Contribution à l'étude des propriétés électroniques des germaniures et stannures ternaires RT6X6 (R = métaux des groupes 2 à 5 et lanthanoïdes ; T = Mn et Fe)

Thomas Mazet

▶ **To cite this version:**

Thomas Mazet. Contribution à l'étude des propriétés électroniques des germaniures et stannures ternaires RT6X6 (R = métaux des groupes 2 à 5 et lanthanoïdes ; T = Mn et Fe). Chimie. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 2000. Français. NNT : 2000NAN10131 . tel-01747607

HAL Id: tel-01747607

https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01747607

Submitted on 29 Mar 2018

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

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

AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

52877
SCN 2000 7315

U.F.R. : STMP

Ecole doctorale : EMMA

G.F.D. : Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique
54600 VILLERS-LES-NANCY

Thèse

présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy-I

en Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux

par

Thomas MAZET

Contribution à l'étude des propriétés électroniques des germaniures et stannures ternaires RT_6X_6 (R = métaux des groupes 2 à 5 et lanthanoïdes ; T = Mn et Fe)

Soutenue publiquement le 24 octobre 2000

Membres du jury :

Président :	M. Daniel MALTERRE	Professeur, U.H.P., Nancy I
Rapporteurs :	M. Pascal GRESSIER	Professeur, Université de Nantes
	M. Jean-Pierre SANCHEZ	Ingénieur de recherche CEA, Grenoble
Examinateurs :	M. Bernard CHEVALIER	Directeur de recherche CNRS, Bordeaux
	M. Janusz TOBOLA	Professeur Assistant, Cracovie (Pologne)
	M. Bernard MALAMAN	Professeur, U.H.P., Nancy I (Directeur de thèse)

Laboratoire de Chimie du Solide Minéral
Faculté des Sciences - 54500 Vandœuvre-lès-Nancy

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique
54600 VILLERS-LES-NANCY

A Christine et Louis

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique
54600 VILLERS-LES-NANCY

Remerciements

Les travaux de recherche présentés dans ce mémoire ont été réalisés au Laboratoire de Chimie du Solide Minéral (UMR 7555) de l'Université Henri Poincaré-Nancy I, sous la direction du Professeur Bernard Malaman.

Je remercie le professeur Bernard Malaman de m'avoir accueilli, à la surprise générale, au sein de son équipe de recherche et de m'avoir donné les moyens d'effectuer ce travail.

Je tiens également à remercier Monsieur P. Gressier, Professeur à l'Université de Nantes, et Monsieur J.P. Sanchez, Ingénieur CEA à Grenoble, qui ont accepté d'être rapporteurs de ce mémoire ainsi que Monsieur B. Chevalier, Directeur de Recherches à Bordeaux, pour avoir examiné mon travail. J'adresse ma profonde reconnaissance à Monsieur Daniel Malterre qui m'a fait l'honneur de présider ce jury et pour tout le reste. Je suis particulièrement reconnaissant envers Monsieur Janusz Tobola pour m'avoir initié, dans la joie et la bonne humeur, aux calculs KKR et pour son soutient constant.

Ces calculs ont sensiblement amélioré ma compréhension des composés intermétalliques et je remercie Monsieur Stanislaw Kaprzyk de m'avoir permis d'employer gracieusement les codes dont il est l'auteur. Ces calculs n'auraient pas pu être effectués sans un support informatique fiable et performant. C'est pourquoi je tiens à souligner le rôle de Christophe Châtelain qui a consacré de longues heures à me faire partager son goût pour le système Linux.

J'ai eu la chance de pouvoir profiter des conseils avisés et passionnés de Monsieur Gérard Le Caër lors du dépouillement des spectres Mössbauer. Les spectres haute température, si précieux, ont été enregistrés par Monsieur Jean-Marie Greneche de l'Université du Maine, qu'il en soit remercier.

Je remercie Olivier Isnard, responsable scientifique de D1B, pour sa sympathie et son aide indispensable lors de l'acquisition des données neutroniques.

Je garde un excellent souvenir de l'accueil chaleureux de Monsieur Claude Godart au sein de son laboratoire en vue de la préparation de composés à l'ytterbium de haute pureté, les premiers résultats n'ont pas été concluants mais j'espère que l'avenir nous permettra de poursuivre cette collaboration.

Je remercie également Jean-François Marêché et, en particulier, Ted Mc Rae pour les mesures de conductivité électrique qu'ils ont effectuées.

Je remercie l'ensemble des membres du Service Commun de Microanalyse (R. Podor, J. Joffrain, S. Barda et F. Diot) pour les analyses à la microsonde ainsi que Ghouti Medjahdi et Michèle Lelaurain pour l'enregistrement du diffractogramme X de $YbMn_6Sn_6$.

J'ai beaucoup apprécié la disponibilité de chercheurs géographiquement plus éloignés comme Messieurs Juan Rodriguez-Carvajal et Alain Pasturel.

Je remercie également Gérard Venturini dont la connaissance de la cristallochimie des phases intermétalliques fût forte utile.

Je terminerai en remerciant tout particulièrement les personnes qui ont partagé mon quotidien au cours de ces quatre années : Michel François pour son aide pédagogique et rigoureuse lors des affinements Rietveld et pour plein d'autres choses ; Anne Vernière pour sa bonne humeur (quasi)permanente et son extrême disponibilité ; Norlidah pour mes premières années de thèse ; tous mes camarades en situation (plus ou moins) précaire : Sandrine, Guillaume, Dominique, Pierre-Côme ainsi que Jean-Phillipe, Vincent et Françoise à qui, en plus, je souhaite une "bonne fin de thèse".

Table des matières

Introduction générale 3

1 Cristallochimie 5

1.1 Cristallochimie des phases RT_6X_6 5

1.2 Remarques 8

2 Les stannures de manganèse 11

2.1 Données bibliographiques 11

2.2 Synthèse, structures cristallines, propriétés et structures magnétiques des nouveaux composés RMn_6Sn_6 15

2.3 Spectrométrie Mössbauer ^{119}Sn 20

2.4 Structure électronique des composés RMn_6Sn_6 (R= Mg, Zr et Hf) 24

2.5 Bilan 29

3 Les germaniures de manganèse 33

3.1 Données bibliographiques 33

3.2 Etude du nouveau composé $ZrMn_6Ge_6$ 36

3.3 Etude par diffraction des neutrons des composés $LuMn_6Ge_6$, $ScMn_6Ge_6$ et $YbMn_6Ge_6$ 38

3.4 Structure électronique de YMn_6Ge_6 et $ZrMn_6Ge_6$ 40

3.5 Bilan 43

4 Les germaniures de fer 46

4.1 Données bibliographiques 46

4.2 Etude structurale et magnétique des composés RFe_6Ge_6 (R= Sc, Yb, Lu, Ti, Zr, Hf et Nb) 47

4.3 Structure électronique des composés RFe_6Ge_6 59

4.4 Bilan 66

5 Les stannures de fer 70

5.1 Données bibliographiques 70

5.2 Structures cristallines et propriétés magnétiques des composés RFe_6Sn_6 (R= Sc, Tm, Yb, Lu et Zr) 70

5.3 Diffraction des neutrons 72

5.4 Spectrométrie Mössbauer du fer 57 74

5.5 Discussion 76

5.6 Spectrométrie Mössbauer de l'étain 119 78
5.7 Structure électronique des composés RFe_6Sn_6 (R= Sc, Lu et Zr) 80
5.8 Bilan 84

