 K.

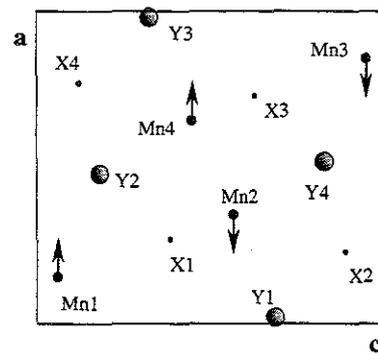
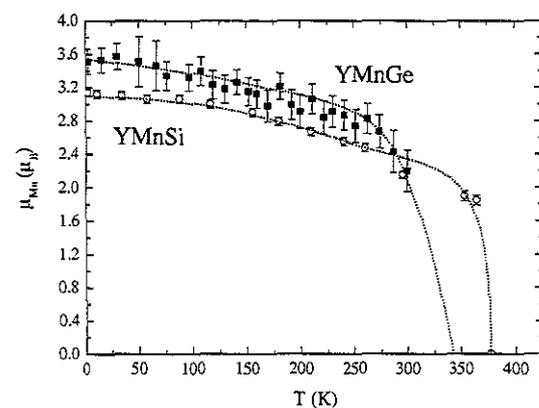


Figure 6.21 : Evolution thermique du moment du manganèse dans YMnSi et YMnGe.



### 6.2.3.5. YMnSi et YMnGe

Les diffractogrammes obtenus pour ces deux composés sont similaires. A titre d'exemple, ceux obtenus pour le siliciure YMnSi à 510, 300 et 2 K sont représentés sur la figure 6.19. Les mesures effectuées à haute température sur ce composé permettent de caractériser la température de mise en ordre du sous-réseau de manganèse. Ainsi, le diffractogramme enregistré à 510 K est caractéristique de la seule diffraction d'origine nucléaire (tableau 6.10), et les conditions d'extinctions du groupe d'espace *Pnma* sont parfaitement vérifiées.

A l'ambiante et à 2 K, les diagrammes de diffraction des deux composés sont caractéristiques d'un simple arrangement antiferromagnétique colinéaire du sous-réseau de manganèse. Les meilleurs affinements aboutissent à une orientation des moments magnétiques du manganèse parallèlement à l'axe *a* (figure 6.20). A 2 K, le moment du manganèse s'affine à 3,14(4)  $\mu_B$  dans YMnSi, et à 3,20(9)  $\mu_B$  dans YMnGe (tableaux 6.10 et 6.11). L'évolution thermique du moment du manganèse dans les deux composés (figure 6.21) permet de fixer la température de Néel de YMnSi à 375(2) K, et d'extrapoler celle de YMnGe à 340(5) K.

## **6.2.4. Discussion**

### 6.2.4.1. Cristallochimie

Six nouveaux germaniures RMnGe, et deux nouveaux siliciures RMnSi ont pu être caractérisés au cours de ce travail. Nous avons clairement pu montrer que, dans tout leur domaine de stabilité, les composés RMnGe (R = Y, Gd, Dy – Er) et RMnSi (R = Y, Er) cristallisent dans le type TiNiSi, tandis que le composé TmMnGe possède une forme haute température isotype de ZrNiAl et une forme basse température isotype de TiNiSi. Ces résultats permettent de préciser l'évolution structurale rencontrée dans la série des germaniures RMnGe. Les trois types structuraux rencontrés successivement lorsque la taille de l'élément R diminue sont le type CeFeSi (du lanthane au samarium) [12], puis le type TiNiSi (du néodyme au thulium) [2, 4] et enfin le type ZrNiAl (pour le thulium, le lutétium et le scandium) [6]. De plus, le composé YbMnGe a récemment été signalé avec les deux formes ZrNiAl (haute température) et TiNiSi (basse température), la transition structurale ZrNiAl  $\rightarrow$  TiNiSi étant supposée provenir d'un changement de valence +3  $\rightarrow$  +2 de l'ytterbium [14]. La stabilité des composés NdMnGe, SmMnGe et TmMnGe dans deux types structuraux permet

de définir des tailles critiques pour l'élément R ( $r_c$ ) qui gèrent la stabilité relative des trois structures.

Il est intéressant de signaler que la série des siliciures RMnSi présente une évolution structurale tout à fait similaire : on rencontre successivement parmi ces composés le type CeFeSi (R = La – Nd, Sm, Gd, Tb) [13], puis le type TiNiSi (R = Tb – Er, Yb, Lu) [2, 14], et enfin le type ZrNiAl (R = Sc) [6]. Le composé TbMnSi existe dans les deux structures CeFeSi et TiNiSi [2]. Le composé YMnSi existe sous la forme structurale CeFeSi lorsqu'il est synthétisé sous pression (1 GPa, 1300 °C) [8] et il a pu être stabilisé sous la forme structurale TiNiSi à la fusion, sans conditions particulières de pression.

Ces différents résultats permettent de définir des rayons critiques ( $r_c$ ) pour l'élément R. Dans les germaniures, on passe du type CeFeSi au type TiNiSi pour  $r_c \approx 0,98$  Å, puis au type ZrNiAl pour  $r_c \approx 0,88$  Å. Dans les siliciures, les deux valeurs de  $r_c$  sont environ 0,92 et 0,77 Å. Les transitions structurales dépendent donc de la nature de l'élément non métallique. Welter et *al.* [13] ont déjà montré que la stabilité des composés RTX (T = métal de transition du groupe du fer ou du manganèse ; X = Si, Ge ou Sn) est étroitement liée à la valeur du rapport  $A = (r_R + r_X)/(r_T + r_X)$ , où les valeurs  $r_i$  sont les rayons atomiques des éléments  $i$  [15] (*cf. Chapitre 1*). Les valeurs critiques  $r_c$ , plus élevées dans la série des germaniures que dans la série des siliciures, sont en bon accord avec ce modèle, selon lequel les transitions CeFeSi  $\rightarrow$  TiNiSi  $\rightarrow$  ZrNiAl doivent se produire pour des valeurs décroissantes de  $A$ .

#### 6.2.4.2. Magnétisme

Nos résultats complètent les précédentes études par diffraction des neutrons des composés R(= Tb – Ho, Lu, Sc)MnSi [2, 3] et R(= Nd, Tb)MnGe [3, 4] isotypes de TiNiSi.

##### 6.2.4.2.1. Le sous-réseau de manganèse

Un des principaux résultats est la mise en ordre antiferromagnétique du sous-réseau de manganèse non détectée, dans la plupart des cas, lors des mesures de susceptibilité magnétique. Les seules transitions déduites de ces mesures correspondent à la mise en ordre incommensurable du sous-réseau de lanthanoïde.

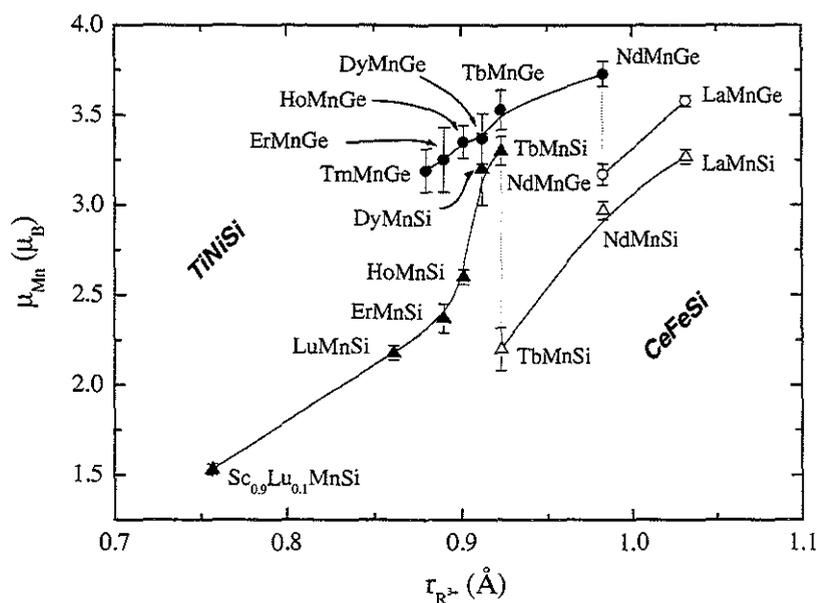
Quelle que soit la température, les structures magnétiques des composés R(= Nd [2], Tb [4] – Tm, Y)MnGe et R(= Tb - Ho [2, 3], Er, Y)MnSi isotypes de TiNiSi sont caractérisées par de fortes interactions antiferromagnétiques le long des chaînes en zigzag Mn – Mn (*il s'agit ici des interactions 'directes' Mn<sub>2</sub> – Mn<sub>4</sub> et Mn<sub>1</sub> – Mn<sub>3</sub>*). Si l'on considère

Tableau 6.12 : Angles entre les directions des moments magnétiques pour le composé DyMnGe à 300 et à 2 K (se reporter aux figures 6.7 et 6.9). Les distances interatomiques sont calculées à 300 K en considérant les positions atomiques de TbMnGe.

DyMnGe				
		Distance interatomique(Å)	Angles (°) à 300 K*	Angles (°) at 2 K
Mn <sub>2</sub> -Mn <sub>4</sub>	(×2)	3.00	180	170
Mn <sub>2</sub> -Mn <sub>3</sub>	(×2)	4.71	0	41
Mn <sub>3</sub> -Mn <sub>4</sub>	(×4)	4.82	180	129
R <sub>4</sub> -Mn <sub>2</sub>	(×2)	3.19	180	140
R <sub>4</sub> -Mn <sub>3</sub>	(×2)	3.29	180	179
R <sub>4</sub> -Mn <sub>4</sub>	(×1)	3.20	0	50
R <sub>4</sub> -Mn <sub>1</sub>	(×1)	3.32	0	91
R <sub>4</sub> -R <sub>2</sub>	(×2)	3.58	180	58
R <sub>4</sub> -R <sub>1</sub>	(×1)	3.71	0	10

(\* ces valeurs s'appliquent à tous les composés étudiés au dessus de T<sub>T</sub>)

Figure 6.22 : Evolution de l'amplitude du moment magnétique du manganèse en fonction du rayon ionique de l'ion R<sup>3+</sup> dans les composés RMnX (X = Si ou Ge) isotypes de CeFeSi et TiNiSi.



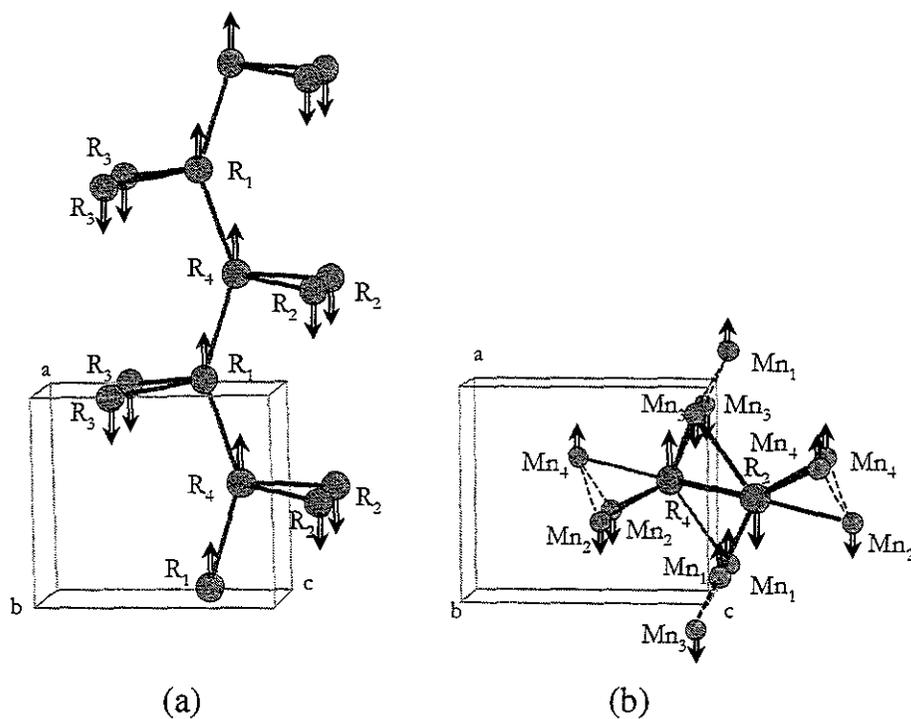
les distances interatomiques Mn – Mn, déduites des affinements structuraux sur monocristaux : TbMnGe (3,018 Å [5]), ErMnGe (2,958 Å), TbMnSi (3,001 Å) [9] et ErMnSi (2,95(1) Å, valeur calculée à partir des positions atomiques de TbMnSi), ces résultats confirment l'hypothèse décrite dans la section 6.1 selon laquelle les couplages Mn – Mn 'directs' sont antiferromagnétiques lorsque les distances  $d_{Mn-Mn}$  sont supérieures à 2,90 Å.

De plus, les angles entre les directions des moments Mn<sub>2</sub> et Mn<sub>3</sub> d'une part et Mn<sub>3</sub> et Mn<sub>4</sub> d'autre part (tableau 6.12) révèlent un caractère ferromagnétique pour l'interaction Mn<sub>2</sub> - Mn<sub>3</sub> et antiferromagnétique pour l'interaction Mn<sub>3</sub> – Mn<sub>4</sub>. En suivant le même raisonnement que G. Venturini et *al.* [3], on constate que les interactions Mn<sub>3</sub> – Mn<sub>4</sub> sont deux fois plus nombreuses que les interactions Mn<sub>2</sub> – Mn<sub>3</sub>. On peut donc supposer que les couplages 'indirects' Mn – Mn entre chaînes adjacentes sont antiferromagnétiques. Par conséquent, le couplage Mn<sub>2</sub> – Mn<sub>3</sub> est probablement frustré.

La remarque suivante concerne l'évolution de l'amplitude du moment magnétique porté par le manganèse. Dans les composés RMnX isotypes de TiNiSi ou CeFeSi, la tendance générale est une décroissance de  $\mu_{Mn}$  avec la taille de l'ion R<sup>3+</sup> (figure 6.22). Par exemple, dans les germaniures, le moment passe de 3,53  $\mu_B$  dans TbMnGe [4] à 3,19  $\mu_B$  dans TmMnGe à 2 K. Dans les siliciures, il passe de 3,30  $\mu_B$  dans TbMnSi à 2,18  $\mu_B$  dans LuMnSi [2, 3]. Au sein d'une série de composés, les distances interatomiques se contractent lorsque  $r_{R^{3+}}$  diminue. Ainsi, lorsque l'on passe de TbMnGe à ErMnGe, la distance Mn – Mn au sein des chaînes décroît de 3,018(3) à 2,958(3) Å, et le volume du tétraèdre irrégulier MnGe<sub>4</sub> diminue de 9,5(1) à 9,2(1) Å<sup>3</sup>. Ces contractions s'accompagnent d'une réduction du moment magnétique du manganèse, en accord avec les précédentes études [1-4]. D'après celles-ci, le rapprochement des atomes de manganèse impliquerait une plus forte dispersion de la bande 3d correspondante, et la réduction des distances manganèse – métalloïde mènerait à une plus forte hybridation  $p(X) - 3d(Mn)$  qui remplirait la bande 3d. Des calculs de structures électroniques (section 6.3.) vont permettre de préciser ce point de façon plus rigoureuse. Ce type d'approche permettra d'analyser plus généralement l'influence des différentes liaisons chimiques sur le comportement magnétique du sous-réseau de manganèse.

Comme on peut le constater figure 6.22, les valeurs de  $\mu_{Mn}$  sont plus élevées dans les germaniures de manganèse RMnGe que dans les siliciures d'une part, et dans les composés isotypes de TiNiSi que dans ceux adoptant le type CeFeSi d'autre part. Dans chacune des séries, une nette discontinuité apparaît au niveau de la transition structurale du type CeFeSi au type TiNiSi, ce phénomène étant bien moins prononcé dans les siliciures où une transition

Figure 6.23 : (a) représentation tridimensionnelle du sous-réseau de R dans les composés RMnX isotypes de TiNiSi. (b) représentation des atomes de manganèse entourant les atomes  $R_2$  et  $R_4$ . Des chaînes Mn – Mn antiferromagnétiques impliquent des couplages  $R_2 - R_4$  antiferromagnétiques.



magnétique  $F$  (CeFeSi)  $\rightarrow AF$  (TiNiSi) du sous-réseau de manganèse dans TbMnSi est par ailleurs observée. Ceci peut s'interpréter par une relaxation des contacts Mn – X au niveau de la transition structurale CeFeSi  $\rightarrow$  TiNiSi, ainsi que par une diminution du nombre de contacts directs Mn – Mn qui passe de 4 (CeFeSi) à 2 (TiNiSi) [16].

On peut en outre s'attendre à ce que les températures de mise en ordre du sous-réseau de Mn suivent la même tendance que les amplitudes de  $\mu_{Mn}$ . En effet, sur la base d'un modèle de Stoner prenant en compte des fluctuations de spin, Mohn et Wohlfarth [17] ont établi que la température de mise en ordre d'un système métallique était directement reliée au carré du moment magnétique  $3d$ . Etant donné que les températures de Néel ne sont pas détectées lors des mesures de susceptibilité, il est nécessaire d'effectuer des expériences de diffraction des neutrons à haute température pour confirmer ce point.

#### 6.2.4.2.2. Le sous-réseau de lanthanoïde

Une manière de décrire le sous-réseau de lanthanoïde consiste à considérer des plans 'ondulés' (001) de R, empilés le long de l'axe  $c$  (figure 6.23a). Au sein de chaque plan, les atomes de R possèdent quatre voisins à environ 3,7 Å et 4,1 Å (= paramètre  $b$ ). D'un plan à l'autre, chaque atome R 'voit' deux autres atomes R à des distances proches de la somme de leurs rayons métalliques ( $\approx 3,6$  Å). Les atomes R sont également entourés par six atomes de manganèse qui appartiennent à trois chaînes adjacentes, et identifiés comme suit :  $R_{1 \text{ ou } 4} - (2Mn_2, 2Mn_3, 1Mn_1, 1Mn_4)$  et  $R_{2 \text{ ou } 3} - (2Mn_1, 2Mn_4, 1Mn_2, 1Mn_3)$ .

Le couplage magnétique entre un métal de transition  $3d$  et une terre rare lourde, porteuse d'un moment  $4f$ , est antiferromagnétique. Un couplage Mn – Mn antiferromagnétique le long des chaînes implique donc des plans de R (001) ferromagnétiques couplés antiferromagnétiquement le long de l'axe  $c$  (figure 6.23b). Les structures magnétiques déduites de l'étude par diffraction des neutrons sur poudre des composés ErMnX (*jusqu'à 2 K*) et (Dy, Ho, Tm)MnGe (*au-dessus de  $T_T$* ) confirment cette hypothèse (tableau 6.12).

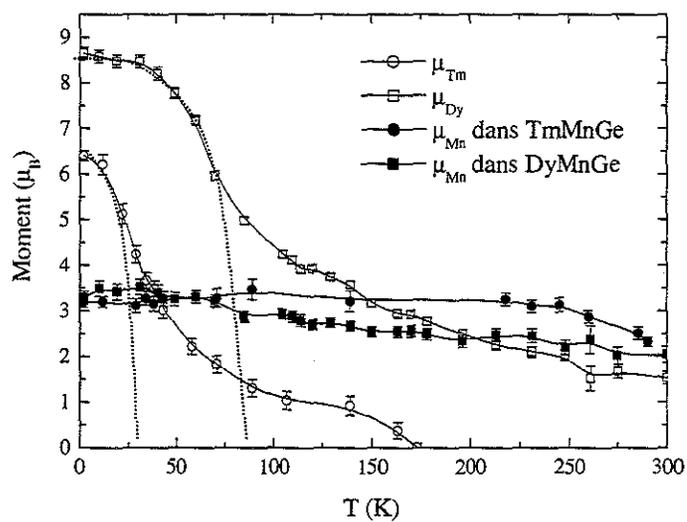
A basse température, les structures observées sont généralement complexes. En dessous de 75 K, l'arrangement magnétique de DyMnGe devient incommensurable, et, à 2 K, l'angle entre les moments des atomes Dy<sub>2</sub> et Dy<sub>4</sub> est aigu (58°). Un comportement similaire avait déjà été observé dans TbMnGe (avec un angle de 53° à 2 K [4]) et DyMnSi (89° à 2 K [2]). Le couplage entre les atomes R les plus proches devient donc plutôt ferromagnétique, comme dans le métal R correspondant. Au contraire, dans le cas de ErMnGe, le couplage Er<sub>2</sub> – Er<sub>4</sub> reste antiferromagnétique et la structure colinéaire est stable jusqu'à 2 K. Le

comportement du composé HoMnGe à 2 K est intermédiaire entre ceux de DyMnGe et ErMnGe : les interactions Ho<sub>2</sub> – Ho<sub>4</sub> ont une faible tendance ferromagnétique ( $\theta_p = 11$  K) et le système semble ‘hésiter’ entre une structure de type ‘*spirale cycloïde*’ (comme DyMnGe) et un arrangement colinéaire des moments magnétiques (comme ErMnGe). Comme observé dans le siliciure HoMnSi [3], la structure résultante est conique, avec une faible composante ferromagnétique entre les moments des atomes Ho<sub>2</sub> et Ho<sub>4</sub>. Enfin, en ce qui concerne TmMnGe, l’arrangement complexe à 2 K peut s’interpréter par la compétition entre l’anisotropie magnétocristalline du manganèse (d’origine *3d*) et celle du thulium (d’origine *4f*), qui est responsable d’un processus de réorientation des moments magnétiques en dessous de 25(2) K.

Les comportements magnétiques à 2 K des siliciures et germaniures R(= Nd, Tb, Dy, Ho)MnX isotypes de TiNiSi peuvent être résumés comme suit : (i) les interactions d’échange Mn – Mn directes sont fortement négatives et conduisent à des chaînes en zigzag antiferromagnétiques, en accord avec les distances Mn – Mn supérieures à 2,89 Å ; (ii) les interactions ‘indirectes’ Mn – Mn entre chaînes adjacentes sont antiferromagnétiques ; (iii) les interactions R – Mn sont antiferromagnétiques ; (iv) les interactions directes R – R sont ferromagnétiques. Toutes ces interactions Mn – Mn, R – Mn et R – R induisent des comportements complexes à basse température.

Dans de tels composés intermétalliques lanthanoïde – métal de transition, les interactions directes R – R sont généralement décrites dans le cadre de la théorie R.K.K.Y. (cf. Chapitre 3), tandis que l’on considère les interactions R – T comme essentiellement dues à l’hybridation *3d – 5d* [18]. Etant donné son caractère oscillant avec la distance, l’interaction de type R.K.K.Y. est susceptible de stabiliser des arrangements magnétiques non colinéaires des moments de R, tandis que l’hybridation *3d – 5d* conduit à des couplages R – T ferro- ou antiferromagnétiques colinéaires. La force des interactions R – R dépend essentiellement des moments de spin (*S*) des atomes R [19], et également des distances interatomiques. Par conséquent, on s’attend à ce que les interactions R – R diminuent en allant du terbium (*S* = 3) au thulium (*S* = 1). De leur côté, les interactions R – Mn s’affaiblissent de R = Tb à Tm à cause de la contraction des lanthanoïdes (c’est-à-dire à cause de l’écrantage croissant des états *5d* qui augmente leur énergie, et réduit donc l’hybridation *3d – 5d*). Ainsi, le sous-réseau de terbium est plus susceptible que le sous-réseau de thulium non seulement d’adopter un arrangement magnétique non colinéaire (lié à des couplages R – R de type R.K.K.Y.), mais aussi d’imposer au sous-réseau de manganèse ce même arrangement non colinéaire (par l’intermédiaire des couplages R – Mn). Ce modèle nous permet d’expliquer avec succès le

Figure 6.24 : Variation thermique des moments magnétiques de l'élément R et du manganèse dans les composés DyMnGe et TmMnGe.



comportement à basse température des composés RMnX isotypes de TiNiSi. En effet, nous observons : (i) des mises en ordre incommensurables des sous – réseaux de R *et* de Mn avec le terbium et le dysprosium, ainsi que dans HoMnSi [2-4] ; (ii) une mise en ordre incommensurable du seul sous – réseau d’holmium dans HoMnGe ; (iii) des arrangements antiferromagnétiques colinéaires avec l’erbium et le thulium.

Les variations thermiques des moments du dysprosium et du thulium dans DyMnGe et TmMnGe sont tracées, à titre d’exemple, figure 6.24. Celles-ci peuvent être considérées comme résultant de deux fonctions de Brillouin. La partie haute température est caractéristique de la polarisation de la bande  $5d$  de R par la bande  $3d$  du manganèse, à travers l’hybridation  $3d - 5d$  (*interaction R – Mn*). Cette polarisation conduit à la création d’un moment partiel  $5d$  sur l’élément de terre rare, couplé de manière antiparallèle au moment  $3d$  du manganèse [18], ainsi qu’à un faible moment partiel  $4f$  grâce à l’échange direct  $5d - 4f$  intra-atomique. Alors que de faibles moments sont détectés à température ambiante sur les atomes R = Tb – Ho, l’effet de la polarisation intervient à plus basse température dans les composés à l’erbium et au thulium (~ 210 K dans ErMnGe, ~ 205 K dans ErMnSi, ~ 175 K dans TmMnGe), pour les raisons évoquées dans le paragraphe précédent. La partie basse température correspond à la mise en ordre intrinsèque du moment  $4f$  de l’élément de terre rare, par un mécanisme mettant très probablement en jeu des interactions de type R.K.K.Y.. Ces considérations permettent de fixer les températures de mise en ordre des sous-réseaux de lanthanoïde (*plus précisément les températures de mise en ordre des moments 4f*) à 85(5) K pour le dysprosium et à 30(5) K pour le thulium. Le même raisonnement conduit à  $T_i = 70(5)$  K,  $T_i = 60(5)$  K et  $T_i = 75(5)$  K dans HoMnGe, ErMnGe et ErMnSi. Dans la série des germaniures, ces températures diminuent de manière monotone de R = Dy à Tm, comme le prévoit la loi de de Gennes [19]. Cette observation confirme la nature R.K.K.Y. des interactions magnétiques dominantes qui conduisent à la mise en ordre des moments de lanthanoïde.

On peut remarquer que les températures de transition  $T_T$ , déduites des mesures de susceptibilité, des composés DyMnGe, HoMnGe et TmMnGe sont liées à l’apparition d’une incommensurabilité lors de la mise en ordre des sous-réseau de R, tandis qu’aucune anomalie n’est détectée pour ErMnSi et ErMnGe.

Enfin, pour tous les composés, l’amplitude du moment magnétique de l’élément de terre rare à 2 K est sensiblement inférieure à la valeur théorique de l’ion libre  $R^{3+}$  ( $gJ\mu_B$ ). Ceci

traduit l'influence du champ électrique cristallin (CEF) sur les propriétés magnétiques de l'élément R.

#### 6.2.4.2.3. L'anisotropie magnétocristalline

A haute température, l'anisotropie magnétocristalline provient essentiellement du caractère itinérant des électrons  $3d$  responsables du magnétisme. Par conséquent, elle s'avère très difficile à décrire sans une approche rigoureuse de la structure de bande du composé qui prenne à la fois en compte le caractère orbital des états  $d$  et le couplage spin – orbite. A 300 K, dans les siliciures et les germaniures  $RMnX$  isotypes de  $TiNiSi$ , les moments magnétiques sont orientés selon  $a$  pour  $R = Tb, Dy$  et  $Ho$ , et suivant  $c$  pour  $R = Er$  et  $Tm$ . Avec l'yttrium, les moments du sous-réseau de manganèse s'orientent suivant  $a$ . Ainsi, en première approche, aucune systématique ne peut être déduite de ces résultats concernant l'orientation du moment magnétique du manganèse dans ces composés.

A basse température, la mise en ordre des moments  $4f$  s'accompagne, dans la plupart des cas, d'une modification de la structure magnétique et d'une réorientation des moments magnétiques. Ce phénomène est principalement dû aux différentes interactions d'échange qui conduisent à des arrangements complexes, mais aussi à l'anisotropie magnétocristalline des moments  $4f$  qui devient prépondérante.

Dans la structure-type  $TiNiSi$ , les atomes de lanthanoïde occupent des sites 4(c) dont la symétrie ponctuelle ( $C_3$ ) possède un miroir  $m$  perpendiculaire à  $b$ . Les représentations irréductibles du groupe ponctuel  $C_3$  étant unidimensionnelles, les moments magnétiques de R peuvent être soit perpendiculaires au miroir  $m$ , soit dans le plan de ce miroir [20, 21], en première approximation (*i.e. si aucun autre atome magnétique n'est présent*). Si l'on prend l'axe de quantification  $Oz$  suivant l'axe  $b$  (c'est-à-dire perpendiculaire au plan du miroir  $m$ ), l'Hamiltonien de champ électrique cristallin [22] qui agit sur le multiplet fondamental de l'ion  $R^{3+}$  peut s'écrire comme suit :

$$H_{CEF} = B_2^0 O_2^0 + B_2^2 O_2^2 + B_4^0 O_4^0 + B_4^2 O_4^2 + B_4^4 O_4^4.$$

Les termes  $O_l^m$  représentent les opérateurs équivalents de Stevens qui sont des fonctions de  $J_x, J_y$  et  $J_z$ . Les  $B_n^m$  sont les paramètres de champ cristallin. Les termes de second ordre sont généralement dominants lorsque la symétrie est plus basse que la symétrie cubique. De précédents travaux [23], ainsi que les résultats de calculs des paramètres de champ cristallin dans l'approximation des charges ponctuelles pour les composés  $RSi$  (groupe

d'espace  $Pnma$ , R également en 4(c)) [20, 24] ont montré que, pour des valeurs de  $B_2^0$  négatives, la direction des moments est parallèle à l'axe  $b$ , tandis que des valeurs positives correspondent à une orientation dans le plan  $(a, c)$ .  $B_2^0$  est toujours donné par l'expression :  $B_2^0 = \alpha_J \langle r^2 \rangle (1 - \sigma_2) A_2^0$  où  $\alpha_J$  est le coefficient de Stevens du second ordre [25] et  $\sigma_2$  représente un coefficient d'écrantage.  $A_2^0$  est déterminé par le potentiel électrostatique dû à l'environnement de l'ion, et  $\langle r^2 \rangle$  est la valeur moyenne de  $r^2$  sur la partie radiale de la fonction d'onde. Si l'on considère que le signe de  $A_2^0$  reste constant le long d'une série de composés, l'orientation des moments de R à 0 K doit donc être déterminée par le signe de  $\alpha_J$ .

Dans les composés  $RMnGe$  et  $RMnSi$  isotypes de  $TiNiSi$ , lorsque  $\alpha_J$  est négatif, les moments tournent dans le plan  $(a, b)$  ( $R = Nd, Tb, Dy$ ) ou bien tendent à être alignés suivant  $a$  ( $R = Ho$ ). Lorsque  $\alpha_J$  est positif ( $R = Er$  et  $Tm$ ), les moments restent orientés suivant  $c$  jusqu'à 2 K (c'est le cas de  $ErMnGe$  et  $ErMnSi$ ) ou tendent à s'aligner suivant  $b$  ( $TmMnGe$ ). Ces comportements indiquent que le modèle précédemment décrit ne s'applique pas en toute rigueur.

Etant donné la faible amplitude, en valeur absolue, du facteur de Stevens  $\alpha_J$  pour l'holmium et l'erbium, des termes d'ordres supérieurs doivent être pris en compte. Cependant, n'oublions pas que nous sommes en présence de composés  $RTX$  où les éléments  $R$  et  $T$  sont magnétiques. Les interactions  $R - T$  influencent fortement l'arrangement magnétique et, dans les composés  $RMnX$ , l'anisotropie  $3d$  du manganèse semble influencer l'orientation du moment du lanthanoïde  $R$ , même à basse température. Cette anisotropie  $3d$  rend nécessaire l'ajout de termes correctifs à l'Hamiltonien de champ cristallin précédemment défini.

Tableau 6.13 : Paramètres cristallographiques utilisés pour les calculs de structures électroniques des composés RMnX  
(R = Mg, Ca, Sr, Ba, Y ; X = Si, Ge) isotypes de CeFeSi.

Composé	a (Å)	c (Å)	$z_R$	$z_X$	Référence
MgMnGe (CeFeSi)	3,949	6,535	0,670	0,252	[1]
CaMnSi (CeFeSi)	4,172	7,121	0,669	0,213	[26]
CaMnGe (CeFeSi)	4,227	7,201	0,690	0,235	[26]
SrMnGe (CeFeSi)	4,381	7,482	0,667	0,205	[27]
BaMnGe (CeFeSi)	4,507	7,893	0,668	0,190	[27]
YMnSi (CeFeSi)	3,970	7,150	0,672	0,175	[8]

### 6.3. Structures électroniques des composés RMnX (R = Y, Mg, Ca, Sr, Ba ; X = Si ou Ge) isotypes de CeFeSi et TiNiSi

Afin d'appréhender la relation entre les propriétés magnétiques du sous-réseau de manganèse et les liaisons chimiques au sein des composés RMnX, nous avons entrepris les calculs des structures électroniques des composés RMnX. Nous nous sommes particulièrement intéressés à l'influence des liaisons Mn – Mn et Mn – X sur l'amplitude du moment magnétique du manganèse.

L'approximation locale de la densité électronique (LDA) ne permet pas la prise en compte correcte des fortes corrélations existant entre les électrons *4f* des éléments de la série des lanthanoïdes. De plus, les codes KKR utilisés négligent les effets relativistes tels que le couplage spin – orbite. Nous n'avons donc effectué des calculs que pour des composés impliquant un élément R dont les états *4f* peuvent être omis de la structure de bande. Les structures électroniques de l'état fondamental (à 0 K) des composés CaMnSi, YMnSi, MgMnGe, CaMnGe, SrMnGe et BaMnGe isotypes de CeFeSi [1, 8, 26, 27] et des composés YMnSi et YMnGe isotypes de TiNiSi ont été calculées. Il est à noter que, lors des calculs impliquant le magnésium, les états de symétrie *d* ont été inclus pour plus de précision.

Les paramètres utilisés au cours de ces calculs (tableau 6.13) sont ceux déterminés expérimentalement à basse température par diffraction des neutrons [1, 26, 27], exception faite du composé YMnSi pour lequel nous avons utilisé les paramètres de Kido et *al.* [8] (*cf. Chapitre 3*).

Les remplissages optimaux des cellules de Wigner – Seitz (entre 65 et 75 %) par des sphères ne se recouvrant pas ont été obtenus en utilisant les rayons 'muffin-tin' suivants (en unités atomiques) :

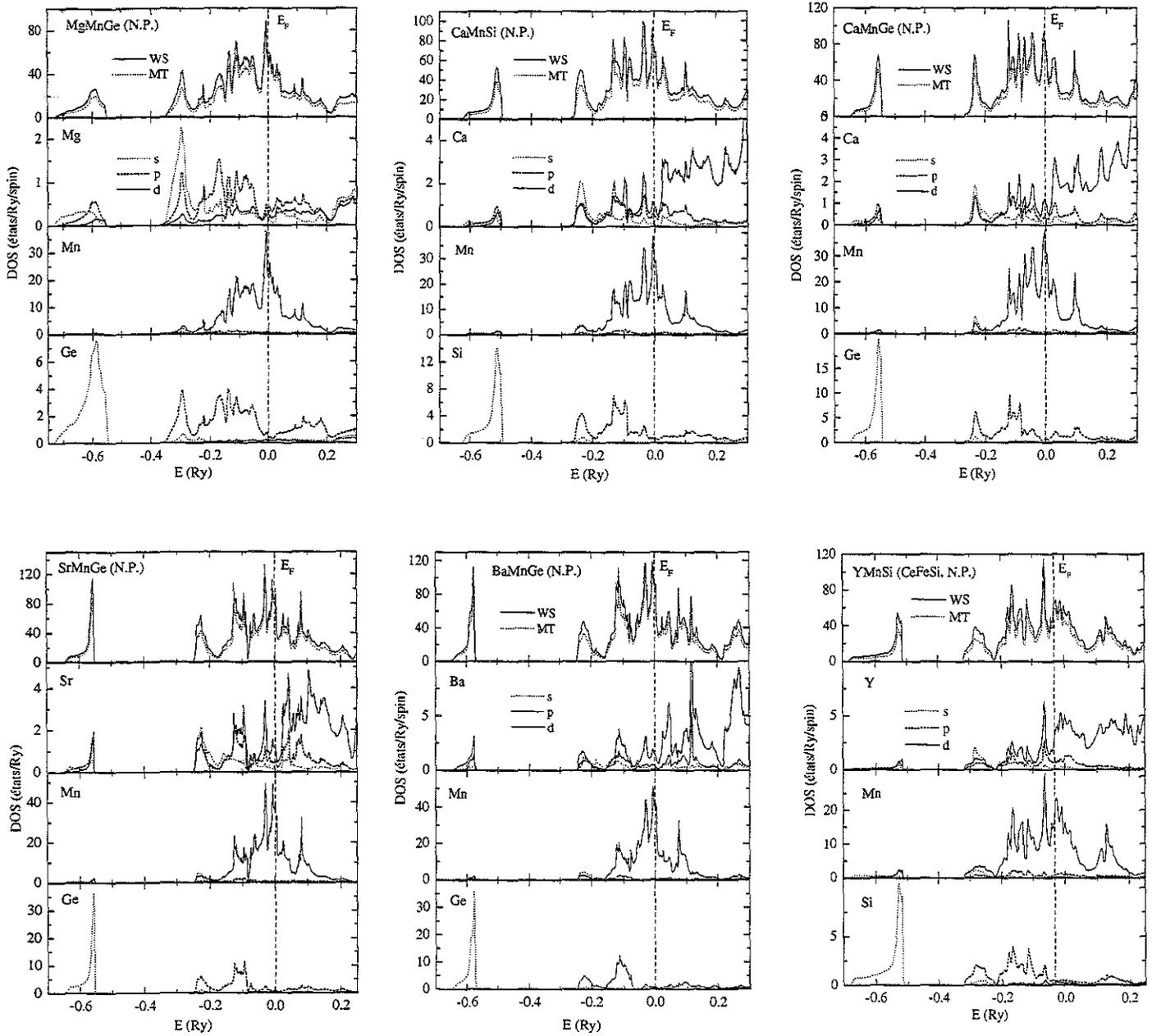
Elément	Mg	Ca	Sr	Ba	Y	Mn	Si	Ge
rayon M.T.	≈ 2,8	≈ 3,2	≈ 3,7	≈ 3,9	≈ 3,4	≈ 2,5 à 2,6	≈ 2,2 à 2,3	≈ 2,4 à 2,5

#### 6.3.1. Calculs non polarisés

##### Composés isotypes de CeFeSi

Les courbes de densité d'états issues des calculs non polarisés (totales par cellule de Wigner – Seitz et à l'intérieur des sphères 'muffin-tin', ainsi que décomposées en fonction de *l* sur chacun des sites de la structure) sont présentées figure 6.25. Elles sont assez similaires à

Figure 6.25 : Courbes de densité d'états des composés MgMnGe, CaMnSi, CaMnGe, SrMnGe, BaMnGe et YMnSi isotopes de CeFeSi issues des calculs non polarisés.



celles déjà rencontrées pour les composés YTX isotypes (T = Ti, V, Cr, Fe ; X = Si ou Ge, cf. Chapitre 3). Ceci s'explique évidemment par la proximité des éléments chimiques impliqués, et surtout par le type structural CeFeSi commun à tous ces matériaux.

Ainsi, à basse énergie, on retrouve la majeure partie des états  $s$  du métalloïde, séparés des états de conduction par un gap important ( $\approx 0,2$  à  $0,3$  Ry). On notera que ces états sont d'autant plus localisés que l'élément R est gros (*i.e.* du magnésium au baryum), la dilatation du réseau entraînant l'augmentation des distances X – X.

Les états de conduction sont toujours très largement dominés par les états  $d$  du manganèse. Entre  $\approx -0,3$  et  $\approx -0,1$  Ry, ils s'hybrident fortement avec les états  $p$  du métalloïde pour former des états liants  $3d(Mn) - 3p(Si)$  ou  $3d(Mn) - 4p(Ge)$ . Les états antiliants correspondants forment un pic de DOS situé à plus haute énergie (vers  $+0,1$  Ry), et sont vides. Dans la zone intermédiaire on trouve les états issus des recouvrements  $3d(Mn) - 3d(Mn)$ . Ils sont relativement étroits, et la distinction entre les états liants et antiliants est peu marquée. Les liaisons Mn – Mn ont donc un caractère métallique assez marqué, et sont en tous cas moins covalentes que les liaisons Ti – Ti dans les composés YTiX isotypes, ou même que les liaisons Fe – Fe dans le composé YFeSi.

Les DOS projetées sur le site de l'élément R sont particulièrement faibles. La majorité des états électroniques est située assez largement au-dessus du niveau de Fermi ( $E > 0,3$  Ry). Pour  $R \neq Mg$ , ils sont essentiellement de symétrie  $d$ . On peut toutefois distinguer une assez forte hybridation des états  $s$ ,  $p$  et  $d$  de R avec les états  $p$  du métalloïde au bas de la bande de conduction, où il y a très probablement formation d'états liants pour des liaisons R – X. L'hybridation avec les états  $3d$  du manganèse est peu importante, sauf pour YMnSi. Les états  $4d$  de l'yttrium sont en effet fortement calqués sur les états  $3d$  du manganèse entre  $-0,3$  et  $+0,1$  Ry environ, ce qui traduit l'existence d'états liants  $4d(Y) - 3d(Mn)$  dans cette zone. Sinon, lorsque R est un alcalino-terreux, les liaisons R – Mn sont relativement faibles dans les composés RMnX isotypes de CeFeSi.

#### Composés YMnSi et YMnGe isotypes de TiNiSi

Les courbes de densités d'états issues des calculs non polarisés sont présentées figure 6.26. Malgré le changement de structure cristalline, elles présentent les mêmes régions caractéristiques déjà identifiées pour les composés isotypes de CeFeSi.

Les états  $s$  du métalloïde sont toujours présents aux plus basses énergies ( $-0,65 \leq E \leq -0,55$  Ry environ), et sont nettement séparés des états de conduction par un gap d'environ  $0,25$  Ry. De la même manière, ils constituent un pic de DOS étroit et intense, qui



traduit les faibles recouvrements  $s(X) - s(X)$  au sein de l'arrangement de type TiNiSi, les distances  $X - X$  étant assez importantes (supérieures à 4 Å).

Les états de conduction reflètent la forte hybridation entre les états  $3d$  du manganèse et les états  $p$  du métalloïde entre  $-0,3$  et  $-0,1$  Ry environ, caractéristique de la formation d'états liants  $3d(Mn) - np(X)$ . On peut considérer que les états issus des recouvrements  $3d(Mn) - 3d(Mn)$  sont situés de part et d'autre du niveau de Fermi, entre  $-0,1$  et  $+0,1$  Ry environ. La structure des courbes de DOS correspondantes est caractérisée par de nombreux pics étroits et intenses, notamment dans la région en dessous du niveau de Fermi, qui semblent correspondre aux états liants  $3d(Mn) - 3d(Mn)$ . Cette évolution dans l'allure des courbes de DOS projetées sur le site Mn entre les composés isotypes de CeFeSi et ces deux composés isotypes de TiNiSi traduit le changement de coordination du manganèse entre les deux structures. En effet, dans la structure-type CeFeSi, les atomes de Mn forment des plans infinis, tandis qu'ils forment des chaînes en zigzag dans le type TiNiSi. Par conséquent, en TiNiSi, chaque atome de manganèse n'a plus que deux autres atomes Mn proches voisins, contre huit en CeFeSi (quatre premiers voisins selon les côtés des carrés 'T<sub>4</sub>' et quatre seconds voisins selon les diagonales, cf. *Chapitres 1 et 3*).