Conclusion générale 87

Annexe A : Méthodes expérimentales et traitement des données. 94

Annexe B : Introduction à la méthode KKR pour le calcul de la structure électronique des solides. 104

Annexe C : Calculs de structure électronique et champs hyperfins dans les systèmes métalliques de métaux de transition. 111

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique
54600 VILLERS-LES-NANCY

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique
54600 VILLERS-LES-NANCY

Introduction générale

Depuis une vingtaine d'années, l'étude des composés intermétalliques $R_xT_yX_z$ associant un métalloïde X (= B, C, N, Si, Ge, Sn, Pb...) à deux métaux R et T de tailles et d'électronégativités nettement différentes (R= alcalino-terreux, lanthanoïdes ou métaux de transition du début de la série ; T= métaux des groupes 7 à 11) s'est fortement développée et a permis de préciser ou de découvrir de nombreux phénomènes : magnétisme itinérant, supraconductivité, coexistence supraconductivité-magnétisme, interaction métal de transition-élément des terres rares, aimants permanents, influence du métalloïde sur les propriétés magnétiques, valences intermédiaires, fermions lourds, "half-metallic ferromagnets" ...

Ce sont, pour la plupart, des composés atypiques dont le comportement globalement métallique cache des interactions localisées, de type covalent. Les nombreux travaux à caractère fondamental entrepris depuis ont pour but une meilleure compréhension des phénomènes régissant le comportement de ces matériaux. Les résultats devraient servir de base de travail à l'élaboration de théories physiques complètes permettant des interprétations rigoureuses.

La thématique de recherche du laboratoire est principalement axée sur la caractérisation structurale et magnétique de composés intermétalliques $R_xT_yX_z$ impliquant un élément X de la colonne du carbone (X= Si, Ge, Sn, Pb). Les phases RT_6X_6 (X= Ge, Sn ; T= Cr, Mn, Fe, Co) adoptant le type structural $HfFe_6Ge_6$ (ou ses variantes) constituent l'une des principales familles de composés étudiées au laboratoire, depuis la découverte des stannures de manganèse RMn_6Sn_6 par G. Venturini (Thèse d'état, Nancy 1989). Par la suite, les travaux de B. Chafik El Idrissi (Thèse, Nancy 1994) ont permis d'étendre la série aux germaniures de manganèse, les composés au fer et au cobalt étant connus depuis le début des années 80, et de préciser la cristallochimie de ces phases. Ces travaux ont en outre permis de déterminer le comportement magnétique macroscopique des composés au manganèse ou au fer, seuls éléments T porteurs d'un moment magnétique significatif dans les composés RT_6X_6 (X= Ge, Sn ; T= Cr, Mn, Fe, Co). Enfin, les travaux de B. Chafik El Idrissi ont également permis de déterminer l'ensemble des structures magnétiques de la famille RMn_6Sn_6. Parallèlement aux études menées au laboratoire, de nombreuses équipes étrangères se sont intéressées aux propriétés magnétiques de ces phases. L'ensemble de ces recherches, consacrées principalement à l'étude des composés impliquant un élément R trivalent des terres rares, a permis de caractériser l'essentiel des propriétés magnétiques des sous-réseaux T et R ainsi que leurs interactions.

En revanche, le comportement magnétique des composés impliquant un élément R non trivalent (R= alcalino-terreux, métaux de transition du début de la série, ytterbium) n'était que très partiellement connu, soit parce que les propriétés de ces composés n'avaient pas été explorées, soit, tout

simplement, parce que les composés n'avaient pas encore été stabilisés.

Les objectifs de ces travaux de thèse, définis à mon arrivée au laboratoire, étaient, d'une part, de déterminer une éventuelle influence de la valence (i.e. du nombre d'électrons sur la couche de valence) de l'élément R et, d'autre part, d'approfondir la compréhension du comportement magnétique du sous-réseau T (T= Mn ou Fe) en relation avec la liaison chimique.

Pour mener à bien cette étude, j'ai d'abord effectué de nombreuses synthèses d'échantillons pulvérulents RT_6X_6 (T= Mn, Fe ; X= Ge ; Sn) pour, d'une part, essayer d'agrandir au maximum le nombre de représentants de cette famille de matériaux impliquant un élément R non trivalent et, d'autre part, préciser le comportement magnétique des composés déjà signalés.

Les propriétés structurales et magnétiques de ces composés ont été déterminées à l'aide de nombreuses techniques expérimentales : mesures magnétiques macroscopiques, diffraction des rayons X et diffraction des neutrons, spectrométrie Mössbauer ^{57}Fe et ^{119}Sn.

Enfin, pour compléter cette approche expérimentale par une analyse plus théorique, j'ai eu l'opportunité d'être initié par J. Tobola (Cracovie, Pologne), dès la fin de ma première année de thèse, à la méthode KKR de calcul de la structure électronique des solides. Comme nous le verrons, cette méthode de calcul apporte un éclairage nouveau quant à la compréhension de ces composés et permet d'apprécier plus finement la relation entre propriétés magnétiques et liaisons chimiques.

Ce mémoire est structuré de la façon suivante :

La cristallochimie de ces phases est présentée au chapitre **1**, où des considérations d'ordre général permettent de souligner divers intérêts de l'étude des composés RT_6X_6.