Ici encore, les états électroniques de l'yttrium sont situés en majorité au-dessus du niveau de Fermi. On note toujours l'hybridation assez forte des états  $s$ ,  $p$ , et  $d$  avec les états  $p$  du métalloïde dans le bas de la bande de conduction. Pour les deux composés YMnSi et YMnGe isotypes de TiNiSi, l'hybridation des états  $4d(Y)$  avec les états  $3d(Mn)$  est particulièrement importante, notamment entre  $-0,2$  et  $+0,1$  Ry. On assiste donc à la formation d'états liants  $4d(Y) - 3d(Mn)$ , comme pour le composé YMnSi isotype de CeFeSi. Les distances  $R - Mn$  sont en effet du même ordre de grandeur dans les deux types structuraux (autour de 3,2 Å).

*Remarque : comme nous l'avons déjà évoqué dans le Chapitre 3, les calculs montrent que la forme TiNiSi du composé YMnSi est plus stable que la forme CeFeSi. La différence d'énergie totale est d'environ 350 mRy / u.f..*

#### Evolution de la densité d'états au niveau de Fermi

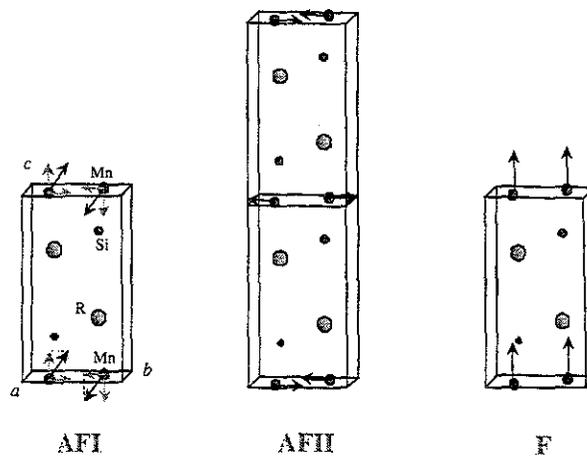
Le niveau de Fermi est, dans tous les cas, situé à proximité ou sur un maximum de densité d'états  $3d$  du manganèse. Les densités d'états au niveau de Fermi calculées ainsi que les distances interatomiques Mn - Mn pour chaque composé sont présentées dans le tableau 6.14. A structure constante, il ressort clairement que  $n(E_F)$  est d'autant plus important que

Tableau 6.14 : Distances interatomiques Mn – Mn, Mn – X, densités d'états au niveau de Fermi  $n_d(E_F)$  et produits de Stoner pour les composés RMnX (R = Mg, Ca, Sr, Ba, Y ; X = Si ou Ge).

Composé	$d_{\text{Mn-Mn}} (\text{Å})$	$d_{\text{Mn-X}} (\text{Å})$	$n_d(E_F)$ (états/Ry)	$In(E_F)$
MgMnGe	2,792	2,571	43,5	1,39
YMnSi	2,813	2,350	34,4	1,12
CaMnSi	2,950	2,579	58,6	1,81
CaMnGe	2,989	2,707	64,2	1,96
SrMnGe	3,098	2,674	72,8	2,26
BaMnGe	3,171	2,700	78,2	2,40
YMnSi (TiNiSi)	2,966	2,616*	87,5	2,82
YMnGe (TiNiSi)	2,989	2,655*	88,6	2,82

(\*) distances moyennes

Figure 6.27 : Structures magnétiques des siliciures et germaniures RMnX isotypes de CeFeSi (R = Mg, Ca, Sr, Ba, Y).



l'élément R est gros, et que les distances Mn – Mn sont importantes. L'éloignement des atomes de manganèse réduit les recouvrements entre les orbitales  $3d$ , ce qui se traduit par une diminution de la largeur de la bande  $3d$  et par des densités d'états  $3d$  plus importantes.

Le produit  $I \cdot n(E_F)$  pour les états  $d$  du manganèse est toujours largement supérieur à l'unité. Le critère de Stoner est donc satisfait, suggérant une instabilité de la configuration non magnétique. D'après cette analyse, des propriétés magnétiques sont donc attendues pour les composés RMnX (R = Y, Mg, Ca, Sr, Ba ; X = Si ou Ge), en accord avec les observations expérimentales.

### 6.3.2. Calculs polarisés en spin

Les structures magnétiques, à basse température, des composés MgMnGe, CaMnX (X = Si ou Ge), SrMnGe et BaMnGe isotypes de CeFeSi se décrivent par des plans antiferromagnétiques (001) de manganèse, couplés soit ferromagnétiquement pour R = Mg ou Ca [1, 26, 27] (structure *AFI*, figure 6.27), soit antiferromagnétiquement pour R = Sr ou Ba [1, 27] (structure *AFII*, figure 6.27).

En ce qui concerne le composé MgMnGe, deux orientations pour les moments magnétiques sont signalées : dans les plans (001) d'après Welter et *al.* [1], et le long de l'axe  $c$  selon Dascouidou et *al.* [27], les deux modèles conduisant à des amplitudes des moments à 2 K différentes ( $3,3 \mu_B$  dans le premier cas,  $2,8 \mu_B$  dans le second). De la même manière, pour le composé CaMnGe, les moments sont orientés selon  $c$  d'après Dascouidou ( $\mu_{Mn} = 3,80 \mu_B$ ), tandis qu'ils forment un angle d'environ  $34^\circ$  avec l'axe  $c$  selon Welter ( $\mu_{Mn} = 3,34 \mu_B$ ). Des divergences existent également au niveau de l'amplitude du moment dans CaMnSi, celui-ci étant aligné le long de  $c$  :  $\mu_{Mn} = 2,84 \mu_B$  d'après Dascouidou,  $\mu_{Mn} = 3,27 \mu_B$  d'après Welter [26]. Enfin, le cas de BaMnGe mérite aussi d'être évoqué. En effet, selon Dascouidou et *al.* [27], le moment magnétique du manganèse est seulement de  $1,86 \mu_B$  à 10 K dans ce composé. D'après Welter et *al.* [1], cette valeur serait fortement sous-estimée, et devrait plutôt être voisine de  $3,7 \mu_B$ , la différence provenant sans doute, lors de l'affinement des diffractogrammes neutroniques, d'une erreur de normalisation des intensités magnétiques avec les intensités nucléaires.

La structure magnétique à basse température du composé YMnSi isotype de CeFeSi n'est pas connue. Kido [8] signale qu'il présente une aimantation spontanée au-dessus de 190 K. L'étude de la solution solide  $La_{1-x}Y_xMnSi$  [28] a montré qu'il était très probable que YMnSi adopte un arrangement ferromagnétique colinéaire.

Figure 6.28 : Courbes de densité d'états des composés MgMnGe, CaMnSi, CaMnGe, SrMnGe et BaMnGe isotypes de CeFeSi issues des calculs polarisés.

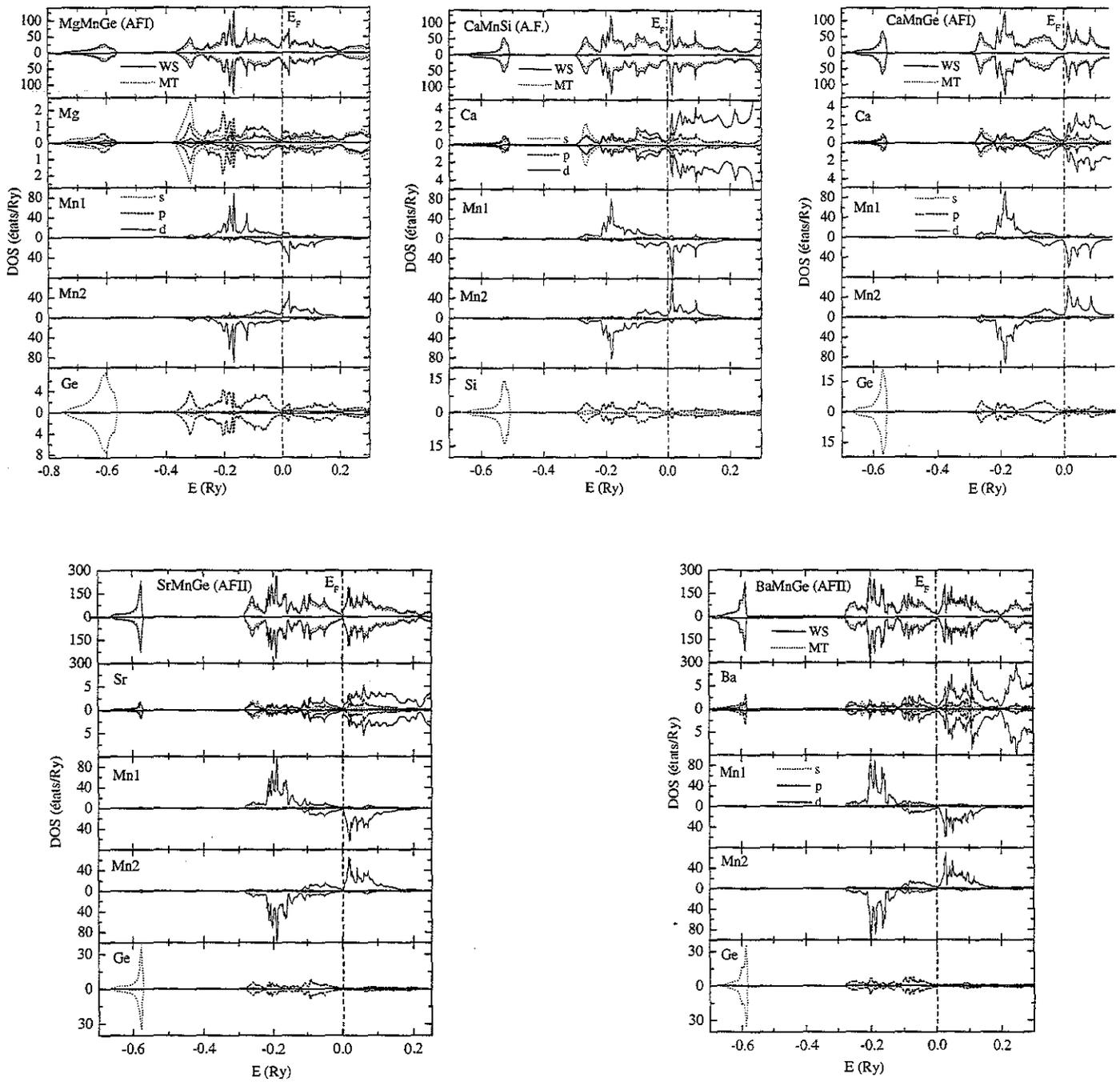


Tableau 6.15 : Moments calculés et moments expérimentaux du manganèse.

Composé	$\mu_{calc} (\mu_B)$	$\mu_{exp} (\mu_B)$	$n(E_F)$ (états/Ry/spin)
MgMnGe	2,50	2,80 [27]	23,8
CaMnSi	2,80	2,84 [27]	8,9
CaMnGe	3,09	3,34 [26]	7,4
SrMnGe	3,28	3,29 [27]	0,9
BaMnGe	3,39	3,70 [1]	4,8
YMnSi (TiNiSi)	2,83	3,14	20,1
YMnGe (TiNiSi)	2,94	3,20	23,5

Dans l'état magnétique, le calcul de la structure électronique de l'état fondamental a donc été effectué en considérant, pour chaque composé, la structure magnétique signalée dans la littérature (figure 6.27) ou déterminée au cours de ce travail (pour les deux composés isotopes de TiNiSi). Pour le composé YMnSi isotype de CeFeSi, nous avons considéré un arrangement ferromagnétique. Pour les calculs de SrMnGe et BaMnGe, il a été nécessaire de doubler la maille suivant  $c$  pour tenir compte de la structure  $AFII$ .

Pour tous les composés, les calculs polarisés en spin ont convergé vers un état magnétique.

### Composés isotopes de CeFeSi

#### MgMnGe, CaMnSi, CaMnGe, SrMnGe, BaMnGe

Les courbes de DOS totales (figure 6.28) sont bien caractéristiques de matériaux antiferromagnétiques, en raison de la complète dégénérescence entre les deux directions de spin. Pour les cinq composés, les calculs indiquent un gain en énergie de l'ordre de  $10 \text{ mRy} / \text{u.f.}$  par rapport à l'état non magnétique. La configuration polarisée contribue donc à stabiliser ces composés avec la structure-type CeFeSi.

Dans tous les cas, la densité d'états au niveau de Fermi (par unité formulaire) est faible (tableau 6.15), en particulier pour SrMnGe où elle est presque nulle ( $n(E_F) = 0,9 \text{ états} / \text{Ry} / \text{spin}$ ). Ce composé serait donc très proche de l'état semi-métallique. Il est à noter que des calculs KKR avaient déjà suggéré un comportement similaire pour le composé BaMn<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> isotype de ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> [29]. Des mesures de résistivité devront être effectuées afin de préciser ce point.

La densité des états  $d$  du manganèse est fortement polarisée. Les moments magnétiques calculés varient assez nettement entre R = Mg ( $\mu_{Mn} = 2,50 \mu_B$ ) et R = Ba ( $\mu_{Mn} = 3,39 \mu_B$ ). Ces valeurs sont inférieures à celles obtenues expérimentalement par diffraction des neutrons (tableau 6.15), exception faite des composés CaMnSi ( $\mu_{Mn(calc)} = 2,80 \mu_B$ ,  $\mu_{Mn(exp)} = 2,84 \mu_B$ ) et SrMnGe ( $\mu_{Mn(calc)} = 3,28 \mu_B$ ,  $\mu_{Mn(exp)} = 3,29 \mu_B$ ) pour lesquels l'accord calcul – expérience est excellent si l'on considère les données de Dascoulidou [27]. Signalons que le résultat du calcul pour MgMnGe est en faveur d'une anisotropie axiale du moment du manganèse ( $\mu_{exp} = 2,8 \mu_B$  [27]), tandis que celui pour CaMnGe penche plutôt pour un alignement des moments hors de l'axe  $c$  ( $\mu_{exp} = 3,34 \mu_B$  [26]).

Les états des sites R et X ne présentent aucune polarisation magnétique. Compte tenu des couplages antiferromagnétiques au sein des plans (001) de manganèse, chaque atome R et X 'voit' quatre atomes Mn plus proches voisins à égales distances, dont deux ont une

Figure 6.29 : Courbes de densité d'états du composé YMnSi isotypes de CeFeSi issues du calcul polarisé.

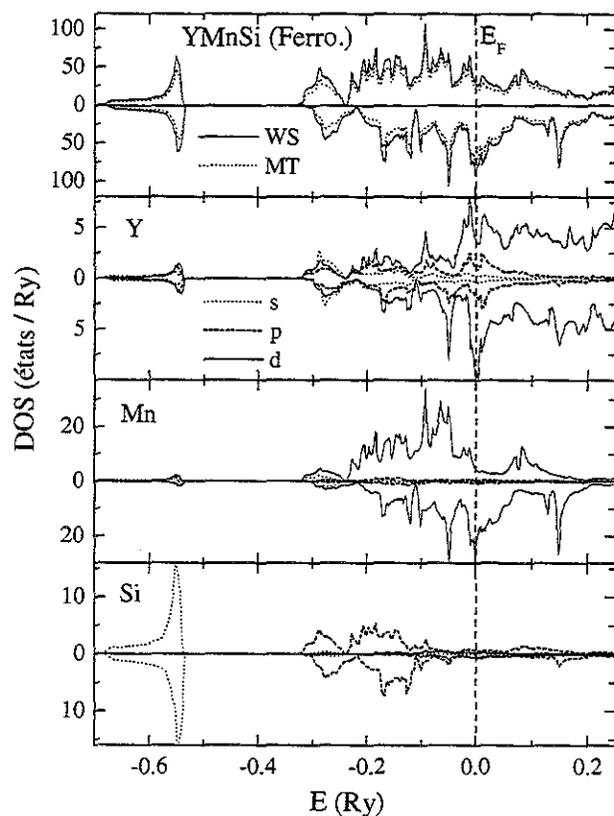
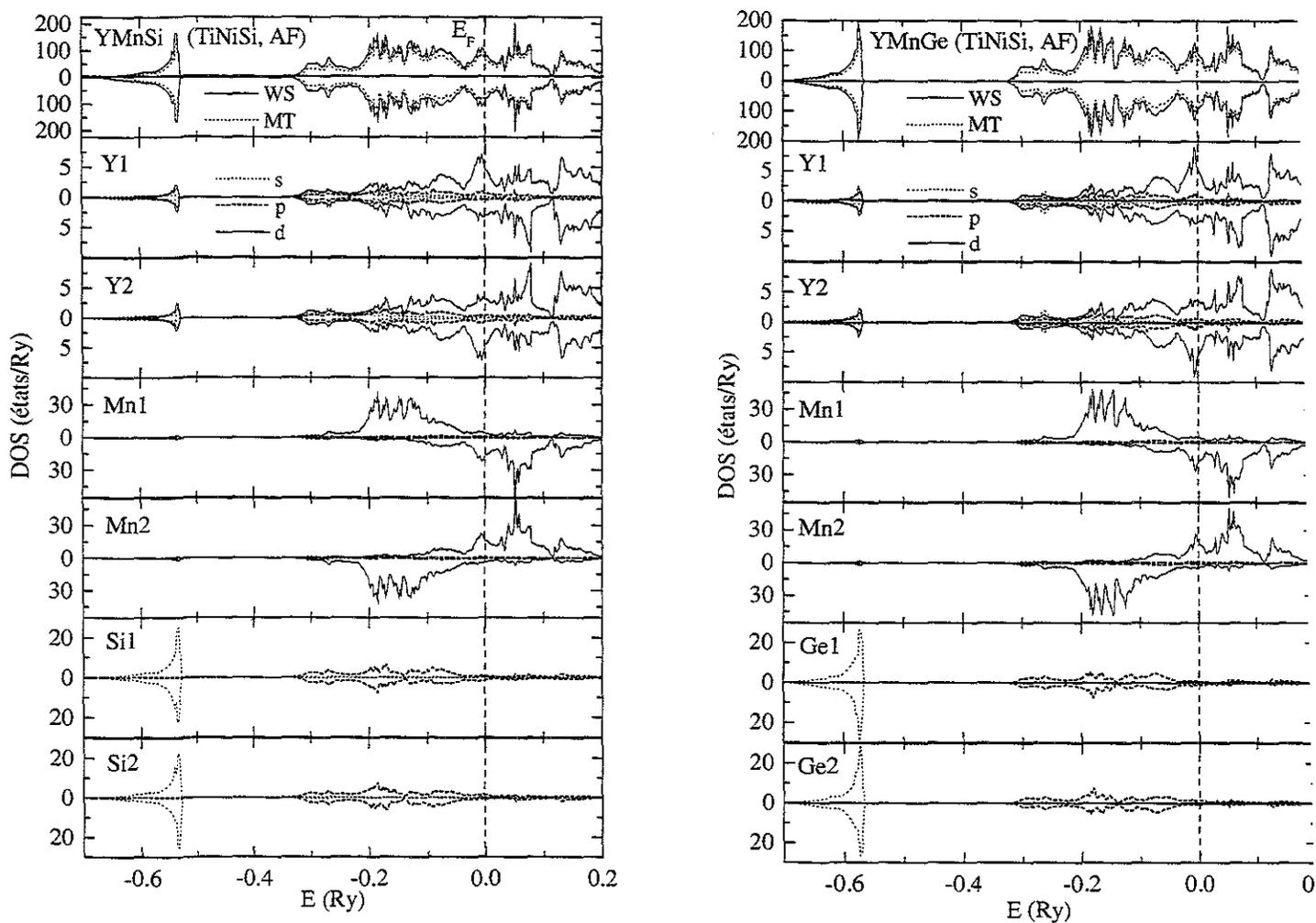


Figure 6.30 : Courbes de densité d'états des composé YMnSi et YMnGe isotypes de TiNiSi issues des calculs polarisés.



polarisation 'up' et les deux autres une polarisation 'down'. Les sites R et X subissent par conséquent un champ moléculaire nul.

### YMnSi

Les courbes de DOS obtenues sont représentées figure 6.29. La densité des états  $d$  du manganèse est fortement polarisée, et le moment calculé, provenant de l'intégration des états  $3d(Mn)$  jusqu'au niveau de Fermi, est de  $1,14 \mu_B$ .

Les états des sites Y et Si sont également faiblement polarisés. En effet, chaque atome Y et Si 'voit' désormais quatre atomes Mn plus proches voisins ayant tous une polarisation 'up', et subit donc un champ moléculaire non nul. Le moment magnétique calculé pour l'yttrium est toutefois extrêmement proche de zéro (de l'ordre de  $10^{-3} \mu_B$ ). Par contre un moment plus significatif est calculé pour le silicium ( $\mu_{Si} = -0,04 \mu_B$ ).

### Composés YMnSi et YMnGe isotypes de TiNiSi

Comme nous l'avons vu dans la section 6.2.3., dans la structure-type TiNiSi, tous les sites Y et X ne sont pas équivalents du point de vue magnétique lorsque les couplages Mn – Mn le long des chaînes en zigzag sont antiferromagnétiques (se référer à la figure 6.5). Il a donc été nécessaire, pour effectuer ces calculs, de considérer deux sous-réseaux d'yttrium et deux sous-réseaux de métalloïde : le premier sous-réseau est défini par les atomes Y ou X pour lesquels  $y = \frac{1}{4}$  (sites Y1 et X1), et le second est défini par les atomes pour lesquels  $y = \frac{3}{4}$  (sites Y2 et X2).