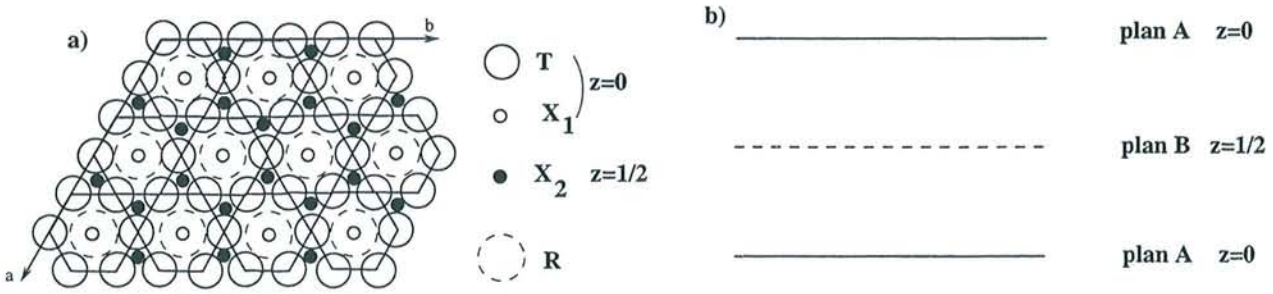
Les quatre chapitres suivants sont consacrés à l'étude des composés RT_6X_6 (T= Mn, Fe ; X= Ge ou Sn). A chaque chapitre correspond une famille de composés, c'est à dire un couple d'éléments R et T donné. Les chapitres **2** et **3** concernent les composés au manganèse RMn_6X_6 : les stannures au chapitre **2** suivi d'un chapitre plus court portant sur les germaniures (chapitre **3**). Les chapitres **4** et **5** sont consacrés, respectivement, à l'étude des germaniures et stannures de fer.

Ces quatre chapitres sont construits de manière identique : l'ensemble des résultats expérimentaux est d'abord présenté et discuté puis, une dernière section analyse les résultats théoriques fournis par la méthode KKR en relation avec les données expérimentales, enfin un court bilan conclut le chapitre.

Bien que les différents résultats soient discutés tout au long de ce mémoire, une conclusion générale est présentée après le chapitre **5** et les perspectives qui découlent naturellement de ce travail y sont envisagées.

Enfin, trois annexes complètent ce mémoire. L'annexe **A** présente succinctement les diverses techniques expérimentales utilisées. L'annexe **B** constitue une introduction à la méthode KKR. L'annexe **C** se veut une courte synthèse bibliographique concernant l'évaluation, à partir des calculs de structure électronique, des champs hyperfins dans les sytèmes métalliques des métaux de transition et la présentation des divers modèles physiques qui ont pu en être extraits.

Figure 1.1 : Structure CoSn-B35 : a) projection suivant (001) ; b) empilement ABAB...



Tableaux 1.1 : Caractéristiques cristallographiques des types structuraux CoSn B35, $HfFe_6Ge_6$, YCo_6Ge_6 et $SmMn_6Sn_6$. Groupe d'espace : P6/mmm. Symétrie ponctuelle : 1(a) et 1(b) : $6/mmm$; 2(c) et 2(d) : $\bar{6}m2$; 2(e) : $6mm$; 3(f) et 3(g) : mmm ; 6(i) : $2mm$.

CoSn B35

a= 5,279 Å c= 4,258 Å

atome	position	x	y	z
Co	3(f)	1/2	0	0
Sn_1	1(a)	0	0	0
Sn_2	2(d)	1/3	2/3	1/2

$HfFe_6Ge_6$

a= 5,065 Å c= 8,058 Å

atome	position	x	y	z
Fe	6(i)	1/2	0	0,251
Ge_1	2(e)	0	0	0,162
Ge_2	2(c)	1/3	2/3	0
Ge_3	2(d)	1/3	2/3	1/2
Hf	1(b)	0	0	1/2

YCo_6Ge_6

a= 5,074 Å c= 3,908 Å

atome	position	x	y	z	occupation
Co	3(g)	1/2	0	1/2	1
Ge_1	2(e)	0	0	0,307	0,5
Ge_2	2(c)	1/3	2/3	0	1
Y	1(a)	0	0	0	0,5

$SmMn_6Sn_6$

a= 5,552 Å c= 9,058 Å

atome	position	x	y	z	occupation
Mn	6(i)	1/2	0	$\sim$ 0,25	1
Sn_1	2(e)	0	0	$\sim$ 0,17	$\sim$ 0,75
Sn_1'	2(e)	0	0	$\sim$ 0,33	$\sim$ 0,25
Sn_2	2(c)	1/3	2/3	0	1
Sn_3	2(d)	1/3	2/3	1/2	1
Sm	1(b)	0	0	1/2	$\sim$ 0,75
Sm'	1(a)	0	0	0	$\sim$ 0,25

Chapitre 1

Cristallochimie

1.1 Cristallochimie des phases RT_6X_6

Les composés RT_6X_6 étudiés au cours de ce travail (R= lanthanoïdes et métaux des groupes 2 à 5 ; T= Mn ou Fe ; X= Ge ou Sn) peuvent être considérés comme résultant de l'insertion, de manière plus ou moins ordonnée, du métal R dans les sites d'accueil bipyramidaux 8X des tranches T-X-T d'un binaire TX, hypothétique (T= Mn) ou non (T= Fe), isotype de CoSn B35 (P6/mmm) [1]. Ce type binaire est constitué de deux sortes de plans atomiques empilés alternativement (ABAB...) le long de l'axe c (figure 1.1) :

- des plans A denses d'atomes T et X_1 où les atomes T forment un réseau de type Kagomé, les atomes X_1 se trouvant au centre des hexagones 6T,
- des plans B d'atomes X_2 définissent un réseau beaucoup plus ouvert d'hexagones.

Deux couches A successives délimitent un réseau hexagonal de prismes trigonaux [6T] centrés par les atomes X_2. Les atomes X_1 et X_2 forment des octaèdres [$4X_2$+$2X_1$] autour de T et de grosses cavités bipyramidales à base hexagonale [$2X_1$+$6X_2$] centrées sur l'axe sénaire, futurs sites d'accueil des atomes R (fig. 1.1 et 1.2).

L'insertion du métal R dans ces cavités a pour effet de décaler suivant l'axe c les atomes X_1 des plans A, donnant aux feuillets T-X_1 un aspect ondulé. D'autre part, cette insertion peut s'effectuer de différentes manières. Ainsi, plus de 8 types structuraux dérivant du type CoSn B35 ont été signalés au sein de la famille des composés RT_6X_6. La stabilité relative de ces différents types structuraux a été attribuée avant tout à des facteurs stériques, mais les conditions de préparation des échantillons sont également déterminantes. Le type B35 (tableau 1.1) est peu compact et sa charpente de prismes trigonaux est probablement très rigide. Ces prismes d'atomes T centrés par X se retrouvent en effet dans les structures de nombreux germaniures et stannures des métaux T= Mn, Fe, Co : notamment dans les composés Mn_3Sn_2, Fe_3Sn_2, CoGe, Fe_6Ge_5 et $Fe_{2-x}Ge$ η ou β [2] ; ces prismes conservent des dimensions sensiblement constantes dans ces divers composés et peuvent être considérés comme de véritables unités structurales. C'est la rigidité de ces prismes ainsi que la limitation des contacts X_1-X_1 le long de l'axe c qui doivent expliquer la sélection structurale.

Figure 1.2 : Structure $HfFe_6Ge_6$: a) projection suivant [11-20] ; b) projection selon [001].

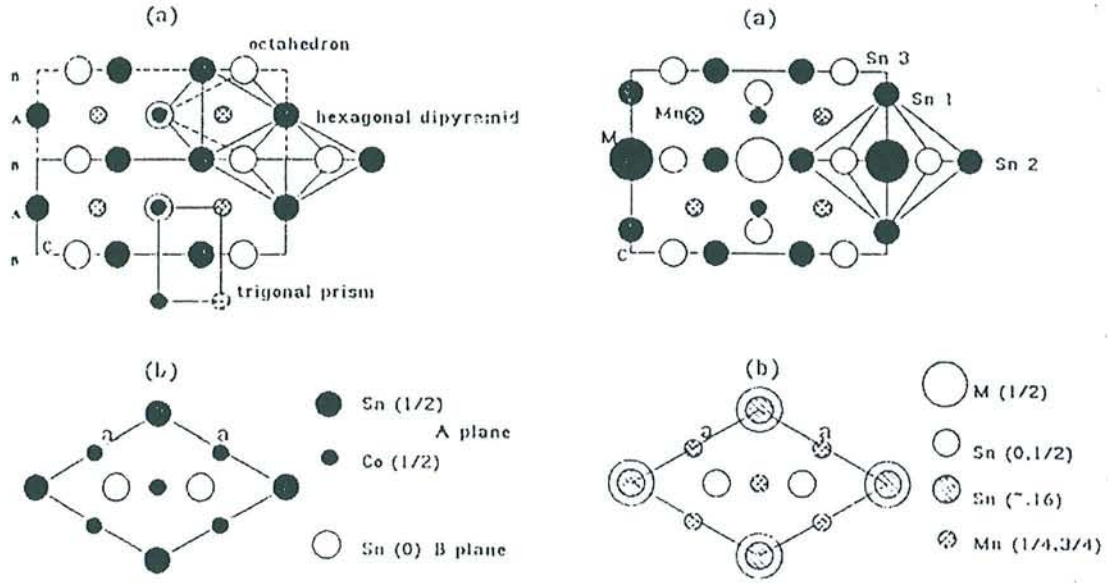
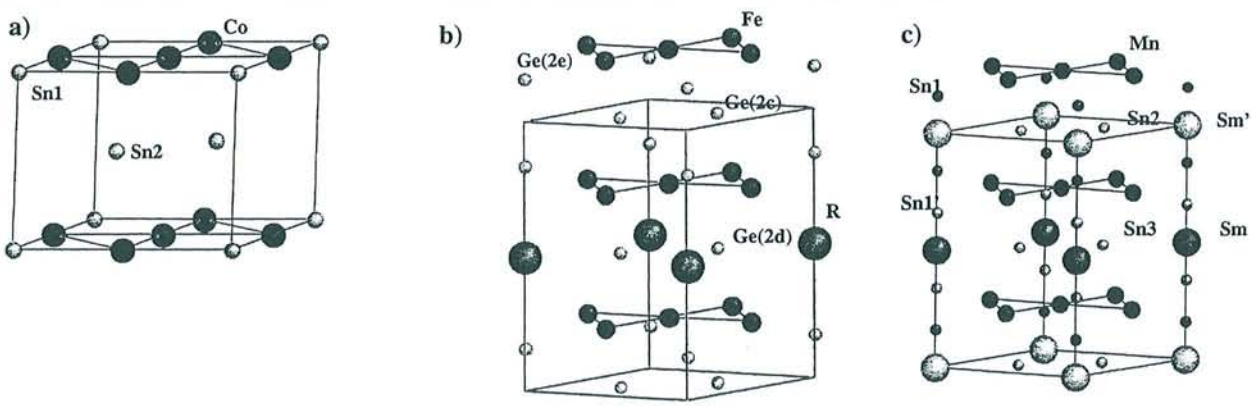


Tableau 1.2 : Expressions analytiques des différentes distances interatomiques dans les isotypes de $HfFe_6Ge_6$ ainsi que leurs valeurs calculées (en Å) à partir de paramètres cristallins "moyens" : a= 5,2 Å ; c= 8,5 Å ; z_{X_1}= 0,18 et z_T= 0,252.

Distance	Expression	Valeur (Å)
T-X_1	$\sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 + (z_T - z_{X_1})^2.c^2}$	2,671
T-X_2	$\sqrt{\left(\frac{a\sqrt{3}}{6}\right)^2 + z_T^2.c^2}$	2,616
T-X_3	$\sqrt{\left(\frac{a\sqrt{3}}{6}\right)^2 + (\frac{1}{2} - z_T)^2.c^2}$	2,588
T-T [hauteur des prismes tranche T-(R,X_3)-T]	$(1 - 2z_T).c$	4,216
T-T [hauteur des prismes tranche T-X_2-T]	$2.z_T.c$	4,284
T-T [base des prismes]	$\frac{a}{2}$	2,600
T-R	$\sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 + (\frac{1}{2} - z_{X_1})^2.c^2}$	3,763
R-R [dans le plan]	a	5,200
R-R [suivant c]	c	8,500
R-X_1	$(\frac{1}{2} - z_{X_1}).c$	2,720
R-X_3	$\frac{a\sqrt{3}}{3}$	3,002
X_1-X_1	$2.z_{X_1}.c$	3,060

Figures 1.3 : Vues tridimensionelles : a) CoSn-B35 ; b) $HfFe_6Ge_6$; c) $SmMn_6Sn_6$ (YCo_6Ge_6).



1.1.1 Le type structural $HfFe_6Ge_6$

Les atomes R les plus petits conduisent au type $HfFe_6Ge_6$ [3] dans lequel ils occupent la totalité des sites bipyramidaux d'une tranche T-X-T sur deux (i.e. un plan B sur deux), imposant le doublement du paramètre c (tableau 1.1). On est alors amené à distinguer deux types d'atomes X (atomes X_2 du binaire) situés au sein des tranches T-T : les atomes X_3 situés dans le même plan B que les atomes R et les atomes X_2 des plans B non insérés. Le type $HfFe_6Ge_6$ peut donc également être décrit comme résultant de l'empilement alterné, suivant l'axe c, de deux types de tranches : la tranche T-X_1-X_2-X_1-T et la tranche T-[R, X_3]-T (figure 1.3).