Les courbes de DOS issues de ces calculs sont reproduites figure 6.30. On peut noter que, contrairement aux composés isotypes de CeFeSi, la densité d'états totale au niveau de Fermi par unité formulaire est encore assez importante en configuration antiferromagnétique ( $n(E_F) = 20,1 \text{ états} / Ry / spin$  pour YMnSi,  $23,5 \text{ états} / Ry / spin$  pour YMnGe, tableau 6.15).

Comme pour les composés isotypes de CeFeSi, les états  $3d$  du manganèse sont fortement polarisés, et les moments obtenus sont de  $2,82 \mu_B$  pour le siliciure et de  $2,94 \mu_B$  pour le germaniure. Ces valeurs sont inférieures d'environ  $0,3 \mu_B$  aux valeurs expérimentales déterminées par diffraction des neutrons (cf. section 6.2.3.5.).

Les états  $4d$  des sites Y1 et Y2 présentent une faible polarisation. Chaque site Y1 'voit' en effet 6 atomes de manganèse, dont 4 sont polarisés 'down' (sites Mn2, correspondant aux atomes notés Mn<sub>2</sub> et Mn<sub>3</sub> dans la section 6.2.3.) et 2 sont polarisés 'up' (sites Mn1 correspondant aux atomes Mn<sub>1</sub> et Mn<sub>2</sub>). C'est naturellement l'inverse pour Y2. Ainsi, le site Y1 est polarisé 'up' ( $\mu_Y = +0,07 \mu_B$  dans YMnSi,  $+0,08 \mu_B$  dans YMnGe), tandis que le site

Figure 6.31 : Evolution du moment calculé du manganèse en fonction de la distance Mn – Mn.

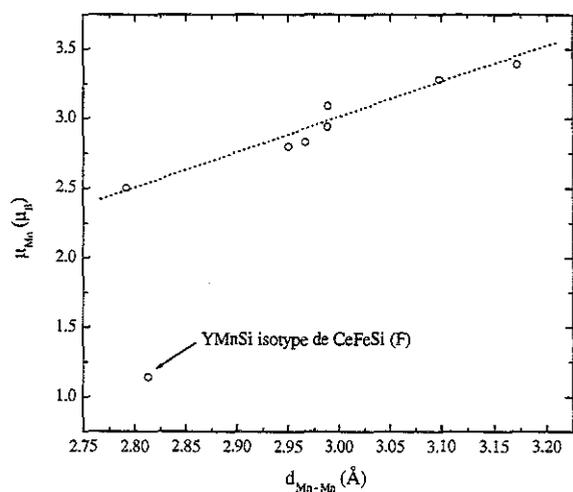


Figure 6.32 : Evolution du moment calculé du manganèse en fonction de la distance Mn – X.

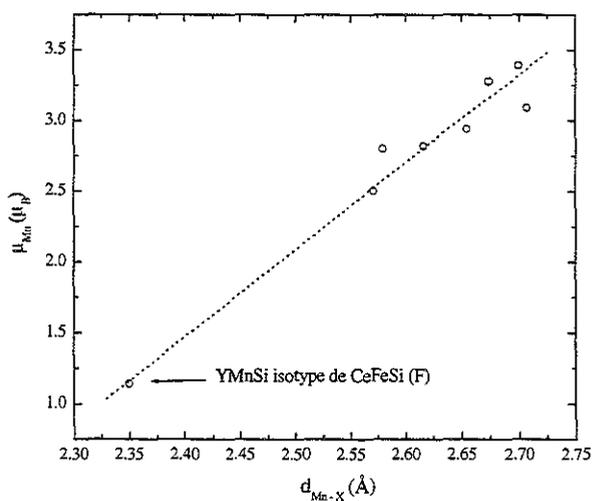
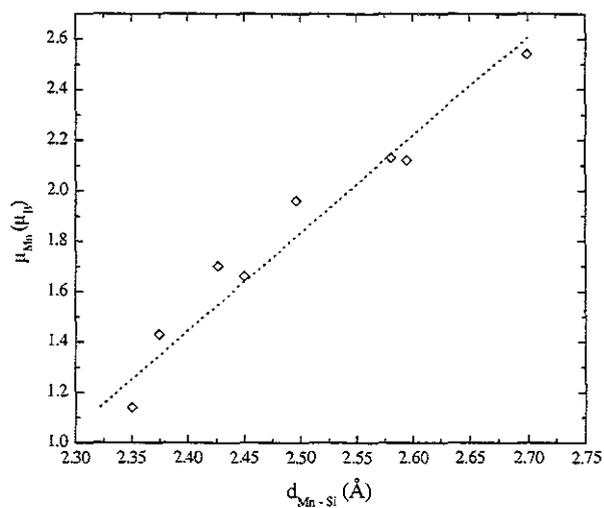


Figure 6.33 : Evolution du moment calculé du manganèse dans le composé YMnSi isotype de CeFeSi en fonction de la distance Mn – Si.



Y2 est polarisé 'down' ( $\mu_Y = -0,07 \mu_B$  dans YMnSi et  $-0,08 \mu_B$  dans YMnGe). Le couplage  $4d - 3d$  est donc antiferromagnétique. Le même phénomène peut être mis en évidence pour les sites X1 et X2 qui sont très faiblement polarisés respectivement 'up' et 'down'. Mais les moments calculés sont extrêmement faibles (de l'ordre de  $10^{-3} \mu_B$ ).

**Remarque :** la configuration antiferromagnétique stabilise le composé YMnSi isotype de TiNiSi d'environ 10 mRy / u.f., tandis que le gain énergétique entraîné par la polarisation des états  $3d$  est de l'ordre du mRy pour le composé isotype de CeFeSi. Comme nous l'avons déjà évoqué dans le Chapitre 3, la structure-type TiNiSi est par conséquent la plus stable pour YMnSi. Ce point est vérifié expérimentalement puisque nous n'avons pu stabiliser YMnSi, dans des conditions standards, que sous la forme structurale TiNiSi.

#### Amplitude du moment magnétique du manganèse

Nous avons tracé figure 6.31 l'évolution du moment du manganèse issu des calculs KKR en fonction de la distance interatomique  $d_{Mn-Mn}$  entre premiers voisins. On constate que le moment calculé augmente avec la distance Mn – Mn, en bon accord avec les précédentes études, et que la corrélation est plutôt bonne, sauf en ce qui concerne le composé YMnSi isotype de CeFeSi. Cette évolution est à rapprocher de l'accroissement de la densité d'états au niveau de Fermi, et de la réduction de la largeur de la bande  $3d(Mn)$  lorsque l'on éloigne les atomes de manganèse.

Pour le composé YMnSi isotype de CeFeSi, la valeur calculée de  $\mu_{Mn}$  ( $1,14 \mu_B$ ) est très inférieure à la valeur attendue d'environ  $2,5 \mu_B$  compte tenu de la distance Mn – Mn voisine de  $2,81 \text{ \AA}$ .

Si l'on trace les valeurs calculées de  $\mu_{Mn}$  en fonction des distances Mn – X (figure 6.32), on note également une bonne corrélation, quelle que soit la nature de l'élément X (Si ou Ge), et, cette fois, la valeur du moment dans YMnSi s'intègre plutôt bien avec celles des autres composés.

Afin de préciser l'influence des contacts Mn – Si sur l'amplitude du moment du manganèse dans le composé YMnSi isotype de CeFeSi, nous avons effectué différents calculs en modifiant soit le paramètre  $c$ , soit la cote  $z_{Si}$  du silicium. De cette manière, nous avons pu tracer l'évolution de  $\mu_{Mn}$  en fonction de  $d_{Mn-Si}$  (figure 6.33). On constate ainsi que le moment  $\mu_{Mn}$  varie très fortement avec  $d_{Mn-Si}$  : de  $1,14 \mu_B$  lorsque  $d_{Mn-Si} \approx 2,35 \text{ \AA}$  à  $2,54 \mu_B$  lorsque  $d_{Mn-Si} \approx 2,70 \text{ \AA}$ . Cette dernière valeur de moment est plus en accord avec l'évolution de  $\mu_{Mn}$  en fonction des distances Mn – Mn observée pour les autres composés. Le faible moment

Figure 6.34 : Redistribution des électrons 'up' et 'down' à l'intérieur de la bande  $d$  du manganèse dans les composés RMnX en fonction de la distances Mn – X. Les lignes pointillées sont un guide pour l'œil.

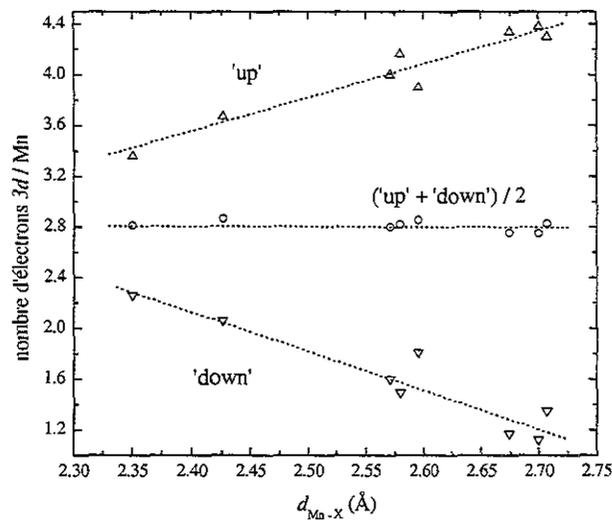


Figure 6.35 : Illustration schématique de la distinction entre le 'magnétisme de Stoner' et le *magnétisme covalent*.

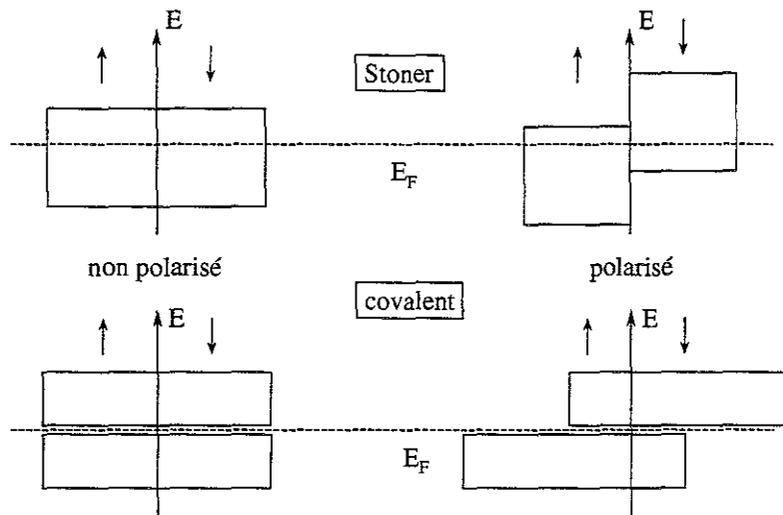
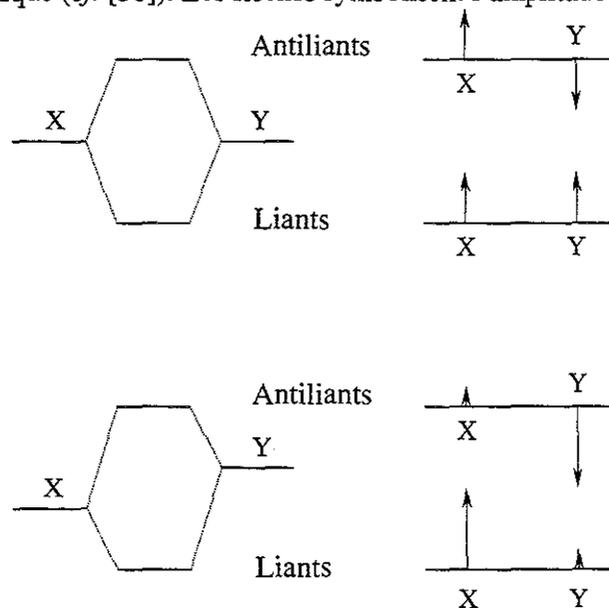


Figure 6.36 : Le modèle diatomique (cf. [30]). Les flèches symbolisent l'amplitude et le signe de la fonction d'onde.



magnétique  $\mu_{Mn}$  calculé pour YMnSi par rapport aux autres composés s'explique donc par des distances Mn – Si particulièrement courtes. Ainsi, les contacts manganèse – métalloïde ont un rôle majeur sur les propriétés magnétiques du sous-réseau de métal de transition.

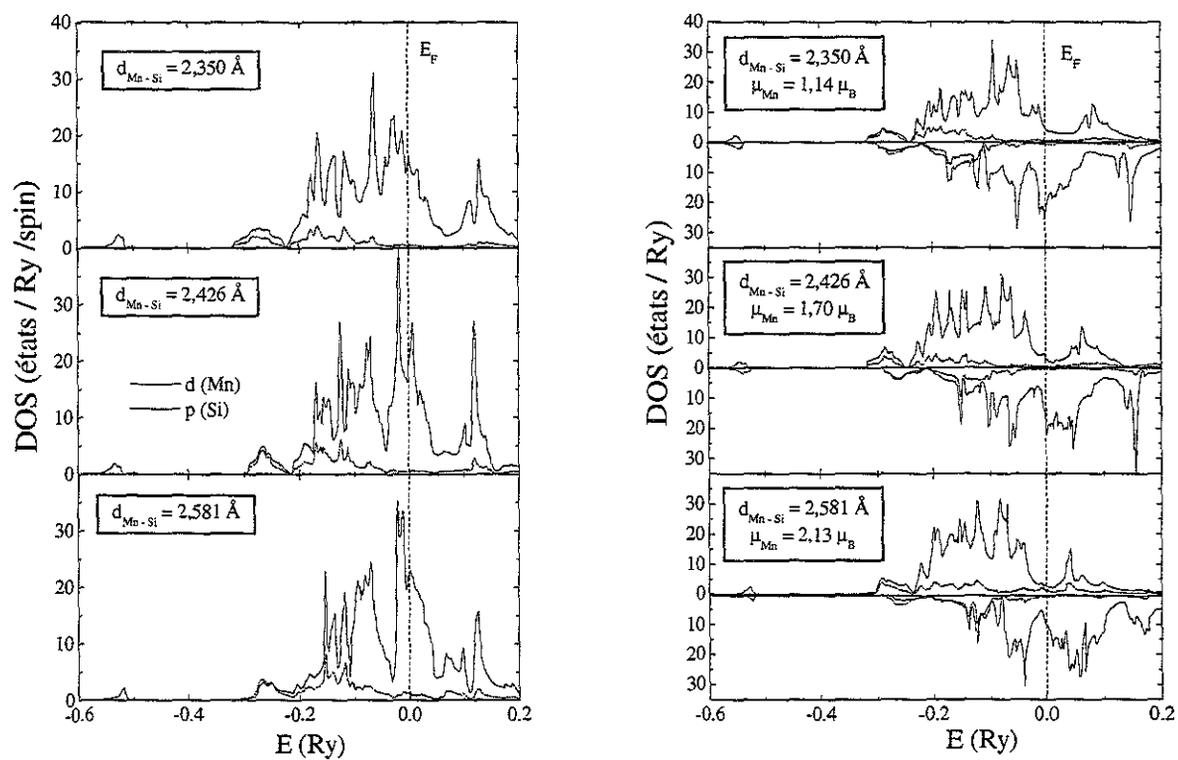
Il est important de noter que l'analyse des différents résultats montre que le nombre d'électrons de symétrie  $d$  à l'intérieur des sphères 'muffin-tin' des sites de manganèse reste quasiment constant ( $\approx 5,6$  électrons / atome), quel que soit l'élément R, et quelles que soient les distances interatomiques  $d_{Mn-Mn}$  ou  $d_{Mn-X}$ . Ainsi, contrairement à ce qui avait été dit lors des précédentes études, la réduction des distances Mn – X n'entraîne en aucun cas un remplissage croissant de la bande  $3d$  du manganèse. Comme on peut le constater sur la figure 6.34, l'accroissement de  $\mu_{Mn}$  lorsque la distance  $d_{Mn-X}$  augmente s'explique par une redistribution de la population des états 'up' et 'down' de la bande  $d$  du manganèse (pour le site  $Mn1$ ).

L'analyse de la dépendance du moment magnétique du manganèse en fonction des contacts interatomiques Mn – X peut être décomposée en considérant deux effets étroitement liés :

- un effet de *magnétisme covalent*,
- et surtout une modification de la *répulsion coulombienne intra-atomique* qui évolue avec l'hybridation  $p - d$ .

La notion de *magnétisme covalent* a été introduite pour la première fois par Williams et al. [30, 31]. La distinction entre le *magnétisme covalent* et le magnétisme 'de Stoner' est illustrée schématiquement figure 6.35. Williams et al. [30] expliquent le déplacement du *poinds spectral* des sous-bandes 'up' et 'down' entre l'état non magnétique et l'état magnétique à partir d'un modèle diatomique (figure 6.36). L'interaction entre deux états atomiques conduit à la formation d'une orbitale moléculaire liante, et d'une autre antiliante. L'orbitale atomique de plus basse énergie contribue majoritairement à l'orbitale moléculaire liante, et inversement pour l'orbitale antiliante. Plus les niveaux atomiques sont proches en énergie, plus le mélange d'états est important, et plus la séparation états liants – états antiliants est faible. Lorsque le champ d'échange intervient, il déplace les niveaux d'énergie des électrons 'up' et 'down', et l'effet illustré figure 6.36 diffère pour les deux directions de spin. Cette notion a, par exemple, permis d'expliquer l'augmentation du moment magnétique du fer avec la valence de l'élément R dans les composés  $RFe_6Ge_6$  [32].

Figure 6.37 : Courbes de densité d'états  $d(Mn)$  et  $p(Si)$  non polarisés et dans l'état ferromagnétique pour le composé YMnSi isotype de CeFeSi en fonction de la distance interatomique Mn - Si.



Pour tous les composés  $RMnX$  étudiés, on constate que, quel que soit l'élément R, la structure des deux sous-bandes 'up' et 'down' du manganèse n'est pas identique. Le passage de l'état non magnétique à l'état magnétique ne s'effectue donc pas par un simple décalage des deux sous-bandes rigides, comme dans le modèle de Stoner. Les courbes de DOS polarisées montrent clairement que l'hybridation des états  $3d(Mn)$  avec les autres états dépend fortement de la direction de spin.

Par exemple, dans les composés  $YMnSi$  et  $YMnGe$  isotypes de  $TiNiSi$ , la sous-bande 'down' du site Mn1 est plus haute en énergie, et s'hybride plus avec les états  $4d$  du site Y2 que la sous-bande 'up'. Le site Y2 est donc polarisé négativement par rapport au site Mn1 (le couplage  $4d - 3d$  est antiferromagnétique). Ce type de mécanisme a déjà été décrit par Brooks et *al.* pour expliquer la nature antiferromagnétique du couplage entre un moment de spin  $3d$  et celui d'un lanthanoïde R [8].

L'hybridation  $p(X) - 3d(Mn)$  diffère également selon la direction de spin. Ainsi, pour le composé ferromagnétique  $YMnSi$  isotype de  $CeFeSi$ , nous avons vu qu'un moment négatif relativement important ( $- 0,04 \mu_B$ ) est calculé pour le silicium. Ce phénomène traduit donc le caractère essentiellement 'down' des états liants  $3p(Si) - 3d(Mn)$  sur le site du silicium.

Afin d'illustrer l'influence de l'hybridation  $p(X) - 3d(Mn)$  sur la structure des sous-bandes  $3d$  'up' et 'down', et donc sur le magnétisme du manganèse, nous présentons figure 6.37 les résultats de calculs non polarisés et dans l'état ferromagnétique effectués pour le composé  $YMnSi$  isotype de  $CeFeSi$  avec trois distances Mn - Si différentes. Par souci de clarté, seuls les états  $3p(Si)$  et  $3d(Mn)$  sont représentés.

Lorsque  $d_{Mn-Si}$  augmente, on constate, sur les courbes non polarisées, que la densité d'états  $3d$  du manganèse augmente assez fortement au voisinage du niveau de Fermi. Dans le même temps, les états antiliants  $3p(Si) - 3d(Mn)$  (vers  $0,10 - 0,15 Ry$ ) ont tendance à se rapprocher du niveau de Fermi : la séparation états liants - états antiliants diminue, ce qui traduit une réduction de l'hybridation  $p - d$ . Dans l'état ferromagnétique, au fur et à mesure que les distances Mn - Si augmentent, la structure des deux sous-bandes 'up' et 'down' évolue différemment, de manière assez complexe, et on observe le déplacement de leurs centres de gravité respectivement vers les basses et les hautes énergies. Ainsi, le niveau de Fermi se retrouve progressivement dans une zone de faible densité d'états 'down', entre ce que l'on peut identifier comme les états liants et antiliants  $3d(Mn) - 3d(Mn)$ . Le nombre d'états occupés  $3d$  'up' devient donc de plus en plus important au détriment des états 'down' et le moment  $3d$  du manganèse augmente fortement.

A l'aide des arguments développés par J. Kanamori [33], nous pouvons proposer une explication qualitative à ce phénomène. L'augmentation des distances Mn – Si est responsable d'une diminution de l'hybridation  $p - d$ , qui entraîne l'accroissement de l'amplitude des fonctions d'onde de symétrie  $d$  sur le site du manganèse, et du caractère  $3d$  des états au site Mn. Ces états  $3d$  adoptent un caractère plus localisé sur le site Mn, et il en résulte une augmentation de l'énergie de répulsion coulombienne intraatomique ( $U$ ), qui favorise l'alignement des spins : compte tenu du principe de Pauli, deux électrons de même spin tendent à s'éviter, ce qui minimise leur interaction électrostatique. Ainsi, pour compenser cet accroissement de  $U$ , les états  $d$  'down' se dépeuplent au profit des états 'up'.