Le tableau 1.2 rassemble l'expression analytique des principales distances interatomiques dans les isotypes de $HfFe_6Ge_6$ ainsi que leurs valeurs calculées à partir de paramètres cristallins "moyens". A partir de ces données, on constate que :

- les distances T-T interplanaires sont environ 1,6 fois plus grandes que les distances T-T intraplanaires. Il y a donc une grande anisotropie dans la répartition atomique des atomes T.
- les distances T-T interplanaires sont légèrement plus courtes dans la tranche T-[R, X_3]-T que dans la tranche T-X_1-X_2-X_1-T ($z_T > 0,25$)
- des trois atomes X, l'atome X_1 est le plus éloigné du métal de transition magnétique T. Cette constatation sera primordiale lors de l'analyse des champs transférés aux atomes d'étain des composés RT_6Sn_6 (T= Mn ou Fe).

1.1.2 Variantes ordonnées ou désordonnées

Dans tous les autres types structuraux [4], les atomes R sont répartis dans toutes les tranches T-X-T. Pour une telle répartition, les conditions d'encombrement stérique sont probablement moins critiques.

YCo_6Ge_6

Une distribution totalement aléatoire des atomes R dans les sites bipyramidaux (i.e. chaque tranche T-X-T est occupée à 50% sans mise en ordre à longue distance) implique le maintien du paramètre c et correspond au type YCo_6Ge_6 (tableau 1.1).

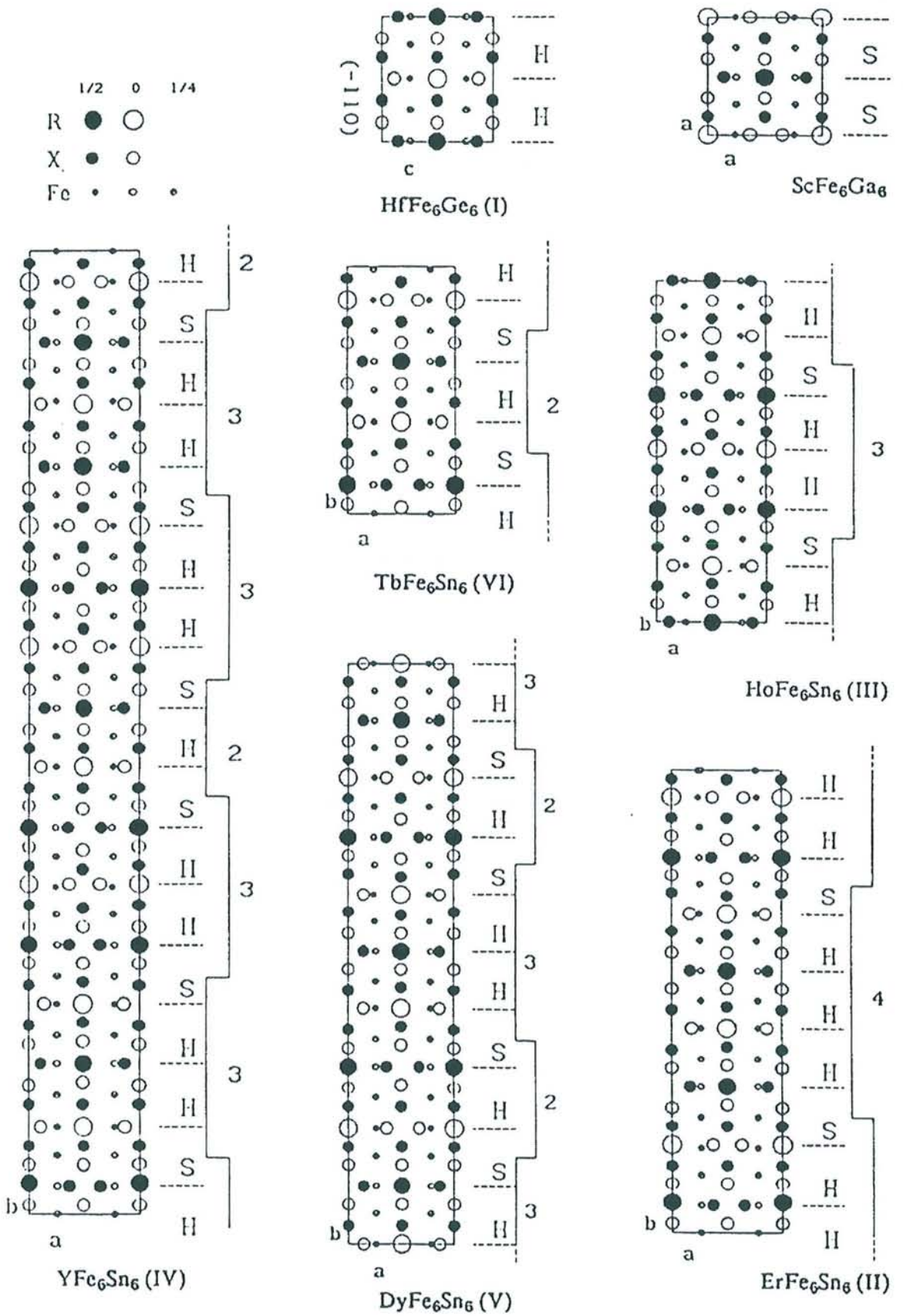
$SmMn_6Sn_6$

Le type $SmMn_6Sn_6$ (tableau 1.1) constitue un état d'ordre intermédiaire entre les deux types précédents : une fraction des atomes R du type $HfFe_6Ge_6$ est décalée de $c/2$ par rapport à sa position idéale (figure 1.3).

Les surstructures

Enfin, il existe des arrangements structuraux qui résultent d'une mise en ordre à longue distance des atomes R des types YCo_6Ge_6 ou $SmMn_6Sn_6$.

Figure 1.4 : Projections des différentes surstructures des types YCo_6Ge_6 et $SmMn_6Sn_6$ d'après [4] (H et S se réfèrent aux tranches $HfFe_6Ge_6$ et $ScFe_6Ga_6$).



Ces surstructures (figure 1.4), qui se décrivent à partir de l'intercroissance de tranches $ScFe_6Ga_6$ ($ThMn_{12}$ ordonnée) et de blocs $HfFe_6Ge_6$ d'épaisseur variable [4, 5], se définissent dans des mailles multiples de la maille orthohexagonale du type CoSn B35 (a_h et c_h symbolisant les paramètres de la structure hexagonale du binaire) :

$$a = 2c_h \quad b = n\sqrt{3}a_h \quad c = a_h$$

Ainsi, le type $DyFe_6Sn_6$ (n=5) peut être considéré comme une surstructure du type $SmMn_6Sn_6$ alors que les types YFe_6Sn_6 (n=8), $ErFe_6Sn_6$ (n=4), $HoFe_6Sn_6$ (n=3) et $TbFe_6Sn_6$ (n=2) résultent d'une mise en ordre à longue distance des atomes R du type YCo_6Ge_6.