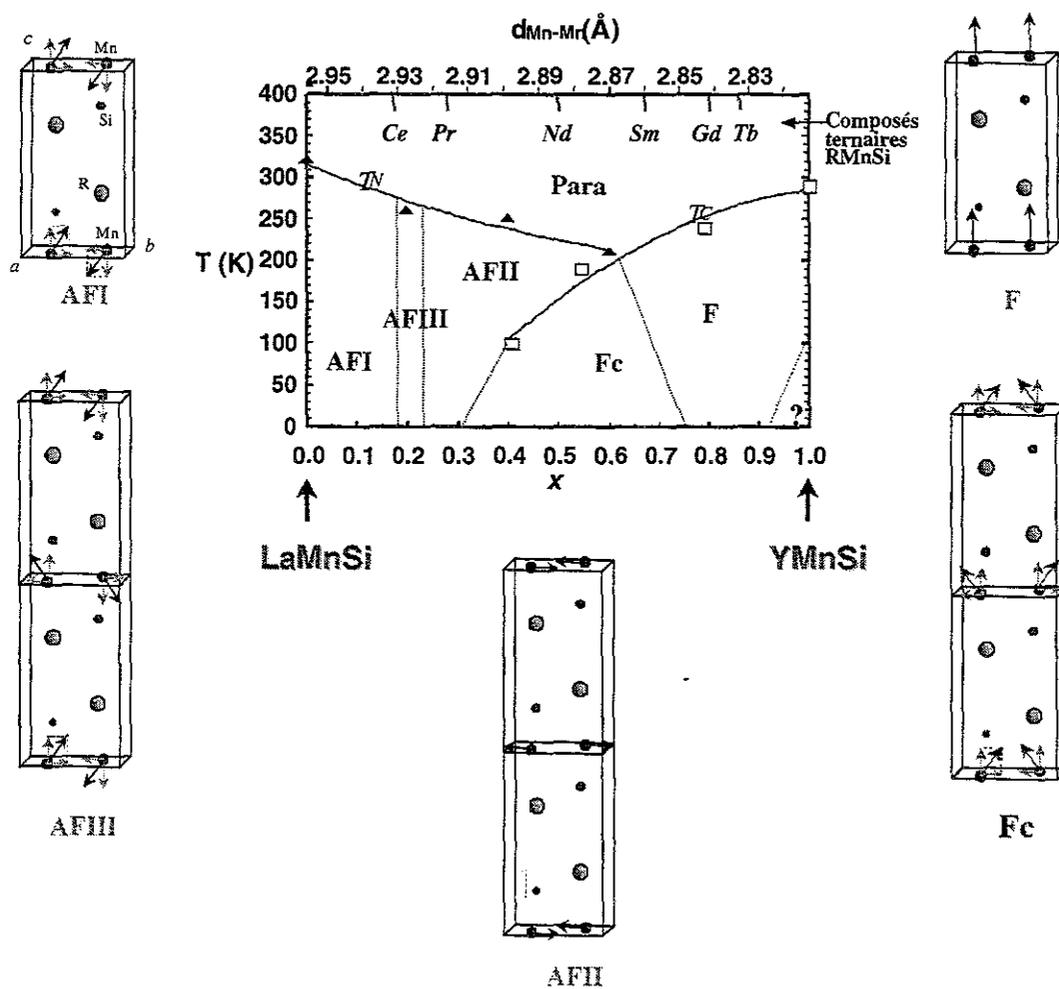
Ce mécanisme est évidemment transposable aux autres composés RMnX antiferromagnétiques, et permet de parfaitement expliquer l'augmentation du moment magnétique du manganèse avec les distances manganèse - métalloïde.

**Remarque :** selon nous, la sous-estimation systématique de la valeur du moment magnétique du manganèse par rapport à la valeur expérimentale provient principalement de l'approximation 'muffin-tin' du potentiel utilisée lors de nos calculs. L'anisotropie de la densité de spin et de charge n'est pas prise en compte, et il est très probable qu'une telle anisotropie existe dans les composés RMnX. De plus, les calculs sont non relativistes, et ignorent toute contribution orbitale au moment magnétique. Même si ce type de contribution est généralement très faible (inférieure à  $0,1 \mu_B$ ), elle pourrait expliquer partiellement la différence entre les valeurs KKR et les valeurs expérimentales. L'emploi de méthodes de calcul plus sophistiquées prenant en compte les effets relativistes et n'effectuant pas d'approximation quant à la forme du potentiel serait souhaitable pour confirmer, ou infirmer, ces hypothèses. Enfin, il faut noter que les résultats expérimentaux dont nous disposons pour les composés où R est un alcalino-terreux sont marqués par une assez grande disparité selon les auteurs. La comparaison moment calculé / moment expérimental est donc empreinte d'une forte incertitude.

### 6.3.3. Bilan

Ces calculs théoriques ont permis de confirmer la forte influence des différents contacts interatomiques sur la polarisation des états  $3d$  du manganèse, et donc sur l'amplitude du moment  $\mu_{Mn}$  dans les composés équiatomiques ternaires RMnX isotypes de CeFeSi ou

Figure 6.38 : Diagramme de phases magnétiques  $x - T$  pour le système  $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnSi}$  (d'après [28]).



TiNiSi. Nous avons ainsi montré que la structure polarisée des états  $3d(Mn)$  dépend essentiellement des recouvrements  $3d(Mn) - 3d(Mn)$  et de l'hybridation  $p(X) - 3d(Mn)$ . Cependant, contrairement à ce qui était supposé lors des précédentes études, l'augmentation du moment du manganèse ne provient pas d'un remplissage de la bande  $3d(Mn)$  mais d'une redistribution des électrons  $3d$  'up' et 'down' en fonction des liaisons Mn – Mn et Mn – X. A des mécanismes de type Stoner se superposent des effet de magnétisme covalent, et les processus mis en jeu sont multiples et complexes.

#### 6.4. Effet de la pression sur les propriétés magnétiques du sous-réseau de Mn : étude préliminaire du composé $La_{0,7}Y_{0,3}MnSi$

Afin de préciser l'effet des facteurs stériques sur les propriétés magnétiques du sous-réseau de manganèse dans les composés isotypes de CeFeSi, des solutions solides  $R_{1-x}R'_xMnSi$  impliquant des éléments R et R' dia- ou paramagnétiques de rayons très différents ont été réalisées. L'étude de la solution solide  $La_{1-x}Y_xMnSi$  ( $0 \leq x \leq 0,8$ , [28]) a ainsi permis de montrer que les couplages Mn – Mn intraplanaires étaient ferromagnétiques (structure  $F$ ) pour des distances  $d_{Mn-Mn}$  inférieures à environ 2,84 Å et antiferromagnétiques (structures  $AFI$  à  $AFIII$ ) pour des distances supérieures à environ 2,90 Å, tandis que des plans 'mixtes' où coexistent des composantes ferro- ou antiferromagnétiques (structure  $F_c$ ) sont observées pour des distances intermédiaires (figure 6.38). Une réduction importante du moment magnétique  $\mu_{Mn}$  (de  $\sim 3,3$  à  $\sim 2,1 \mu_B$ ) est également constatée lorsque la teneur en yttrium augmente. Des tentatives pour caractériser la solution solide  $Nd_{1-x}Y_xMnSi$  se sont heurtées à la grande complexité des arrangements magnétiques, due aux interactions Nd – Mn d'une part, et à la substitution progressive d'un élément magnétique (Nd) par un élément non magnétique (Y) [16].

Pour compléter l'étude expérimentale du comportement magnétique du manganèse, nous avons entrepris des expériences de *diffraction des neutrons sous haute pression* des composés  $RMnX$ . L'emploi de la pression mécanique est un moyen élégant pour l'analyse de la dépendance des couplages magnétiques et de l'amplitude du moment  $\mu_{Mn}$  avec les distances interatomiques, *sans modifier l'environnement chimique*.

Pour la première expérience, nous avons cherché à mettre en évidence une transition antiferromagnétique  $\rightarrow$  ferromagnétique en augmentant la pression appliquée sur un composé  $RMnSi$  isotype de CeFeSi. Pour plus de simplicité, celui-ci a été choisi avec un élément R non

Figure 6.39 : Diagramme de diffraction neutronique calculé ( $\lambda = 2,524 \text{ \AA}$ ) du composé  $\text{La}_{0,7}\text{Y}_{0,3}\text{MnSi}$  isotype de  $\text{CeFeS}$  (structure magnétique  $AFII$ ).

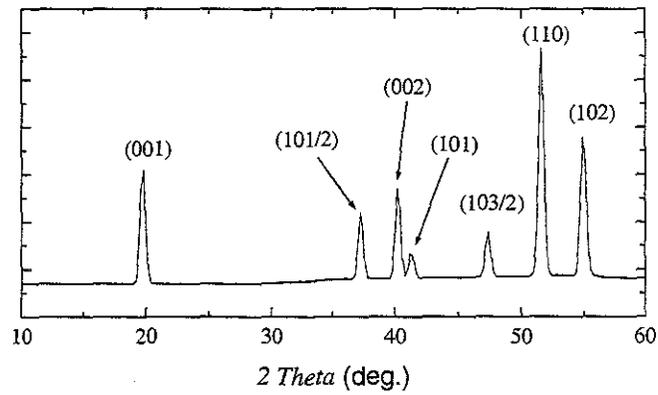
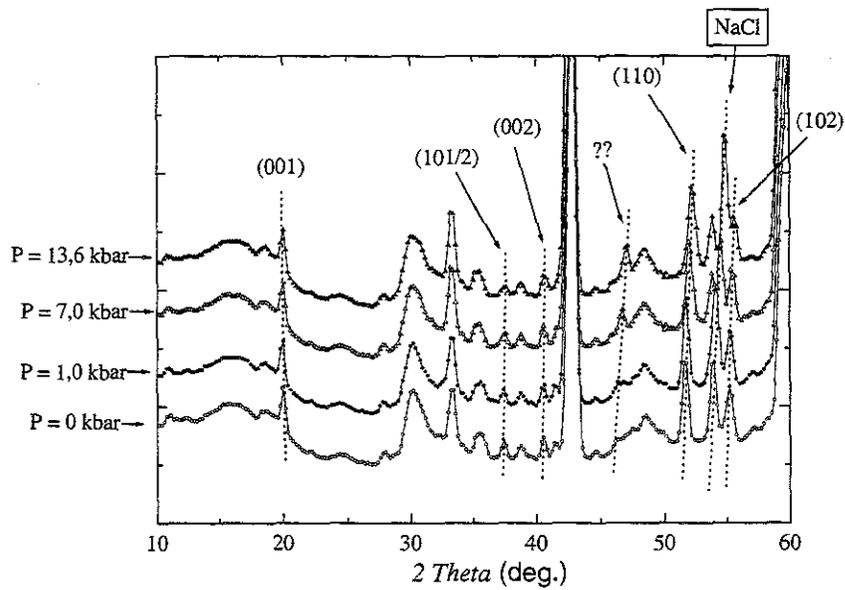


Figure 6.40 : Diffractogrammes neutroniques à  $T = 100 \text{ K}$ , et à  $P = 0 \text{ kbar}$ ,  $1 \text{ kbar}$ ,  $7 \text{ kbar}$  et  $13,6 \text{ kbar}$  du composé  $\text{La}_{0,7}\text{Y}_{0,3}\text{MnSi}$  ( $\lambda = 2,524 \text{ \AA}$ ).



magnétique, et tel que la distance  $d_{Mn-Mn}$  soit légèrement supérieure à la distance critique de 2,90 Å. Avec une distance intraplanaire  $d_{Mn-Mn}$  de 2,913 Å (à température ambiante), le composé  $La_{0,7}Y_{0,3}MnSi$  était le meilleur candidat.

Les mesures ont été effectuées sur le diffractomètre D1b de l'I.L.L. équipé d'un cryostat à bain d'hélium (*cf. Annexe A*). L'échantillon a été placé, avec un fluide transmetteur (*fluorinert*) et quelques cristaux de NaCl, dans une cellule adaptée pour supporter des pressions élevées (jusqu'à 30 kbar). La pression a été ajustée à température ambiante à l'aide d'une presse. A basse température, la pression effective appliquée à l'échantillon est calculée à partir du paramètre de maille de NaCl, dont l'évolution est étalonnée en fonction de la température et de la pression.

Les temps de comptage sont beaucoup plus longs que lors d'une expérience de diffraction sur poudre à pression atmosphérique. Chaque changement de pression nécessite de sortir la cellule du cryostat, et par conséquent d'effectuer sa remise à température ambiante, puis, une fois la pression modifiée, de la refroidir à nouveau. Ces manipulations peuvent s'avérer particulièrement longues (de 5 à 6 heures). Compte tenu de la taille importante de la cellule de pression, la thermalisation de l'échantillon est très lente et nous avons choisi d'effectuer toutes les mesures à  $T = 100$  K.

Les résultats obtenus lors de cette première expérience ne permettent pas d'effectuer des affinements de type Rietveld des diffractogrammes. Leur analyse sera donc effectuée de manière qualitative.

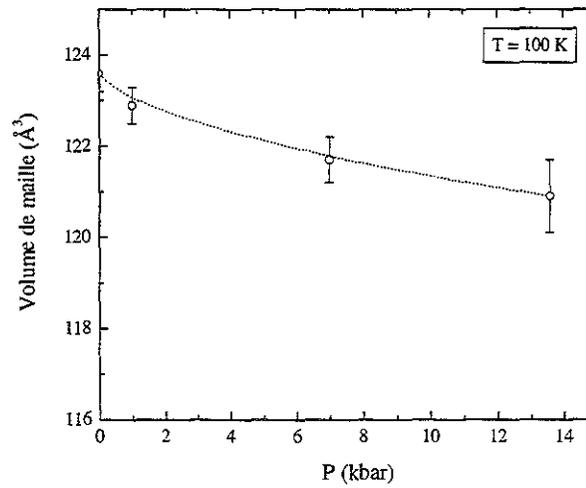
La figure 6.39 reproduit le diffractogramme neutronique théorique du composé  $La_{0,7}Y_{0,3}MnSi$  avec la structure magnétique type AFII. Les réflexions caractéristiques de cet arrangement magnétique sont les réflexions (101/2), (103/2), (001) et (110). Si une transition  $AF \rightarrow F$  a lieu à haute pression, les raies (101/2) et (103/2) purement magnétiques doivent disparaître, tandis que la raie (001) (*si les moments restent dans le plan (a, b)*) ou la raie (110) (*si les moments se réorientent suivant c*) doit croître.

Les diffractogrammes enregistrés à 100 K, à pression ambiante et aux pressions  $P = 1$  kbar,  $P = 7$  kbar, et  $P = 13,6$  kbar sont représentés sur la figure 6.40. Les réflexions correspondant au composé  $La_{0,7}Y_{0,3}MnSi$  sont indiquées, ainsi que la réflexion (200) de NaCl. On notera la présence de très nombreuses raies supplémentaires provenant de la cellule de pression. Lorsque la pression augmente, les réflexions de  $La_{0,7}Y_{0,3}MnSi$  et de NaCl se déplacent vers les grands angles, traduisant une diminution des paramètres de maille. On observe une légère diminution de l'intensité de la réflexion (101/2) à  $P = 13,6$  kbar. Enfin, on constate clairement l'apparition d'une raie située vers  $2\theta = 46^\circ$ , à partir d'une pression de

Tableau 6.16 : Paramètres de maille et distance intraplanaire  $d_{Mn-Mn}$  du composé  $La_{0,7}Y_{0,3}MnSi$  à 100 K pour chaque pression obtenue.

Pression (kbar)	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$d_{Mn-Mn}$ (Å)
0	4,109(5)	7,320(10)	123,6(4)	2,91
1	4,098(5)	7,318(10)	122,9(4)	2,90
7	4,082(8)	7,304(10)	121,7(5)	2,89
13,6	4,070(9)	7,298(10)	120,9(8)	2,88

Figure 6.41 : Evolution du volume de maille de  $La_{0,7}Y_{0,3}MnSi$  en fonction de la pression appliquée.



1 kbar. Sa position angulaire est très voisine de celle de la réflexion (103/2) du composé  $\text{La}_{0,7}\text{Y}_{0,3}\text{MnSi}$ , mais les affinements des paramètres de maille montrent sans ambiguïté que cette raie ne correspond pas à cette réflexion.

Les paramètres de maille, ainsi que la distance  $d_{Mn-Mn}$  intraplanaire ( $= a / \sqrt{2}$ ) pour chaque pression, sont reportés dans le tableau 6.16. L'erreur expérimentale est relativement importante, l'affinement des paramètres se faisant à partir des positions angulaires de seulement cinq réflexions, qui sont peu intenses par rapport au signal provenant de la cellule. La plus courte distance interatomique  $d_{Mn-Mn}$ , atteinte au cours de cette expérience, est 2,88 Å. Le diagramme de phases magnétiques de la solution solide  $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnSi}$  (figure 6.38) prévoit, pour cette distance, un arrangement ferromagnétique canté de type  $F_c$ . Une transition  $AFII \rightarrow F_c$  pourrait expliquer la baisse d'intensité de la réflexion (101/2). Cependant, nous ne sommes pas parvenu à indexer le nouveau pic de diffraction ( $2\theta \sim 46^\circ$ ) qui apparaît clairement sur les clichés de diffraction enregistrés à  $P > 1$  kbar. Il serait naturellement nécessaire de pouvoir effectuer des affinements précis du type Rietveld pour caractériser précisément la structure magnétique du composé à haute pression. De tels affinements pourraient être réalisés sur des diagrammes 'différence' ( $[cellule + produit] - [cellule]$ ). Malheureusement, compte tenu des difficultés expérimentales rencontrées au cours de cette première étude, nous n'avons pas pu réaliser de 'blanc' de la cellule de pression avec une statistique de comptage correcte.

Cette étude qualitative apporte néanmoins des résultats intéressants et une étude quantitative est à envisager avec une prochaine proposition d'expérience.

*Remarque :* l'évolution du volume de maille avec la pression (figure 6.41) permet de déterminer le module de compressibilité isotherme  $B$  du matériau, défini par la relation :

$$B = -V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T.$$

A  $T = 100$  K,  $B$  est de l'ordre de 600 kbar. Cette valeur est comparable aux valeurs d'environ 400 kbar que l'on peut déduire des données de diffraction des rayons X sous pression obtenues à température ambiante pour les composés  $\text{RMn}_2\text{X}_2$  isotypes de  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  ( $R = \text{La}, \text{Nd}, \text{Y}$ ;  $X = \text{Si}, \text{Ge}$ ) [34].

## 6.5. Conclusions et perspectives

La stabilisation des composés RMnGe isotypes de TiNiSi (R = Dy – Tm, Y), TmMnGe isotype de ZrNiAl, et des deux composés ErMnSi et YMnSi isotypes de TiNiSi nous a permis de compléter l'analyse de la cristallographie des composés RMnX (X = Si ou Ge) en fonction de la taille de l'élément R. Un rayon critique  $r_c$  d'environ 0,86 Å a ainsi été défini pour la transition structurale TiNiSi  $\rightarrow$  ZrNiAl dans les germaniures RMnGe.

L'étude magnétique de tous ces composés a ensuite confirmé la forte influence des contacts interatomiques Mn – Mn et Mn – X sur l'amplitude du moment du manganèse  $\mu_{Mn}$  et sur la nature des couplages Mn – Mn.

Les propriétés magnétiques des composés RMnGe (R = Dy – Tm) et ErMnSi sont le fruit de la combinaison d'un magnétisme localisé  $4f$  et d'un magnétisme itinérant essentiellement  $3d$ . Ceci donne lieu, dans la plupart des cas, à des arrangements magnétiques complexes qui résultent de la compétition entre les interactions d'échange R – R, R – Mn et Mn – Mn, ainsi qu'entre les anisotropies  $3d$  et  $4f$ . L'étude des composés YMnSi et YMnGe a permis d'analyser le comportement du sous-réseau de manganèse seul.

Sur la base d'une approche théorique à l'aide de calculs *ab initio* de structures électroniques, nous avons montré que les propriétés magnétique du manganèse, et notamment l'amplitude de  $\mu_{Mn}$ , dépendent fortement des recouvrements  $3d(Mn) - 3d(Mn)$  et surtout de l'hybridation  $p(X) - 3d(Mn)$ , et ce dans les deux types structuraux CeFeSi et TiNiSi.

Enfin, nous avons cherché à utiliser des hautes pressions pour analyser, dans un composé donné, l'évolution des couplages Mn – Mn en fonction des distances interatomiques. Cependant, ce type d'étude, relativement difficile à mettre en œuvre, n'en est qu'à ses balbutiements. Il mérite néanmoins d'être largement poursuivi, notamment par l'utilisation de diffractomètres à plus haute résolution, disposant d'un flux neutronique plus important, et si possible avec des pressions supérieures aux  $\sim 15$  kbar utilisés au cours de ce premier travail.

L'approche théorique devra être poursuivie en parallèle, afin d'expliquer, en particulier, la dépendance des couplages magnétiques avec les recouvrements  $3d(Mn) - 3d(Mn)$ . L'influence de la nature de l'élément R sur le magnétisme du sous-réseau de manganèse devrait également être étudiée de manière plus approfondie, ainsi que les origines de l'évolution structurale CeFeSi  $\rightarrow$  TiNiSi  $\rightarrow$  ZrNiAl.