En regardant ces arrangements suivant l'axe c_h (figure 1.1), on voit apparaître de gros canaux hexagonaux définis par les atomes T et $X_2(X_3)$ au centre desquels "coulissent" des chaînes -X_1-R-X_1-X_1-R-X_1-X_1-R-X_1-. Les divers types structuraux sont alors obtenus en décalant ces chaînes de $c_h/2$ les unes par rapport aux autres et en modulant la périodicité de ce décalage dans le plan (a_h, b_h).

Le choix du type structural ainsi que son domaine d'existence en fonction de R sont évidemment dictés par la dimension des sites bipyramidaux (i.e. des rayons atomiques de T et X). Cependant, en fonction de la méthode de préparation des échantillons, des transformations polymorphiques sont parfois observées et les limites de ces domaines d'existence peuvent être "déplacées" au sein d'une même famille RT_6X_6 (i.e. d'un couple d'éléments T et X donné).

Il faut noter qu'un simple examen visuel du cliché de diffraction X d'un composé nouvellement préparé permet d'estimer son type structural [4]. Les isotypes de $HfFe_6Ge_6$ se reconnaissent par l'existence de raies de structures d'indexation *(hkl), l impair*. Ces raies sont absentes pour les isotypes de YCo_6Ge_6 (comme dans le cas des binaires isotypes de CoSn B35) car l'insertion de R n'induit pas de nouvelle périodicité chimique. Pour les composés cristallisant dans le type $SmMn_6Sn_6$, les raies *(hkl, l impair),* bien que présentes, ont des intensités nettement plus faibles que celles attendues pour une mise en ordre type $HfFe_6Ge_6$. Enfin, pour les arrangements structuraux résultant d'une mise en ordre à longue distance des atomes R (intercroissance de tranches $ScFe_6Ga_6$ et de blocs $HfFe_6Ge_6$ d'épaisseur variable), et dans la limite de détection d'une surstructure par les rayons X, ces raies sont éclatées en n satellites (n étant fonction des indices de Miller h, k et l de la sous-maille hexagonale) dont la position est fonction de la répartition des atomes R, i.e. du type structural.

Le tableau 1.3 indique le type structural adopté par chacun des composés RT_6X_6 (T= Mn ou Fe ; X= Ge ou Sn) connus avant cette étude. Quand plusieurs types structuraux ont été signalés pour un même composé, seul le type structural correspondant à l'arrangement atomique le plus ordonné est précisé.

Le type $HfFe_6Ge_6$ est adopté par une grande majorité des composés RT_6X_6 (T= Mn ou Fe) connus avant cette étude qui impliquent des éléments R non trivalents. En outre, ce type structural est de loin le moins complexe. Il est évidemment le plus adapté pour une interprétation "simple" des résultats expérimentaux d'une part, et pour la mise en place de calculs de structure électronique, d'autre part. Par conséquent, nous nous concentrerons essentiellement sur l'étude de composés isotypes de $HfFe_6Ge_6$. Les seules exceptions concerneront les composés à base d'ytterbium dont l'intérêt évi-

Tableau 1.3 : Type structural adopté par chacun des composés RT_6X_6 (T= Mn, Fe ; Ge, Sn) connus avant cette étude.

R	RMn_6Sn_6	RMn_6Ge_6	RFe_6Sn_6	RFe_6Ge_6
Mg				$HfFe_6Ge_6$
Ca				
Sc	$HfFe_6Ge_6$	$HfFe_6Ge_6$	$HfFe_6Ge_6$	$HfFe_6Ge_6$
Y	$HfFe_6Ge_6$	$HfFe_6Ge_6$	YFe_6Sn_6	$TbFe_6Sn_6$
Ti				$HfFe_6Ge_6$
Zr				$HfFe_6Ge_6$
Hf				$HfFe_6Ge_6$
Nb				$HfFe_6Ge_6$
La				
Ce				
Pr	$HoFe_6Sn_6$			
Nd	$HoFe_6Sn_6$	YCo_6Ge_6		
Sm	$SmMn_6Sn_6$	YCo_6Ge_6		
Eu				
Gd	$HfFe_6Ge_6$	$HfFe_6Ge_6$	$TbFe_6Sn_6$	$GdFe_6Ge_6$
Tb	$HfFe_6Ge_6$	$HfFe_6Ge_6$	$TbFe_6Sn_6$	$TbFe_6Sn_6$
Dy	$HfFe_6Ge_6$	$HfFe_6Ge_6$	$DyFe_6Sn_6$	$TbFe_6Sn_6$
Ho	$HfFe_6Ge_6$	$HfFe_6Ge_6$	$HoFe_6Sn_6$	$TbFe_6Sn_6$
Er	$HfFe_6Ge_6$	$HfFe_6Ge_6$	$ErFe_6Sn_6$	$HoFe_6Sn_6$
Tm	$HfFe_6Ge_6$	$HfFe_6Ge_6$	$HfFe_6Ge_6$	$HoFe_6Sn_6$
Yb		$HfFe_6Ge_6$		$HfFe_6Ge_6$
Lu	$HfFe_6Ge_6$	$HfFe_6Ge_6$	$HfFe_6Ge_6$	$HfFe_6Ge_6$
U				YCo_6Ge_6

Figure 1.5 : Structures types : $HfFe_6Ge_6$, $CaCu_5$ et $ThMn_{12}$.

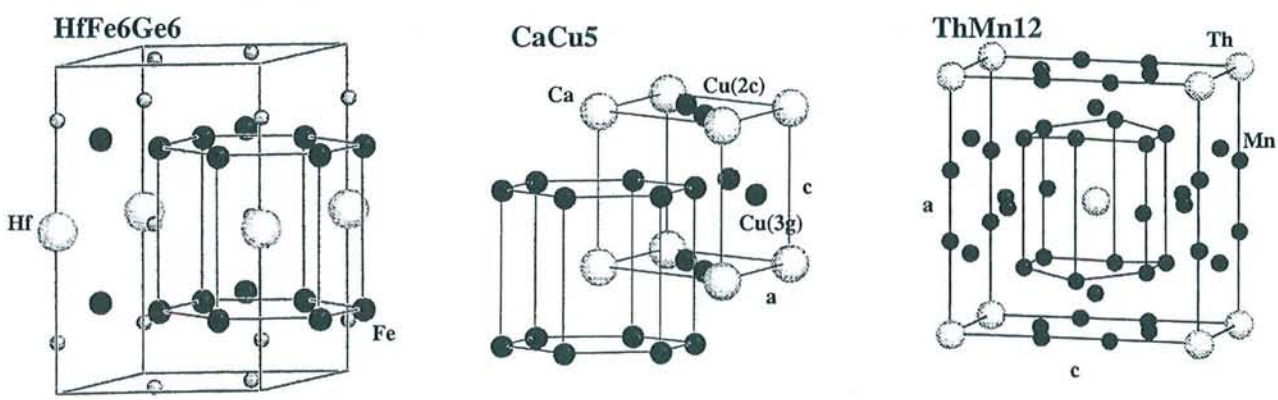


Tableau 1.4 : Caractéristiques cristallographiques du type $CaCu_5$ (P6/mmm) ; a= 5,092Å, c= 4,086Å.

Atome	position	symétrie	x	y	z
Ca	1a	$6/mmm$	0	0	0
Cu_1	2c	$\bar{6}2m$	1/3	2/3	0
Cu_2	3g	mmm	1/2	0	1/2

dent réside dans les propriétés de valence particulières de cet élément.

1.2 Remarques

Relations structurales avec les types $CaCu_5$ et $ThMn_{12}$

Cette étude est en partie motivée par les relations structurales étroites existant entre les différentes structures adoptées par les composés RT_6X_6 ($HfFe_6Ge_6$ et ses variantes) et le type $CaCu_5$ (P6/mmm), adopté par les composés RCo_5 [6]. La maille de type $CaCu_5$ est représentée sur la figure 1.5, le type $HfFe_6Ge_6$ résulte de la substitution ordonnée (un plan (001) sur deux) de la moitié des atomes R de la structure $CaCu_5$ (tableau 1.4) par des paires X_2 :

$2\ RT_5 - R + 2X \Rightarrow RT_{10}X_2$

puis de la substitution totale des atomes T des sites 2(c) de symétrie axiale par des atomes X :

$RT_{10}X_2 - 4T + 4X \Rightarrow RT_6X_6$ type $HfFe_6Ge_6$.

Les variantes de $HfFe_6Ge_6$ sont obtenues lorsque la substitution de la moitié des atomes R du type $CaCu_5$ par les paires X_2 s'effectue dans chaque plan (001). Les composés RCo_5 sont connus pour leur importante anisotropie magnétocristalline qui s'explique notamment par la forte contribution orbitale au moment magnétique du cobalt [7-8].

Dans ces types structuraux, l'élément R se trouve au centre d'un prisme hexagonal d'atomes T. Dans ces conditions ils se rapprochent également du type $ThMn_{12}$ (figure 1.5) dont les potentialités en tant que matériaux pour aimants permanents sont également bien connues. Ces prismes hexagonaux sont hexacapés par des atomes T ou X pour, respectivement, les composés RT_5 ou RT_6X_6, tandis que le long de l'axe sénaire chaque atome R est entouré de deux atomes de même nature dans RT_5 et par deux atomes X pour les types RT_6X_6.

Spectrométrie Mössbauer ^{119}Sn

L'étude des composés RT_6Sn_6 présente un intérêt supplémentaire en raison de la présence d'au moins trois sites d'étain cristallographiquement indépendants et de la possibilité offerte par la spectrométrie Mössbauer ^{119}Sn d'examiner leurs environnements électroniques. En particulier, lorsqu'un atome d'étain (et plus généralement un élément diamagnétique) se situe au voisinage d'atomes porteurs de moments magnétiques ordonnés, son cortège électronique va à son tour, sous l'influence de ces derniers, présenter une polarisation magnétique. Cette polarisation se révèle en spectrométrie Mössbauer au travers du paramètre d'interaction magnétique hyperfine, qui pour des éléments diamagnétiques est communément appelé champ hyperfin transféré (cf. annexes A et C). Les composés RT_6Sn_6 sont structuralement et/ou chimiquement voisins de nombreux binaires intermétalliques (tels $MnSn_2$ [9], Mn_3Sn [10], $FeSn_2$ [11], FeSn [12], Fe_3Sn_2 [13], Fe_5Sn_3 [14] et Fe_3Sn [15]) connus pour présenter des champs hyperfins au noyau d'étain plus ou moins importants. Ces champs hyperfins transférés s'expliquent principalement par la polarisation des états *s* de valence (cf. annexe C) et sont donc, avant tout, isotropes (terme de contact de Fermi). Cependant, dans le cas de $FeSn_2$ [11] et

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique
54600 VILLERS-LES-NANCY

$MnSn_2$ [10], il est nécessaire de considérer une contribution anisotrope au champ transféré (jusqu'à 50 kG) qui rend le champ total non colinéaire à la direction des moments magnétiques de T= Mn ou Fe. Cette contribution anisotrope d'origine dipolaire a été expliquée par la polarisation des états $5p$ de l'étain [10-11] liée à des effets de covalence [16-17] et donc à la présence d'électrons localisés le long des liaisons T-Sn.

Bibliographie

1. P. Villars, L.D. Calvert, Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, American Society for Metals, Metals Park, 1985.
2. B. Malaman, Thèse de Doctorat ès Sciences, 1978, Nancy.
3. R.R. Olentich, L.G. Aksel'rud, Ya.P. Yarmoliuk, Dopov. Akad. Nauk. RSR, Ser. A2 (1980) 84.
4. B. Chafik El Idrissi, Thèse Université Nancy I, 1994, Nancy.
5. B. Chafik El Idrissi, G. Venturini, B. Malaman, Mater. Res. Bull., 26 (1991) 1331.
6. W.E. Wallace, Rare Earth Intermetallics, Academic Press, New-York, 1973.
7. J. Schweizer, F. Tasset, J. Phys. F : Met. Phys., 10 (1980) 2799.
8. G.H.O. Dallderop, P.J. Kelly, M.F.H. Schuurmans, J. Mag. Mag. Mater., 104-107 (1992) 737.
9. G. Le Caër, B. Malaman, G. Venturini, I.B. Kim, Phys. Rev., B26 (1982) 5085.
10. A. Abragam, L'effet Mössbauer et ses applications à l'étude des champs internes, Gordon and Breach, New-York, 1964.
11. G. Le Caër, B. Malaman, G. Venturini, D. Fruchart, B. Roques, J. Phys. F : Met. Phys., 15 (1985) 1813.
12. L. Häggström, T. Ericsson, R. Wäppling, K. Chandra, Phys. Script. 11 (1975) 47.
13. G. Le Caër, B. Malaman, L. Häggström, T. Ericsson, J. Phys. F : Met. Phys., 9 (1979) 1905.
14. M.O. Kientz, Thèse INPL, 1996, Nancy.
15. G. Trumpy, E. Both, C. Djéga-Mariadassou et P. Lecocq, Phys. Rev., B2 (1970) 3477.
16. G.A. Sawatzky et F. Van Der Woude, J. Physique Colloque, 35 (1974) C6-47.
17. J.M. Friedt, J.P. Sanchez, G.K. Shenoy, J. Chem. Phys., 65 (1976) 5093.