## *Bibliographie*

1. R. Welter, B. Malaman, G. Venturini, *Solid State Comm.* 108(12) (1998) 933.
2. R. Welter, G. Venturini, I. Ijjaali, B. Malaman, *J. Magn. Magn. Mater.* 205 (1999) 221.
3. G. Venturini, I. Ijjaali, E. Ressouche, B. Malaman, *J. Alloys Compd.* 256 (1997) 65.
4. G. Venturini, B. Malaman, E. Ressouche, *J. Alloys Compd.* 243 (1996) 98.
5. G. Venturini, B. Malaman, *J. Alloys Compd.* 261 (1997) 19.
6. B.Ya. Kotur, O.I. Bodak, B. Ya. Kotur, *Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR. Ser. A*(8) (1980) 80.
7. A.V. Morozkin, Yu.D. Seropegin, I.A. Sviridov, *J. Alloys Compd.* 269 (1998) L1.
8. H. Kido, T. Hoshikawa, M. Shimida, M. Koizumi, *Phys. Stat. Sol. (a)* 88 (1985) K39.
9. I. Ijjaali, R. Welter, G. Venturini, B. Malaman, *J. Alloys Compd.* 292 (1999) 4.
10. R. Welter, I. Ijjaali, G. Venturini, B. Malaman, *J. Alloys Compd.* 265 (1998) 196.
11. J. Leciejewicz, S. Siek, A. Szytula, *J. Magn. Magn. Mater.* 40 (1984) 265.
12. R. Welter, G. Venturini, E. Ressouche, B. Malaman, *J. Alloys Compd.* 228 (1995) 59.
13. R. Welter, Thèse Université Nancy I, 1994, Nancy.
14. M.L. Fornasini, F. Merlo, A. Palenzona, M. Pani, *J. Alloys Compd.* 335 (2002) 120.
15. E. Teatum, K. Gschneider, J. Waber, dans : W.B. Pearson (Ed.), *The Crystal Chemistry and Physics of Metal and Alloys*, Wiley, New York, 1972, p. 151.
16. I. Ijjaali, Thèse Université Nancy I, 1999, Nancy.
17. P. Mohn, E.P. Wohlfarth, *J. Phys. F : Met. Phys.* 17 (1987) 2421.
18. M.S.S. Brooks, O. Eriksson, B. Johansson, *J. Phys.* 1 (1989) 5861.
19. P.G. de Gennes, *J. Phys. Radium* 23 (1962) 510.
20. D. Gignoux, J. Rossat-Mignod, F. Tchéou, *Phys. Stat. Sol. (a)* 14 (1972) 483.
21. J. Rossat-Mignod, dans : A. Skold, W. Price (Eds.), *Neutron Physics*, Academic Press, New York, 1987, p. 69.
22. M.T. Hutchings, *Solid State Phys.* 16 (1964) 227.
23. M. Kurisu, H. Hori, M. Furusawa, M. Miyake, Y. Andoh, I. Oguro, K. Kindo, T. Takeuchi, A. Yamagisho, *Physica B* 201 (1994) 107.
24. V.N. Nguyen, J. Rossat-Mignod, F. Tchéou, *Solid State Comm.* 17 (1975) 101.
25. K.W.H. Stevens, *Proc. Phys. Soc. London A* 65 (1952) 209.
26. R. Welter, G. Venturini, E. Ressouche, B. Malaman, *Solid State Comm.* 97(6) (1996) 503.

27. A. Dascoulidou, P. Müller, W. Bronger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 624 (1998) 124.
28. I. Ijjaali, R. Welter, G. Venturini, B. Malaman, E. Ressouche, *J. Alloys Compd.* 270 (1998) 63.
29. J. Tobola, B. Malaman, G. Venturini, *Acta Phys. Pol. A* 97(5) (2000) 761.
30. A.R. Williams, R. Zeller, V.L. Moruzzi, C.D. Gelatt Jr., J. Kübler, *J. Appl. Phys.* 52 (1981) 2067.
31. A.R. Williams, V.L. Moruzzi, C.D. Gelatt Jr., J. Kübler, K. Schwarz, *J. Appl. Phys.* 53 (1982) 2019.
32. T. Mazet, Thèse Université Nancy I, 2000, Nancy.
33. J. Kanamori, *Prog. Theor. Phys. Suppl.* No 101 (1) 1990.
34. T. Kanomata, T. Kawashima, T. Kaneko, H. Takahashi, T. Mori, *Phys. Stat. Sol. (a)* 120 (1990) K117.

## Conclusion générale

Ce travail de thèse contribue à une meilleure compréhension des phénomènes fondamentaux qui gèrent le comportement structural et magnétique des siliciures et germaniures équiatomiques RTX isotypes de CeFeSi ou TiNiSi où R est l'yttrium, le lanthane ou un lanthanoïde, et T un métal de la première série de transition.

Jusqu'alors, les données bibliographiques concluaient que la stabilité du type CeFeSi, observé dans les composés RTX pour T = Mn – Co, en fonction de la taille de l'élément R, résultait de la conjugaison d'effets géométriques, liés aux tailles relatives des éléments R et T, et d'effets électroniques, liés aux interactions R – T. Ainsi, des éléments R et T de tailles très différentes, et présentant une très faible affinité chimique, étaient supposés favoriser l'existence du type structural CeFeSi. En synthétisant de nouvelles phases base titane isotypes de CeFeSi avec des petits éléments R, et en montrant l'absence de composés RTX base vanadium ou chrome, nous avons pu mettre en évidence l'insuffisance des critères évoqués précédemment pour expliquer la stabilité du type CeFeSi. Une approche théorique, à l'aide de calculs de structures électroniques par la méthode KKR, nous a permis de proposer une meilleure analyse de la stabilité structurale de ces matériaux, en relation avec la liaison chimique. Nous avons également pu, grâce à ce type d'approche, prévoir l'existence puis

synthétiser des nouveaux carbures pseudo-ternaires  $RTXC_x$  ou quaternaires  $RT_2X_2C$ . L'étude magnétique de tous ces matériaux s'est révélée passionnante et des comportements originaux ont pu être mis en évidence.

Enfin, nous avons complété l'étude structurale et magnétique des siliciures et germaniures  $RMnX$  isotypes de  $TiNiSi$ . Ici encore, les calculs de structures électroniques ont apporté un éclairage nouveau sur le comportement magnétique du sous-réseau de manganèse dans ces matériaux.

### ***Les composés $RTiX$ ( $X = Si$ et $Ge$ ) isotypes de $CeFeSi$***

Deux nouvelles séries de siliciures et de germaniures  $RTiSi$  ( $R = Gd - Tm, Lu, Y$ ) et  $RTiGe$  ( $R = La - Sm, Gd - Tm, Lu, Y$ ) ont été caractérisées. Les germaniures constituent la première série de composés isotypes de  $CeFeSi$  stables pour tous les lanthanoïdes  $R$ , tandis que les siliciures forment la première série de composés isotypes qui ne sont stables qu'avec les plus petits éléments  $R$ . Ces résultats sont remarquables car ils remettent en cause les critères de stabilité du type  $CeFeSi$  développés par le passé, selon lesquels cette structure doit être favorisée pour les plus gros éléments  $R$ . Les calculs de structures électroniques ont montré que les composés  $RTiX$  sont essentiellement stabilisés par des liaisons  $Ti - Ti$  à fort caractère covalent, ainsi que par des liaisons  $Ti - X$  et, dans une moindre mesure,  $R - X$  et  $R - Ti$  (contrairement aux prédictions de Miedema selon lesquelles aucune liaison ne peut s'établir entre un lanthanoïde et un métal transition des groupes 4 à 6). Lorsque le réseau se dilate, nous avons pu mettre en évidence un accroissement de la densité d'états au niveau de Fermi, lié à une diminution du caractère covalent des liaisons  $Ti - Ti$ . Dans le cas des siliciures, cet effet doit être particulièrement déstabilisant, et expliquerait l'absence de composés  $RTiSi$  avec les gros éléments  $R$ .

Afin de comparer la nature des liaisons chimiques dans les composés au titane et dans les autres composés  $RTX$  isotypes de  $CeFeSi$ , des calculs ont également été effectués pour les composés  $YMnSi$  et  $YFeSi$ . Ils ont montré que, dans ces matériaux, les liaisons  $T - T$  ont un caractère plus métallique, et que l'hybridation entre les états  $3d$  du métal  $T$  et les états  $4d$  ou  $5d$  de l'élément  $R$  joue un rôle plus important sur la stabilité. Des simulations ont ainsi révélé que l'absence des composés  $RVX$  et  $RCrX$  semble être liée à une forte densité d'états au niveau de Fermi. Celle-ci résulte de l'interaction entre la bande  $3d$  du métal  $T$  et la bande  $4d$  ou  $5d$  de l'élément  $R$ , et augmenterait l'enthalpie de formation des composés.

En ce qui concerne les propriétés magnétiques des composés  $RTiX$ , des températures élevées de mise en ordre antiferromagnétique des sous-réseaux de lanthanoïde ont été mises

en évidence ( $T_N = 135$  K pour NdTiGe, 270 K pour TbTiGe, par ex.). Celles-ci ont été attribuées à la présence de courtes distances R – R au sein des blocs ‘W’ caractéristiques de la structure-type CeFeSi.

Un résultat particulièrement étonnant est l’existence des deux composés GdTiGe et TbTiGe avec deux formes structurales : une forme haute température isotype de CeFeSi (antiferromagnétique), et une forme basse température isotype de CeScSi (ferromagnétique). Les calculs KKR effectués sur les composés hypothétiques YTiSi et YTiGe isotopes de CeScSi ont montré que les stabilités relatives des deux types structuraux CeFeSi et CeScSi sont très proches pour ces composés base titane. Cependant, l’origine de cette transition CeFeSi  $\rightarrow$  CeScSi, observée uniquement pour les deux composés GdTiGe et TbTiGe, reste inexplicée. La forme CeScSi de ces matériaux étant ferromagnétique, nous avons naturellement cherché à stabiliser ce type structural avec d’autres éléments R.

#### *Les composés RTiGeC<sub>x</sub> isotopes de CeScSi*

Cette étude découle d’une démarche originale. Nous avons en effet remarqué que l’insertion d’un petit atome était envisageable au centre des prismes à bases carrées et à faces centrées ‘X<sub>8</sub>T<sub>4</sub>’ définis par la structure-type CeScSi. Des calculs de structures électroniques, effectués pour les composés hypothétiques (YTiX)<sub>2</sub>C, ont suggéré la possible stabilisation de l’arrangement de type CeScSi par l’insertion de carbone au centre de ces polyèdres. Sept nouveaux carbures de formule générale RTiGeC<sub>x</sub> (R = Gd – Tm, Y) isotopes de CeScSi ont ainsi été synthétisés au cours de ce travail. Comme les calculs l’avaient prédit, le carbone se place au centre des polyèdres ‘X<sub>8</sub>T<sub>4</sub>’ et établit des liaisons covalentes avec les atomes de titane et, dans une moindre mesure, des liaisons avec les atomes R capant les polyèdres. La conjugaison des données de diffraction des rayons X et des neutrons a toutefois révélé une importante sous-stœchiométrie en carbone ( $0,05 \leq x \leq 0,12$  environ). Les composés RTiGeC<sub>x</sub> sont ‘globalement’ ferromagnétiques, avec des températures de Curie élevées, mais une analyse fine de leurs comportements magnétiques suggère la présence d’interactions antiferromagnétiques induites localement par le carbone. La distribution aléatoire du carbone au sein de ces matériaux entraîne donc des comportements magnétiques complexes à basse température, et les mesures de susceptibilité en champ alternatif se sont révélées indispensables pour mettre en évidence des transitions non détectées par diffraction des neutrons.

### *Les composés $RCr_2Si_2C$*

Au cours d'essais de synthèses de composés  $RCrSiC_x$ , des phases très stables de stœchiométrie  $RCr_2Si_2C$  ont été obtenues. Onze nouveaux composés quaternaires  $RCr_2Si_2C$  ( $R = La - Sm, Gd - Er, Y$ ) ont ainsi été caractérisés. Ils définissent un nouveau type structural, consistant en une variante d'insertion du type  $CeMg_2Si_2$ , qui est en fait l'équivalent pour les composés  $RT_2X_2$  du type  $CeScSi$  pour les composés  $RTX$ . La cristallographie de ces matériaux est donc proche de celle des composés  $RTiGeC_x$ , puisque, ici encore, les atomes de carbone se placent au centre des mêmes polyèdres ' $X_8T_4$ ' capés par deux atomes  $R$ , et établissent des liaisons particulièrement stabilisantes avec les atomes de chrome et de lanthanoïde. Ces composés sont ferromagnétiques à basse température ( $T_C < 30$  K). Contrairement aux composés  $RCr_2Si_2$  isotypes de  $ThCr_2Si_2$ , le chrome ne porte pas de moment magnétique dans les composés  $RCr_2Si_2C$ , les liaisons covalentes  $Cr - C$  induisant une faible densité d'états  $d$  au niveau de Fermi. Notons également qu'un état de valence intermédiaire pour le cérium a été clairement identifié dans le composé  $CeCr_2Si_2C$ .

### *Les composés $RMnX$ ( $X = Si, Ge$ )*

Cinq nouveaux germaniures  $RMnGe$  ( $R = Dy - Tm, Y$ ) et deux nouveaux siliciures  $RMnSi$  ( $R = Er, Y$ ) isotypes de  $TiNiSi$  ont été caractérisés. Le composé  $TmMnGe$  a également pu être identifié sous la forme  $ZrNiAl$  à haute température. L'évolution structurale  $CeFeSi \rightarrow TiNiSi \rightarrow ZrNiAl$  observée pour les composés  $RMnX$  a ainsi été précisée, en fonction de la taille de l'élément  $R$  et de la nature du métalloïde  $X$ .

L'étude magnétique des sept composés isotypes de  $TiNiSi$  a clairement confirmé l'influence des contacts  $Mn - Mn$  et  $Mn - X$  sur l'amplitude du moment  $\mu_{Mn}$  et sur les couplages directs  $Mn - Mn$  dans cette classe de matériaux. Dans la plupart des cas, les arrangements magnétiques sont complexes, et résultent de la compétition entre les interactions d'échange  $R - R$ ,  $R - Mn$  et  $Mn - Mn$ , ainsi qu'entre des anisotropies de nature  $3d$  et  $4f$ .

Les calculs KKR effectués pour des composés  $RMnX$  isotypes de  $CeFeSi$  et  $TiNiSi$  ont montré que, dans les deux types structuraux, les recouvrements  $3d(Mn) - 3d(Mn)$  et surtout l'hybridation  $p(X) - 3d(Mn)$  influencent très fortement les formes et les populations des deux sous-bandes  $3d$  'up' et 'down', et donc l'amplitude du moment magnétique du manganèse. Cependant, les processus mis en jeu sont particulièrement complexes. Cette approche théorique mérite clairement d'être développée pour une compréhension encore plus fine des phénomènes fondamentaux qui gèrent le comportement magnétique du manganèse (et notamment les couplages directs  $Mn - Mn$ ) dans ces matériaux.

En conclusion, l'utilisation simultanée de nombreuses techniques expérimentales (diffraction des rayons X sur poudre et monocristal, diffraction des neutrons, mesures magnétiques...) et de calculs théoriques de structures électroniques a permis une analyse plus fine des composés RTX, en corrélant liaison chimique, stabilité structurale et propriétés magnétiques.

L'approche développée au cours de ce travail méritera d'être approfondie et complétée, notamment par la détermination expérimentale des structures électroniques. Les propriétés de transport devront également être étudiées, les calculs KKR ayant révélé la possibilité de comportements intéressants pour certains composés au manganèse.

L'originalité de certains phénomènes observés parmi ces matériaux confirme la richesse et sans aucun doute l'avenir des études fondamentales sur les composés intermétalliques.

# Méthodes expérimentales de caractérisation et traitement des données

## Diffraction des rayons X sur monocristal

L'enregistrement des intensités est réalisée au Service Commun de Diffractométrie de l'Université Henri Poincaré-Nancy I sur un diffractomètre automatique quatre cercles NONIUS KAPPA-CCD (rayonnement  $K_{\alpha}$  de Mo ou Ag) avec monochromateur en graphite et détecteur bidimensionnel de type CCD.

Le diffractomètre enregistre en premier lieu dix images contenant chacune plusieurs réflexions, afin d'effectuer une recherche de la maille. Le temps d'exposition est en général de 10 s, avec un pas de rotation de  $1,0^{\circ}$  en  $\phi$ . Le programme propose ainsi plusieurs indexations, avec des facteurs de mérite correspondants. L'utilisateur choisit le système et les paramètres de maille qui lui conviennent le mieux, et la collecte des intensités est ensuite réalisée image par image en faisant pivoter le cristal. Les intensités ainsi collectées sont corrigées des phénomènes de Lorentz et de polarisation (programme DENZO [1]). L'absorption est corrigée de manière empirique (utilisation des harmoniques sphériques) grâce au programme SORTAV [2]. Seules les intensités répondant au critère statistique  $I > 2\sigma(I)$  sont conservées,  $\sigma(I)$  étant l'écart type sur l'intensité mesurée  $I$ .

Tableau A.1 : Conditions d'enregistrement des données et d'affinement des structures pour les composés YTiSi, YTiGe, TbTiSi, TbTiGe, GdTiGe et TbTi<sub>0,85</sub>Mo<sub>0,15</sub>Ge.

	YTiSi	YTiGe	TbTiSi	TbTiGe	GdTiGe	TbTi <sub>0,85</sub> Mo <sub>0,15</sub>
Masse molaire (g / mol)	164,89	209,40	234,91	279,41	277,74	286,62
Diamètre moyen du cristal ( $\mu\text{m}$ )	50	50	~ 50	~ 40	~ 40	~ 50
Symétrie	Quadratique	Quadratique	Quadratique	Quadratique	Quadratique	Quadratique
$a$ (Å)	4,033(1)	4,038(1)	4,038(1)	4,059(1)	4,067(2)	4,058(2)
$c$ (Å)	7,544(4)	7,619(2)	7,579(1)	7,673(1)	15,475(7)	15,286(7)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	122,75(6)	124,24(5)	123,58(5)	126,42(4)	256,02(15)	251,72(15)
Z	2	2	2	2	4	4
$\rho$ (g / cm <sup>3</sup> )	4,46	5,59	6,31	7,34	7,21	7,56
Groupe d'espace	<i>P4/nmm</i>	<i>P4/nmm</i>	<i>P4/nmm</i>	<i>P4/nmm</i>	<i>I4/mmm</i>	<i>I4/mmm</i>
Radiation	Mo K $\alpha$	Mo K $\alpha$	Mo K $\alpha$	Ag K $\alpha$	Mo K $\alpha$	Mo K $\alpha$
Monochromateur	Graphite	Graphite	Graphite	Graphite	Graphite	Graphite
Mode de balayage	Oscillation	Oscillation	Oscillation	Oscillation	Oscillation	Oscillation
Limites en $\theta$	2° - 30°	5° - 32°	5° - 32°	1° - 28°	1° - 31°	1° - 28°
Coeff. d'abs. linéaire $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	26,8	37,9	31,7	22,3	39,9	42,6
Nombre d'intensités:						
- enregistrées	532	337	322	1423	1340	1384
- uniques et non-nulles	134	154	150	212	127	99
- conservées [ $I > 2\sigma(I)$ ]	116	143	142	190	73	83
F(000)	150	186	202	238	236	244
Nombre de paramètres	10	10	10	10	10	11
R final (%)	5,69	2,57	3,97	4,42	6,40	4,88
S (Goodness of fit)	1,087	0,962	1,113	0,77	0,840	1,077

Tableau A.2 : Conditions d'enregistrement des données et d'affinement des structures pour les composés LaCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>C, SmCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>C et YCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>C.

	LaCr <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> C	SmCr <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> C	YCr <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> C
Masse molaire (g / mol)	311,10	322,54	261,10
Dimensions du cristal ( $\mu\text{m}$ )	70*40*15	60*30*10	70*40*15
Symétrie	Quadratique	Quadratique	Quadratique
$a$ (Å)	4,048(1)	3,985(1)	3,969(2)
$c$ (Å)	5,381(1)	5,279(2)	5,219(4)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	88,17(6)	83,83(7)	82,21(15)
Z	1	1	1
$\rho$ (g / cm <sup>3</sup> )	4,46	5,59	6,31
Groupe d'espace	<i>P4/mmm</i>	<i>P4/mmm</i>	<i>P4/mmm</i>
Radiation	Mo K $\alpha$	Mo K $\alpha$	Mo K $\alpha$
Monochromateur	Graphite	Graphite	Graphite
Mode de balayage	Oscillation	Oscillation	Oscillation
Limites en $\theta$	5° - 35°	5° - 27°	1° - 31°
Coeff. d'abs. linéaire $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	18,4	24,1	24,0
Nombre d'intensités:			
- enregistrées	372	160	239
- uniques et non-nulles	146	77	99
- conservées [ $I > 2\sigma(I)$ ]	139	76	97
F(000)	139	144	121
Nombre de paramètres	12	12	12
R final (%)	2,58	2,86	4,17
S (Goodness of fit)	0,977	1,205	1,197

Les différents paramètres cristallographiques (coordonnées atomiques, agitation thermique) sont affinés par une méthode des moindres carrés à l'aide du programme SHELXL97 [3]. Les facteurs de diffusion atomiques, ainsi que  $f'$  et  $f''$ , sont tirés des *Tables Internationales de Cristallographie* [4]. Les principaux facteurs de confiance sont :

- le facteur de confiance conventionnel  $R$  basé sur les valeurs observées  $F_O$  et les valeurs calculées  $F_C$  du facteur de structure :

$$R = \frac{\sum [|F_O| - |F_C|]}{\sum |F_O|}$$

- le facteur de confiance pondéré  $wR$ , basé sur les valeurs de  $F^2$  :

$$wR = \sqrt{\frac{\sum w(F_O^2 - F_C^2)^2}{\sum w(F_O^2)^2}}$$

où  $w$  est le facteur de pondération affecté à l'observation, qui peut s'écrire :  $w = 1/(\sigma^2(F_O^2) + (aP)^2 + bP)$  où  $P = [2F_C^2 + \max(F_O^2, 0)]/3$ , et  $a$  et  $b$  sont des paramètres empiriques.

Enfin, la qualité globale de l'affinement est donnée par le *GooF* (*Goodness of Fit*) :

$$GooF = S = \sqrt{\frac{\sum w(F_O^2 - F_C^2)^2}{n - p}}$$

où  $n$  représente le nombre de réflexions et  $p$  le nombre total de paramètres affinés.

Les conditions d'enregistrement des données et d'affinement des structures pour les composés étudiés par diffraction des rayons X sur monocristaux au cours de ce travail sont regroupées dans les tableaux A.1 à A.3.

## Mesures magnétiques

Les variations thermiques de la susceptibilité magnétique des alliages, ainsi que les courbes d'aimantation isotherme jusqu'à 16 kOe, ont été enregistrées entre 4,2 et 800 K à l'aide d'un magnéto-susceptomètre DSM 8 (MANICS).

L'échantillon, placé à l'extrémité d'une canne rigide, est soumis, dans le gradient de champ magnétique ( produit par un électroaimant DRUSCH à champs variables de 0 à 16 kOe), à une force horizontale qui déplace la tige en dehors de sa position d'équilibre. L'ensemble est alors ramené à sa position initiale par un couple de rappel. L'intensité du courant

Tableau A.3 : Conditions d'enregistrement des données et d'affinement des structures pour les composés ErMnGe et TmMnGe.

	ErMnGe	TmMnGe
Masse molaire ( <i>g / mol</i> )	294,79	296,46
Diamètre moyen du cristal ( <i>μm</i> )	~ 30	~ 40
Symétrie	Orthorhombique	Hexagonal
<i>a</i> (Å)	6,979(2)	6,918(2)
<i>b</i> (Å)	4,079(1)	6,918(2)
<i>c</i> (Å)	8,091(2)	4,128(2)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	230,3(2)	171,1(2)
<i>Z</i>	4	3
$\rho$ ( <i>g / cm</i> <sup>3</sup> )	8,51	8,63
Groupe d'espace	<i>Pnma</i>	<i>P-62m</i>
Radiation	Mo K $\alpha$	Mo K $\alpha$
Monochromateur	Graphite	Graphite
Mode de balayage	Oscillation	Oscillation
Limites en $\theta$	5° - 37°	3° - 45°
Coeff. d'abs. linéaire $\mu$ ( <i>mm</i> <sup>-1</sup> )	53,7	56,7
Nombre d'intensités:		
- enregistrées	1068	1386
- uniques et non-nulles	632	554
- conservées [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	448	477
F(000)	500	378
Nombre de paramètres	10	14
R final (%)	5,34	3,37
<i>S</i> ( <i>Goodness of fit</i> )	1,026	1,171

nécessaire à cette force de rappel est une mesure directe de la susceptibilité magnétique de l'échantillon. Un cryostat à circulation d'hélium permet des mesures de 4,2 à 300 K. Entre 300 et 800 K, les mesures sont effectuées dans un four (GR1). L'ensemble du dispositif est géré par informatique.

La susceptibilité paramagnétique des différents composés est analysée en utilisant la relation de Curie – Weiss :

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

où  $\chi$  est la susceptibilité molaire,  $C$  la constante de Curie,  $T$  la température et  $\theta_p$  la température de Curie paramagnétique. Il est parfois nécessaire de considérer un terme supplémentaire  $\chi_0$  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  $\chi_0$  sont la susceptibilité diamagnétique ( $< 0$ ) qui provient des électrons de cœur, et la susceptibilité paramagnétique de Pauli des électrons de conduction.

Les moments effectifs sont déduits de la constante de Curie suivant la relation :

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

où  $k_B$  est la constante de Boltzman,  $\mu_0$  la perméabilité du vide,  $\mu_B$  le magnéton de Bohr et  $N$  le nombre d'Avogadro. Soit :

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

Les moments effectifs ainsi obtenus sont ensuite comparés aux moments théoriques  $\mu_R$  des ions trivalents des lanthanoïdes dans l'état paramagnétique. Dans le cas des composés au manganèse, le moment effectif du manganèse est calculé à partir de la formule :

$$\mu_{Mn} = \sqrt{\mu_{\text{eff}}^2 - \mu_R^2}.$$

Les mesures d'aimantation pour des champs allant jusqu'à 70 kOe ainsi que les mesures de susceptibilité alternative ont été effectuées au Service Commun de Magnétisme de l'Université Henri Poincaré-Nancy I, à l'aide d'un susceptomètre Quantum Design PPMS

(Physical Property Measurement System). Un cryostat à bain d'hélium permet d'effectuer des mesures dans une gamme de température allant de 1,5 à 400 K.

L'aimantation est alors mesurée par extraction axiale de l'échantillon. Celui-ci est tiré le long de l'axe de la bobine produisant le champ, créant ainsi une variation de flux magnétique dans des bobines de mesure ('pick up coils'), qui est proportionnelle à l'aimantation.

### Introduction à la susceptibilité en champ alternatif (AC Susceptibility)

Au cours d'une mesure de susceptibilité en champ alternatif, un faible champ magnétique alternatif (superposé ou non à un champ continu) est appliqué à l'échantillon, dont l'aimantation devient donc dépendante du temps.

Considérons tout d'abord le cas de très basses fréquences, où l'on se rapproche d'une mesure en champ continu. L'aimantation de l'échantillon suit alors la courbe  $M(H)$  qui serait mesurée lors d'une expérience en champ continu. Tant que le champ alternatif est petit, l'aimantation induite peut s'écrire :  $M_{AC} = (dM / dH) \cdot H_{AC} \sin(\omega \cdot t)$  où  $H_{AC}$  est l'amplitude du champ alternatif,  $\omega$  sa fréquence, et  $dM / dH = \chi$  représente la susceptibilité magnétique. Selon le champ imposé, on peut accéder à différentes parties de la courbe  $M(H)$ . Comme la mesure en champ alternatif est très sensible à la pente de  $M(H)$ , de faibles anomalies peuvent ainsi être détectées.

Aux plus hautes fréquences, des phénomènes dynamiques interviennent, et l'aimantation ne suit plus simplement la courbe  $M(H)$  précédente. En particulier, l'aimantation de l'échantillon peut être 'en retard' par rapport au champ. Une mesure de susceptibilité en champ alternatif fournit donc à l'expérimentateur deux quantités importantes : l'amplitude de la susceptibilité ( $\chi$ ) et le déphasage de l'aimantation par rapport au champ appliqué ( $\varphi$ ). Ainsi, on peut séparer la susceptibilité magnétique en une composante réelle  $\chi'$  et une composante imaginaire  $\chi''$ , et il devient possible d'écrire :  $\chi = \chi' + i\chi''$  avec  $\chi' = \chi \cos \varphi$  et  $\chi'' = \chi \sin \varphi$ . Dans la limite des basses fréquences évoquée ci-dessus, la composante réelle  $\chi'$  correspond simplement à la pente de  $M(H)$ . La composante imaginaire  $\chi''$  reflète les processus dissipatifs au sein de l'échantillon. Par exemple, dans un composé ferromagnétique, une susceptibilité imaginaire différente de zéro peut indiquer des mouvements irréversibles des parois de Bloch. Des phénomènes de relaxation et d'irréversibilité présents dans les verres de spin peuvent également donner lieu à des  $\chi''$  non nuls... Ainsi,  $\chi'$  et  $\chi''$  sont particulièrement sensibles à des changements de phase, et les

mesures en champ alternatif sont donc très 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 puissant pour déterminer la nature de nombreux types de transitions magnétiques. Elle est notamment souvent employée pour la caractérisation des phases de type verre de spin [5].

## Diffraction des neutrons par une poudre

### *Principe*

Le neutron est une particule électriquement neutre de spin  $\frac{1}{2}$  et porteuse d'un moment magnétique de  $1,913 \mu_N$ . Grâce à sa neutralité électrique, il possède un fort pouvoir de pénétration. Il peut ainsi sonder tout le volume d'un échantillon. Du point de vue expérimental, cette propriété autorise l'emploi d'appareils volumineux (cryostats, cellules de pression, fours...). De plus, la longueur d'onde associée à un neutron thermique (c'est-à-dire thermalisé dans de l'eau lourde maintenue à une température proche de l'ambiante) est de l'ordre de grandeur des distances interatomiques dans un cristal ( $1 - 3 \text{ \AA}$ ). La diffraction des neutrons est ainsi un puissant outil adapté à la détermination des structures nucléaires et magnétiques des solides [6-8].

Lorsque le neutron interagit avec la matière, il subit deux types de diffusion :

- la diffusion nucléaire qui résulte de l'interaction entre le neutron et le noyau atomique,
- la diffusion magnétique qui est due à l'interaction entre le spin du neutron et le champ magnétique dipolaire créé par les électrons non appariés.

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 diffusion nucléaire est isotrope et caractérisée par un unique paramètre  $b_i$ , appelé longueur de diffusion (ou longueur de Fermi), qui est différent non seulement pour chaque type d'atome, mais aussi pour chaque isotope impliqué. De plus,  $b_i$  dépend du couplage entre le spin du neutron et le spin nucléaire de l'isotope. La longueur de diffusion d'un site quelconque peut donc s'écrire comme la somme d'un premier terme appelé longueur de diffusion cohérente (correspondant à celle d'un atome 'moyen') et d'un second terme

représentant l'écart par rapport à la longueur de diffusion moyenne et qui varie de site en site (responsable de la diffusion incohérente). Le facteur de structure nucléaire s'écrit :

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

où  $\vec{q}$  est le vecteur de diffusion et  $\exp(-W_i(\vec{q}))$  rend compte de l'agitation thermique (pour

les systèmes isotropes,  $W_i = \frac{-B_i \sin^2 \theta}{\lambda^2}$  où  $B_i$  correspond au facteur de Debye-Waller).

La diffusion magnétique est caractérisée par le facteur de forme magnétique  $f_j(\vec{q})$  de l'ion  $j$  qui, en l'absence de contributions orbitales au moment magnétique, correspond à la transformée de Fourier de la densité de spin 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 :

$$\vec{F}_M(\vec{q}) = p \sum_j f_j(\vec{q}) \cdot \vec{m}_{j,\vec{k}} \cdot \exp i(\vec{q} \cdot \vec{r}_j) \cdot \exp(-W_j(\vec{q}))$$

où  $\vec{m}_{j,\vec{k}}$  est la composante de Fourier de la distribution de moments magnétiques associée à

un vecteur de propagation  $\vec{k}$ , et  $p$  est une constante ( $= \frac{\gamma r_0}{2} = 0,2696 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$ ,  $r_0$  est le

rayon 'classique' de l'électron et  $\gamma$  le rapport gyromagnétique du neutron). Il est important de signaler que seule la projection des composantes de Fourier dans le plan perpendiculaire au vecteur de diffusion intervient lors du calcul de l'amplitude de diffusion. Ceci signifie que lorsque tous les vecteurs  $\vec{m}_{j,\vec{k}}$  sont colinéaires et parallèles au vecteur de diffusion, l'intensité du pic de diffraction correspondant est nulle. Ainsi, 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.

## Mesures

Les mesures ont été réalisées à l'Institut Laue-Langevin de Grenoble sur les diffractomètres pour poudre D1B (diffractomètre 2 axes, avec monochromateur en graphite,  $\lambda \approx 2,52 \text{ \AA}$ ) et D20 (diffractomètre 2 axes à haut flux et résolution variable avec monochromateur en graphite,  $\lambda \approx 2,41 \text{ \AA}$ ). Sur ces dispositifs, un cryostat à bain d'hélium permet des enregistrements entre 1,5 K et la température ambiante.

On peut trouver une description plus détaillée de ces appareillages et de leurs possibilités sur le site web de l'ILL : [www.ill.fr](http://www.ill.fr).

### Traitement des données

Les structures ont été affinées par ajustement du profil total (méthode Rietveld [9], exposée brièvement ci-après) à l'aide du programme FULLPROF [10].

Le profil est modélisé en considérant que le nombre de coups  $y_{calc,i}$  à chaque position angulaire  $2\theta_i$  est la somme de la contribution des réflexions de Bragg avoisinantes ( $k$ ) et de celle du fond continu. En l'absence d'orientation préférentielle de l'échantillon et d'asymétrie dans la forme des raies, on écrit :

$$y_{calc,i} = y_{bi} + \sum_{\phi} S_{\phi} \sum_{k=k_1}^{k_2} L_{\phi,k} \cdot m_{\phi,k} \cdot |F_{\phi,k}|^2 \cdot \Omega(2\theta_i - 2\theta_{\phi,k})$$

- où :
- $y_{bi}$  est l'intensité du bruit de fond au  $i^{ème}$  pas de mesure,
  - $S_{\phi}$  est un facteur d'échelle pour la phase  $\phi$ , commun à toutes les réflexions provenant de cette phase,
  - $L_{\phi,k}$  est le facteur de Lorentz,
  - $m_{\phi,k}$  est la multiplicité de la  $k^{ième}$  réflexion,
  - $|F_{\phi,k}|^2 = \{|F_{Nk}|^2 + |F_{Mk}|^2\}_{\phi}$  est la somme du carré des facteurs de structure nucléaires et magnétiques (incluant le terme d'agitation thermique),
  - $\Omega(2\theta_i - 2\theta_{\phi,k})$  est la fonction de profil qui modélise à la fois les effets instrumentaux et propres à l'échantillon. On applique généralement une

Gaussienne : 
$$G(2\theta_i - 2\theta_{\phi,k}) = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{H_{\phi,k} \sqrt{\pi}} \cdot \exp\left[-4 \ln 2 \cdot \left\{\frac{(2\theta_i - 2\theta_{\phi,k})}{H_{\phi,k}}\right\}^2\right]$$
 où  $H_{\phi,k}$

correspond à la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction, dont la dépendance angulaire est donnée par la formule de Caglioti :  $H_{\phi,k}^2 = U \tan^2 \theta_{\phi,k} + V \tan \theta_{\phi,k} + W$ . Nous avons aussi parfois utilisé pour  $\Omega$  une fonction de type pseudo-Voigt (combinaison linéaire d'une lorentzienne et d'une gaussienne).

La procédure d'affinement par moindres carrés consiste à minimiser la fonction :

$$\chi^2 = \sum w_i (y_{obs,i} - y_{calc,i})^2$$

où  $w_i$  est la pondération affectée à l'observable  $y_{obs,i}$  (nombre de coups observés au pas  $i$ ). La minimisation de cette fonction permet d'obtenir les divers paramètres affinés (paramètres de profil, positions des atomes, amplitudes et orientations des moments magnétiques, etc...).

*Remarque :* lorsque des effets de texture sont présents, il est également possible de corriger les intensités intégrées de manière analytique. Nous avons pour cela utilisé la fonction de March modifiée, intégrée dans le programme FULLPROF (en considérant ici que 100 % de l'échantillon est texturé) :

$$P_h = \left( (f_{cor} \cos \alpha)^2 + \frac{\sin^2 \alpha}{f_{cor}} \right)^{-3/2}$$

où  $f_{cor}$  est un paramètre affiné. Lorsque les cristallites présentent plutôt une morphologie en plaquettes,  $f_{cor}$  est inférieur à 1 (et  $\alpha$  représente alors l'angle entre le vecteur de diffusion et la normale aux cristallites). Lorsque  $f_{cor} = 1$ , l'affinement ne tient compte d'aucune orientation préférentielle. Enfin, une valeur de  $f_{cor}$  supérieure à 1 signifie que les cristallites ont tendance à former des aiguilles (et  $\alpha$  représente alors l'angle entre le vecteur de diffusion et l'axe des aiguilles).

La qualité des ajustements est contrôlée par différents résidus. Nous donnons les expressions des résidus qui ont été utilisés au cours de ce travail.

- Le résidu de profil pondéré :

$$R_{wp} = 100 \cdot \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{obs,i} - y_{calc,i})^2}{\sum_i w_i y_{obs,i}^2}}$$

- Le résidu de Bragg (sur les intensités intégrées) :

$$R_{Bragg} = 100 \times \frac{\sum_i |I_{obs,i} - I_{calc,i}|}{\sum_i |I_{obs,i}|}$$

qui correspond à  $R_n$  et  $R_{mag}$  lorsque seules, respectivement, les intensités d'origine nucléaires et magnétiques sont prises en compte.

- Le résidu lié aux fluctuations statistiques en l'absence d'erreurs systématiques :

$$R_e = 100 \cdot \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_i w_i y_{obs,i}^2}}$$

où  $N - P + C$  est le nombre de degrés de liberté,  $N$  est le nombre d'observations,  $P$  le nombre de paramètres ajustés et  $C$  le nombre de contraintes entre ces paramètres.

**Remarque :** Sur les diffractogrammes neutroniques présentés dans ce mémoire, les intensités calculées (traits pleins) sont superposées aux intensités observées (points). Les marques verticales placées dessous caractérisent les positions de Bragg correspondant aux différentes phases. Enfin, la différence  $y_{obs} - y_{calc}$  est tracée dans la partie inférieure.

## *Bibliographie*

1. Z. Otwinowski, W. Minor, 'Processing of X-ray diffraction data collected in oscillation mode', dans : C.W. Carter Jr., R.M. Sweet (Eds.), *Macromolecular Crystallography Part A, Methods in Enzymology*, Vol. L76, Academic Press, 1997, p. 307.
2. R.H. Blessing, *Crystallogr. Rev.* 1 (1987) 3-58.
3. G.M. Sheldrick, *SHELXL97. Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Gottingen, Germany, 1997.
4. J.A. Ibers et W.C. Hamilton, *Tables Internationales de Cristallographie*, Vol. 4, Kynoch, Birmingham (1974) 71-101.
5. S. Süllo, G.J. Nieuwenhuys, A.A. Menovsky, J.A. Mydosh, S.A.M. Mentink, T.E. Mason, W.J.L. Buyers, *Phys. Rev. Lett.* 78(2) (1997) 354.
6. G.L. Squires, *Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering*, Cambridge University Press, Londres, 1978.
7. D.L. Price, K. Sköld, *Methods of Experimental Physics : Neutron Scattering (Part A)*, Vol. 23, Academic Press, New-York, 1987.
8. J. Rossat-Mignod, *Methods of Experimental Physics : Neutron Scattering (Part C)*, Vol. 23, Academic Press, New-York, 1987.
9. H.M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.*, 2 (1969) 65.
10. J. Rodriguez-Carvajal, *Programme FULLPROF, Physica B*, 192 (1993) 55.

# Introduction à la méthode KKR pour le calcul de la structure électronique des solides.

### Les calculs *ab initio*

Nous avons utilisé dans ce travail les résultats de calculs *ab initio* (ou ‘premiers principes’) afin d’obtenir notamment des énergies totales de composés intermétalliques, ainsi que des valeurs de moments magnétiques à l’état fondamental. Dans ce type de calculs, les seules données introduites sont les numéros atomiques des espèces ainsi que leurs positions dans la maille d’une structure cristalline particulière.

Il s’agit de déterminer la structure électronique du composé, et donc de résoudre un problème à  $n$ -corps en mécanique quantique. Ce type de problème étant impossible à résoudre directement, des approximations sont nécessaires.

Nous résumons ici les bases théoriques nécessaires à la *compréhension* des calculs effectués dans ce mémoire ainsi qu’à leur *analyse critique* (au regard des approximations faites).

## L'Hamiltonien électronique total

Un solide peut être considéré comme un système de  $n$  électrons en interaction, évoluant dans un potentiel externe. Pour étudier la structure électronique d'un tel système, on se place généralement dans l'approximation des noyaux fixes de Born-Oppenheimer et on cherche à résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$\hat{H}_{el} \Psi_n(x_1, x_2, \dots, x_n) = E_n \Psi_n(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

pour l'Hamiltonien électronique total qui s'écrit :

$$\hat{H}_{el} = \sum_{i=1}^n \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right\} - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i} \frac{e^2}{r_{ij}}.$$

Soit, en unités atomiques ( $e, \hbar, m = 1$ ) :

$$\hat{H}_{el} = \sum_{i=1}^n -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha} v_{i\alpha} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}}.$$

Les trois termes de cette expression représentent respectivement l'opérateur énergie cinétique ( $\hat{T}$ ), le potentiel d'attraction électron - noyaux ( $V_{ne}$ ) et le potentiel de répulsion électron - électron ( $V_{ee}$ ). Le terme de répulsion noyau - noyau est constant et ne sera pas considéré. Les deux premiers termes sont purement *monoélectroniques* tandis que le troisième est *biélectronique*. A cause de ce dernier, l'équation de Schrödinger n'a de solution analytique exacte que pour les systèmes hydrogénoïdes. Lorsque  $n > 1$ , il est nécessaire de faire appel à des approximations pour accéder à une estimation de  $\hat{H}_{el}$ .

Parmi toutes les techniques de résolution approchée, on distingue les méthodes *qualitatives semi empiriques* du type Hückel (basée sur l'analyse orbitale), et les méthodes *quantitatives* telles que la méthode Hartree - Fock (utilisant un déterminant de Slater) ou la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT), sur laquelle repose la méthode KKR.

## La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Cette théorie est particulièrement bien adaptée à l'étude de la structure électronique des solides infinis périodiques, même si elle reste parfois boudée pour sa définition encore trop empirique de la corrélation électronique.

Hohenberg et Kohn [1] ont démontré que les propriétés de l'état fondamental d'un système de  $n$  électrons en interaction peuvent être déduites de la distribution électronique, et donc de  $\rho(\vec{r})$ . Ils ont ainsi montré que, puisqu'il existe une correspondance unique entre

$\rho(\vec{r})$  et  $v(\vec{r})$  (le potentiel externe imposé au système, qui comprend l'attraction des noyaux), l'énergie totale est une *fonctionnelle de la densité*, et s'écrit :

$$E_v[\rho] = F[\rho] + \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}$$

où  $F[\rho]$  est une fonctionnelle indépendante de  $v(\vec{r})$  qui ne concerne que les effets purement électroniques. Hohenberg et Kohn montrent donc qu'il suffit de connaître  $F[\rho]$  pour connaître toutes les propriétés du système.

Kohn et Sham [2] ont ensuite réduit le problème à  $n$  corps en  $n$  problèmes à un corps. Ils expriment l'énergie totale du système comme :

$$E_v[\rho] = T_{ref}[\rho] + \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + J[\rho] + E_{xc}[\rho].$$

Le système de référence est un système de  $n$  électrons indépendants.  $E_{xc}[\rho]$  représente l'énergie de correction qu'il est nécessaire d'apporter à la fois à l'énergie cinétique  $T_{ref}[\rho]$  et à l'énergie de répulsion (terme de Hartree)  $J[\rho]$  pour accéder au système de  $n$  électrons en interaction. Il est alors possible de décrire le système par  $n$  équations monoélectroniques (équations de Kohn - Sham) :

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_{eff}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}).$$

$v_{eff}(\vec{r})$  est un potentiel effectif qui s'écrit :

$$v_{eff}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \rho(\vec{r}') d\vec{r}' + v_{xc}(\vec{r}).$$

$v_{xc}(\vec{r})$  est le potentiel d'échange-corrélation qui estime tous les effets multi-corps. C'est la seule partie inconnue.

Les orbitales de Kohn - Sham n'ont pas vraiment de signification physique, mais elles sont telles qu'elles permettent d'obtenir la densité électronique totale :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n |\psi_i(\vec{r})|^2.$$

La résolution des équations de Kohn - Sham doit donc être autocohérente (*self consistent*) : il s'agit de trouver une densité électronique qui génère un potentiel pour lequel les solutions des équations de Kohn - Sham génèrent la même densité.

Il est important de noter que, jusqu'ici, aucune approximation n'a été faite. Si  $v_{xc}(\vec{r})$  était connu, la DFT serait une méthode exacte de résolution de l'équation de Schrödinger multi-électronique. Malheureusement, il est nécessaire de déterminer l'énergie d'échange-corrélation de manière très empirique. Différentes approches existent qui utilisent

différentes fonctionnelles. L'approximation la plus couramment employée est celle de la *densité locale*.

## L'approximation de la densité locale (LDA)

Cette approximation néglige l'influence des variations de la densité de charge autour de  $\vec{r}$  sur l'échange et la corrélation : le potentiel  $v_{xc}$  est un potentiel local, qui ne dépend que de  $\vec{r}$ . L'énergie d'échange-corrélation s'identifie avec l'énergie d'échange et de corrélation  $\varepsilon_{xc}$  d'un gaz d'électrons uniforme de densité  $\rho = \rho(\vec{r})$ . On écrit donc :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r}.$$

Il est possible de tenir compte du spin. On parle alors de LSDA (*Local Spin Density Approximation*) et la fonctionnelle d'échange-corrélation prend alors la forme :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})) d\vec{r}.$$

où  $\varepsilon_{xc}(\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r}))$  est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz homogène d'électrons polarisés en spin de densité *up*  $\rho_{\uparrow}(\vec{r})$  et *down*  $\rho_{\downarrow}(\vec{r})$ . Ce terme peut être paramétré de diverses manières [3, 4]. Pour nos calculs nous avons utilisé l'expression de von Barth - Hedin [3].

En résumé, la DFT est donc une théorie exacte pour ce qui concerne les propriétés d'un matériau à l'état fondamental, et la LDA s'est révélée être une bonne (parfois très bonne) approximation. Les principaux succès de la LDA se situent au niveau des énergies de liaison et des stabilités relatives entre différentes structures. Ses limitations majeures concernent la sous-estimation des distances interatomiques (et donc des paramètres de maille, calculés en général  $\sim 2\%$  trop petits) et la mauvaise description de certains oxydes de métaux de transition isolants (les isolants de Mott).

Diverses méthodes (LAPW [5], LMTO [6], LCAO, pseudopotentiels [7]...) existent pour résoudre les équations de Kohn - Sham. Elles diffèrent principalement par le choix de la base sur laquelle sont développées les fonctions d'onde monoélectroniques. La méthode que nous avons employée repose sur une approche de *diffusion multiple* pour la résolution de l'équation de Schrödinger : il s'agit de la méthode KKR (Korringa - Kohn - Rostoker) [8, 9].

## La méthode KKR (Korringa-Kohn-Rostoker) [8, 9]

Cette méthode utilise les *fonctions de Green* pour résoudre l'équation de Schrödinger. Une forme approximative du potentiel est employée ici : le potentiel de type 'muffin tin' (MT). Dans cette approximation, on considère que le potentiel est de symétrie sphérique à l'intérieur de sphères centrées sur chaque atome : les sphères 'muffin tin'. 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 ( $V_{MT}$ ).

La méthode KKR se ramène à un problème de diffusion multiple de l'électron se déplaçant dans le potentiel cristallin, potentiel agissant comme un réseau de potentiels diffuseurs [10]. On définit donc une matrice de diffusion  $t_R$  pour le potentiel muffin tin  $v_R(\vec{r})$  centré en  $R$  :

$$t_R(\vec{r}, \vec{r}') = v_R(\vec{r})\delta(\vec{r} - \vec{r}') + \int v_R(\vec{r})G_0(\vec{r} - \vec{r}'')t_R(\vec{r}'', \vec{r}')d\vec{r}''.$$

Elle caractérise la diffusion multiple pour un seul potentiel.  $G_0(\vec{r})$  correspond au propagateur de l'électron libre, et la fonction de Green monoélectronique  $G(E)$  permet de définir un propagateur monoélectronique :

$$\langle \vec{r} | G(E) | \vec{r}' \rangle = G(\vec{r}, \vec{r}'; E) = \sum_i \frac{\psi_i(\vec{r})\psi_i^*(\vec{r}')}{E - E_i + i\varepsilon} \quad (\text{avec } \varepsilon \text{ un nombre infinitésimal positif}),$$

tel que :

$$G(\vec{r}, \vec{r}'; E) = G_0(\vec{r} - \vec{r}'; E) + \int G_0(\vec{r} - \vec{r}''; E)V(\vec{r}'')G(\vec{r}'', \vec{r}'; E)d\vec{r}'' \quad (\text{équation de Dyson}).$$

En introduisant la matrice de diffusion  $T$  pour l'ensemble du système, il devient possible d'écrire :

$$G(\vec{r}, \vec{r}''; E) = G_0(\vec{r} - \vec{r}'; E) + \int G_0(\vec{r} - \vec{r}''; E)T(\vec{r}'', \vec{r}''')G_0(\vec{r}''' - \vec{r}'; E)d\vec{r}''d\vec{r}'''.$$

En fait, on préfère développer le propagateur monoélectronique en utilisant les matrices  $t_R$ , et on écrit généralement :

$$G(\vec{r}, \vec{r}'; E) = G_0(\vec{r} - \vec{r}'; E) + \sum_R \int G_0(\vec{r} - \vec{r}''; E)t_R(\vec{r}'' - \vec{R}, \vec{r}'' - \vec{R})G_0(\vec{r}''' - \vec{r}'; E)d\vec{r}''d\vec{r}''' + \dots$$

et le  $(N+1)^{\text{ème}}$  terme s'écrit :

$$\sum_{\vec{R}_1 \neq \vec{R}_2 \neq \vec{R}_3 \dots \vec{R}_N} \int G_0(\vec{r} - \vec{r}_1; E)t_{\vec{R}_1}(\vec{r}_1 - \vec{R}_1, \vec{r}_1 - \vec{R}_1)G_0(\vec{r}_1' - \vec{r}_2; E)t_{\vec{R}_2}(\vec{r}_2 - \vec{R}_2, \vec{r}_2' - \vec{R}_2) \dots \\ \times G_0(\vec{r}_N - \vec{r}')d\vec{r}_1d\vec{r}_1' \dots d\vec{r}_N.$$

Les termes successifs de la partie droite de cette équation décrivent la propagation d'un électron d'énergie  $E$  : sans diffusion ( $G_0$ ), avec une seule diffusion du site  $\bar{R}$  ( $\Sigma G_0 tG_0$ ), avec deux diffusions des sites  $\bar{R}$  et  $\bar{R}'$  ( $\Sigma G_0 tG_0 tG_0$ ), etc... Comme les différents potentiels ne se recouvrent pas, les électrons se déplacent en considérant le propagateur de l'électron libre entre chaque diffusion.

La symétrie sphérique du potentiel 'muffin-tin' est utilisée dans cette méthode KKR pour exprimer la fonction d'onde solution de l'équation de Schrödinger impliquant uniquement le potentiel cellulaire  $v_R(\bar{r})$  : celle-ci est développée sur la base des harmoniques sphériques  $Y_l^m(\theta, \varphi)$  et des fonctions radiales  $R_l(r)$  solutions de l'équation de Schrödinger radiale :

$$\psi_i(\bar{r}) = \sum_{lm} c_{lm} R_l(r) Y_l^m(\theta, \varphi),$$

et les coefficients  $c_{lm}$  sont déterminés à l'aide des fonctions de Green  $G(E)$ .

Les fonctions d'onde de l'espace interstitiel, quant à elles, sont représentées par des ondes planes.

Dans la suite, on considère un cristal pour lequel le réseau de Bravais est défini par les vecteurs  $\bar{R}_n$  ( $n = 1, \dots, N$ ) avec les atomes aux positions  $\bar{a}_k$  ( $k = 1, \dots, K$ ).  $K$  sous-réseaux peuvent ainsi être générés à partir des  $\bar{a}_k$  par l'intermédiaire des translations de réseau  $\bar{R}_n$ .

Pour ce système avec symétrie de translation, il peut être démontré [11-13] dans la théorie KKR que les pôles aux points  $(E, \bar{k})$  de la fonction de Green qui conduisent aux relations de dispersion  $E_i(\bar{k})$ , ainsi qu'aux coefficients  $c_{lm}$ , sont donnés par la relation suivante :

$$\det |t^{-1} - B(\bar{k}, E)| = 0.$$

Cette condition constitue l'équation KKR pour la détermination de la structure de bandes dans les solides cristallins.

Les fonctions  $B(\bar{k}, E)$  sont les *fonctions de structure KKR* définies à l'aide d'un développement multipolaire de  $G_0(E)$  :

$$[B(\bar{k}, E)]_{k'L', kL} = \sum_{\bar{R}_{n'n}} \exp(i\bar{k} \cdot \bar{R}_{n'n}) [B(E)]_{k'L', kL}^{n'n}.$$

Ces fonctions contiennent toute l'information structurale du système. Elles dépendent de l'énergie  $E$ . Le déterminant n'étant pas linéarisé en  $E$ , il faut donc rechercher numériquement ses zéros.

Pour définir les propriétés électroniques de l'état fondamental, il est nécessaire de considérer la trace de la fonction de Green intégrée sur l'espace, pour les deux directions de spin :

$$G(E) = \sum_{\sigma=(\uparrow,\downarrow)} \sum_{k=1}^K \int_{V_k} \langle s, \vec{r} + \vec{a}_k | G(E) | s, \vec{r} + \vec{a}_k \rangle d^3 r.$$

L'intégration est effectuée sur le polyèdre de Voronoï  $V_k$ , et non sur la sphère 'muffin-tin'. Ainsi tout l'espace est pris en compte. Avec les codes que nous avons employés, le calcul de la fonction de Green est effectué par intégration dans la partie irréductible de la zone de Brillouin, à l'aide de la méthode des tétraèdres décrite en référence [14].

Les principales quantités physiques calculables par cette méthode KKR sont :

- le nombre total d'états, y compris les états de cœur, situés en dessous du niveau de Fermi  $E_F$  :

$$N(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \int_{-\infty}^E G(E) dE$$

la valeur de  $E_F$  étant donnée par la condition  $N(E_F) = Z$ , où  $Z$  est le nombre total d'électrons dans la cellule de Wigner – Seitz.

- pour une structure magnétique colinéaire, la densité d'états (*Density Of States*, DOS) résolue en spin est donnée par

$$n_{\sigma=(\uparrow,\downarrow)}(E) = \frac{\partial}{\partial E} N_{\sigma}(E).$$

- le moment magnétique  $\mu$  par cellule de Wigner – Seitz peut être calculé par :

$$\mu = N_{\uparrow}(E_F) - N_{\downarrow}(E_F).$$

- la densité d'états résolue en spin au site  $k$ , définie par intégration sur le volume  $\Omega_k$  de la sphère 'muffin-tin' :

$$n_{\sigma}^k(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \int_{\Omega_k} \langle \sigma, \vec{r} + \vec{a}_k | G(E) | \sigma, \vec{r} + \vec{a}_k \rangle d^3 r.$$

- la densité de charge résolue en spin au site  $k$  :

$$\rho_{\sigma}^k(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \int_{-\infty}^{E_F} \langle \sigma, \vec{r} + \vec{a}_k | G(E) | \sigma, \vec{r} + \vec{a}_k \rangle dE.$$

- le moment magnétique  $\mu^{(k)}$  sur le site  $k$ , défini par intégration sur le volume  $\Omega_k$  de la sphère 'muffin-tin' :

$$\mu^{(k)} = \mu_B \int_{\Omega_k} \{ \rho_{\uparrow}^{(k)}(\vec{r}) - \rho_{\downarrow}^{(k)}(\vec{r}) \} d^3 r.$$

## En pratique...

La méthode KKR que nous avons utilisée est non relativiste (ou semi relativiste pour le traitement des états de cœur d'éléments lourds, comme le baryum), avec l'approximation 'muffin tin' du potentiel, et l'approximation LSDA dans le cadre de la DFT. Les codes ont été écrits par Stanislaw Kaprzyk, professeur à l'académie des Mines et Métallurgie de Cracovie (Pologne). Nous avons été formés à leur utilisation par son collaborateur Janusz Tobola lors de ses séjours au laboratoire en tant que professeur invité.

Les sources en Fortran 77 sont disponibles à l'adresse *ftp*: 149.156.110.12 (anonymous).

Pour le démarrage des cycles de calcul (*ab initio*), outre le système cristallin, les positions atomiques, et les numéros atomiques des éléments impliqués, il est nécessaire d'introduire le rayon des sphères 'muffin-tin' correspondantes. Ce rayon est choisi de manière à ce que l'espace occupé par ces sphères soit le plus grand possible sans que celles-ci ne se chevauchent.

La plupart des résultats présentés dans ce mémoire sont issus de calculs effectués sur un PC-450 MHz avec 128 Mo de RAM, exploité par le système Linux.

Pour tous les calculs de ce travail, les densités d'états (DOS) totales, projetées sur chaque site, et décomposées en fonction du nombre quantique orbital ( $l_{max} = 2$ ) ont été calculées en utilisant un réseau de 601 points en énergie. L'intégration dans l'espace des  $\bar{k}$  a été effectuée en utilisant 375 petits tétraèdres et 126 points  $\bar{k}$  dans la partie irréductible de la zone de Brillouin [14]. Les cycles d'auto-cohérence ont été répétés jusqu'à ce que la différence entre les potentiels 'muffin tin' d'entrée et de sortie soit inférieure à 1 *mRy*. La plupart du temps, une précision de l'ordre de  $10^{-3}$  *Ry* à également été recherchée sur l'énergie totale du système, nécessitant en général un minimum d'un cinquantaine de cycles d'auto-cohérence.

## *Bibliographie*

1. P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev., 136 (1964) B864.
2. W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev., 140 (1965) A1133.
3. U. von Barth, L. Hedin, J. Phys. C : Solid State Phys., 5 (1972) 1629.
4. O. Gunnarson, B.I. Lundqvist, S. Lundqvist, Solid State Comm., 11 (1972) 149.
5. P. Blaha, K. Schwarz, Int. J. Quantum. Chem., XXIII (1983) 1535.
6. O.K. Andersen, Phys. Rev. B, 12 (1975) 3060.
7. J.C. Phillips, L. Kleinman, Phys. Rev., 116 (1959) 287.
8. J. Koringa, Physica, 13 (1947) 392.
9. W. Kohn, N. Rostoker, Phys. Rev., 94 (1954) 1111.
10. J.L. Beeby, Proc. Roy. Soc., A302 (1967) 113.
11. S. Kaprzyk, Scientific Bulletins of Academy of Mining and Metallurgy, N. 1048, Krakow, 1985.
12. S. Kaprzyk, Acta Phys. Pol., A91 (1997) 135.
13. A. Bansil, S. Kaprzyk, P.E. Mijnders, J. Tobola, Phys. Rev. B, 60 (1999) 13396.
14. S. Kaprzyk, P.E. Mijnders, J. Phys. C : Solid State Phys., 19 (1986) 1283.



Monsieur KLOSEK Vincent

DOCTORAT de l'UNIVERSITE HENRI POINCARÉ, NANCY 1

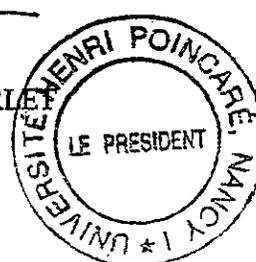
en PHYSIQUE & CHIMIE DE LA MATIERE & DES MATERIAUX

VU, APPROUVÉ ET PERMIS D'IMPRIMER

no 711

Nancy, le 21 octobre 2002

Le Président de l'Université

  
Cl. BURLIN  


**Abstract :**

In this work, we study the structural and electronic properties of some equiatomic RTX compounds ( $T = \text{Ti-Fe}$  ;  $X = \text{Si, Ge}$ ), and of some quaternary  $\text{RTiGeC}_x$  and  $\text{RCr}_2\text{Si}_2\text{C}$  compounds, where R is alkaline-earth, Y, La or a lanthanide.

The new  $\text{RTiGe}$  ( $R = \text{La-Nd, Sm, Gd-Tm, Lu, Y}$ ) and  $\text{RTiSi}$  ( $R = \text{Gd-Tm, Lu, Y}$ ) compounds were characterised. Their stability in the CeFeSi type with the smallest lanthanides was surprising. Indeed, up to now, this structural type was only found in systems containing the largest R elements. Our electronic structures calculations (KKR method) have shown that the RTX compounds stability essentially lies on T-T bonds with a strong covalent character, contrary to the isotypic  $\text{RMnX}$  and  $\text{RFeSi}$  compounds. In the same way, we explain the absence of  $\text{RVX}$  and  $\text{RCrX}$  compounds by a unfavourable interaction between the  $4d$  or  $5d$  R band and the  $3d$  V or Cr band.

Magnetic measurements have revealed that the RTX compounds are characterised by high antiferromagnetic ordering temperatures of the rare earth sublattices, correlated with short R-R distances.

The  $\text{GdTiGe}$  and  $\text{TbTiGe}$  compounds crystallise in the CeFeSi type, or in the CeScSi type. In the latter case, they behave as ferromagnets. We managed to stabilise the CeScSi type by the use of carbon, and the  $\text{RTiGeC}_x$  ( $R = \text{Gd-Tm, Y}$  ;  $x \sim 0,1$ ) compounds were characterised. They are globally ferromagnetic, but carbon locally modifies the R-R interactions, and the magnetic behaviours are complex.

The ferromagnetic ( $T_C < 30$  K)  $\text{RCr}_2\text{Si}_2\text{C}$  ( $R = \text{La-Er, Y}$ ) compounds have been identified, which define a new structural type.

Finally, the structural and magnetic study of the TiNiSi type  $\text{RMnX}$  compounds has been completed. It confirms that the  $\mu_{Mn}$  value is directly correlated with Mn-Mn and Mn-X contacts, whatever the structure (CeFeSi or TiNiSi). This phenomenon was interpreted with the help of theoretical calculations.

**Keywords** : Ternary and quaternary silicides and germanides ; CeFeSi and CeScSi type structures ; structural stability ; magnetic properties ; electronic structures calculations.

## Résumé :

Ce travail porte sur l'étude des propriétés structurales et électroniques de composés équiatomiques RTX (T = Ti-Fe ; X = Si, Ge) et des quaternaires RTiGeC<sub>x</sub> et RCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>C où R est un alcalino-terreux, Y, La ou un lanthanoïde.

Les nouveaux composés RTiGe (R = La-Nd, Sm, Gd-Tm, Lu, Y) et RTiSi (R = Gd-Tm, Lu, Y) ont été caractérisés. Leur stabilité dans la structure-type CeFeSi avec les plus petits lanthanoïdes était surprenante, ce type structural n'étant jusqu'alors signalé qu'avec les plus gros éléments R. Nos calculs de structures électroniques (méthode KKR) ont montré que la stabilité des composés RTiX repose essentiellement sur l'existence de liaisons T-T à fort caractère covalent, contrairement aux composés RMnX et RFeSi isotypes. De la même manière, l'absence de composés RVX et RCrX peut s'expliquer par une interaction défavorable entre la bande 4d ou 5d de R et la bande 3d de V ou Cr.

L'étude magnétique des deux familles RTiX a révélé des températures élevées de mise en ordre antiferromagnétique du sous-réseau de R, qui ont été corrélées à de courtes distances R-R.

Les composés GdTiGe et TbTiGe cristallisent dans le type CeFeSi, mais aussi dans le type CeScSi. Ils ont alors un comportement ferromagnétique. Nous avons réussi à stabiliser le type CeScSi par l'insertion de carbone, et les composés RTiGeC<sub>x</sub> (R = Gd-Tm, Y ; x ~ 0,1) ont ainsi été caractérisés. Ils sont globalement ferromagnétiques, mais le carbone modifie localement les interactions R-R, et leurs comportements magnétiques sont complexes.

Parallèlement, les composés RCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>C (R = La-Er, Y) ferromagnétiques (T<sub>C</sub> < 30 K) ont pu être identifiés. Ils définissent un nouveau type structural.

Enfin, l'étude structurale et magnétique des composés RMnX isotypes de TiNiSi a été complétée, et a confirmé que l'amplitude de  $\mu_{Mn}$  est directement corrélée aux contacts Mn-Mn et Mn-X, quelle que soit la structure (CeFeSi ou TiNiSi). Ce phénomène a été interprété à l'aide de calculs théoriques.

**Mots clefs** : Siliciures et germaniures ternaires et quaternaires ; structures-types CeFeSi et CeScSi ; stabilité structurale ; propriétés magnétiques ; calculs de structures électroniques