Tableaux 2.1 : Caractéristiques cristallographiques des composés RMn_6Sn_6.

Composé	a (Å)	c (Å)	V (Å^3)	type	Réf.
$ScMn_6Sn_6$	5,489 (4)	8,989 (9)	234,5	$HfFe_6Ge_6$	[2]
YMn_6Sn_6	5,535 (3)	9,030 (5)	239,6	$HfFe_6Ge_6$	[2]
$SmMn_6Sn_6$	5,552 (3)	4,526 (3)	120,8	YCo_6Ge_6	[1]
$SmMn_6Sn_6$	5,552 (3)	9,058 (4)	241,6	$SmMn_6Sn_6$	[2]
$GdMn_6Sn_6$	5,535 (2)	9,029 (5)	239,6	$HfFe_6Ge_6$	[2]
$TbMn_6Sn_6$	5,531 (2)	9,016 (5)	238,8	$HfFe_6Ge_6$	[2]
$DyMn_6Sn_6$	5,529 (4)	9,013 (8)	238,7	$HfFe_6Ge_6$	[2]
$HoMn_6Sn_6$	5,528 (4)	9,018 (4)	238,7	$HfFe_6Ge_6$	[2]
$ErMn_6Sn_6$	5,520 (1)	9,007 (4)	237,7	$HfFe_6Ge_6$	[2]
$TmMn_6Sn_6$	5,518 (1)	9,005 (4)	237,5	$HfFe_6Ge_6$	[2]
$LuMn_6Sn_6$	5,507 (2)	8,994 (5)	236,3	$HfFe_6Ge_6$	[2]

Composé	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å^3)	type	Réf.
$PrMn_6Sn_6$	9,075 (3)	28,976 (9)	5,578 (1)	1446,8	$HoFe_6Sn_6$	[3]
$NdMn_6Sn_6$	9,066 (1)	28,924 (9)	5,562 (1)	1459,7	$HoFe_6Sn_6$	[2, 3]
$SmMn_6Sn_6$	9,047 (1)	28,825 (9)	5,547 (1)	1446,7	$HoFe_6Sn_6$	[3]

Tableau 2.2 : Principales caractéristiques magnétiques des composés RMn_6Sn_6 [2, 3].

Composé	T_N (K)	T_C (K)	T_t (K)	Θ_p (K)	$\mu_{eff}\ Mn\ (\mu_B)$
$ScMn_6Sn_6$	384	-	-	439	3,48
YMn_6Sn_6	333	-	-	394	3,61
$PrMn_6Sn_6$	-	340	-	335	3,30
$NdMn_6Sn_6$	-	357	135 ; 60	363	3,62
$SmMn_6Sn_6$	-	405	16	408	3,39
$GdMn_6Sn_6$	-	435	-	139	3,80
$TbMn_6Sn_6$	-	423	330	125	3,58
$DyMn_6Sn_6$	-	393	33	138	3,79
$HoMn_6Sn_6$	-	376	200	157	3,64
$ErMn_6Sn_6$	352	-	75	241	3,52
$TmMn_6Sn_6$	347	-	58	304	3,48
$LuMn_6Sn_6$	353	-	-	406	3,47

Chapitre 2

Les stannures de manganèse

2.1 Données bibliographiques

2.1.1 Cristallochimie

Avant ce travail, 12 composés RMn_6Sn_6 à base de terres rares trivalentes (R= Pr, Nd, Sm, Gd-Tm et Lu) ou d'éléments apparentés (R= Sc, Y) avaient été stabilisés [1-3] (tableaux 2.1). Pour les plus petits éléments R (= Gd-Tm, Lu, Sc et Y), les composés sont isotypes de $HfFe_6Ge_6$ [1-2]. Le cas de $SmMn_6Sn_6$ est représentatif de l'influence de la méthode de préparation sur la cristallochimie de ces phases : ce composé a été signalé isotype de YCo_6Ge_6 pour des recuits à 700°C [1] et isotype de $HoFe_6Sn_6$ pour des recuits à 545°C [3], alors que des recuits menés à 450°C ont permis de mettre en évidence, pour la première fois, une mise en ordre partielle, type $HfFe_6Ge_6$, des atomes de Sm [2]. Les composés $PrMn_6Sn_6$ et $NdMn_6Sn_6$ sont isotypes de $HoFe_6Sn_6$. Il n'a pas été signalé de composés à base de La, Ce, Eu ou Yb.

Les coordonnées atomiques de $TbMn_6Sn_6$ et $ScMn_6Sn_6$, qui sont les deux extrémités de la série des isotypes de $HfFe_6Ge_6$, ont été déterminées par diffraction X sur monocristaux [2]. Il en ressort que z_{Mn} ($\approx$ 0,253) est quasiment invariant et que z_{Sn_1} décroît faiblement de Sc ($z_{Sn_1} \approx$ 0,168) à Tb ($z_{Sn_1} \approx$ 0,162). Cette étude permet également de confirmer la grande rigidité des prismes trigonaux, la substitution de Sc par Tb, dont les rayons diffèrent de plus de 8%, n'entraîne qu'un très faible accroissement ($\approx$ 0,5%) des distances Mn-Mn et Mn-Sn concernées.

2.1.2 Propriétés magnétiques

2.1.2.1 Propriétés magnétiques macroscopiques

Tous ces composés s'ordonnent magnétiquement au-dessus de la température ambiante (tableau 2.2) [2-6]. Au-dessus de 700 K, la variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique de tous les composés étudiés suit une loi de type Curie-Weiss. Dans tous les cas, le moment effectif du manganèse est voisin de 3,5 μ_B et les températures de Curie paramagnétiques Θ_p positives (de 125 K pour R= Tb à 439 K pour R= Sc) indiquent l'existence de fortes interactions ferromagnétiques [2-3]. Les courbes thermomagnétiques des composés à base d'éléments R diamagnétiques (R= Sc, Y

Figure 2.1 : Arrangements magnétiques du sous-réseau de Mn dans les composés RMn_6Sn_6 (R= Sc, Y et Lu).

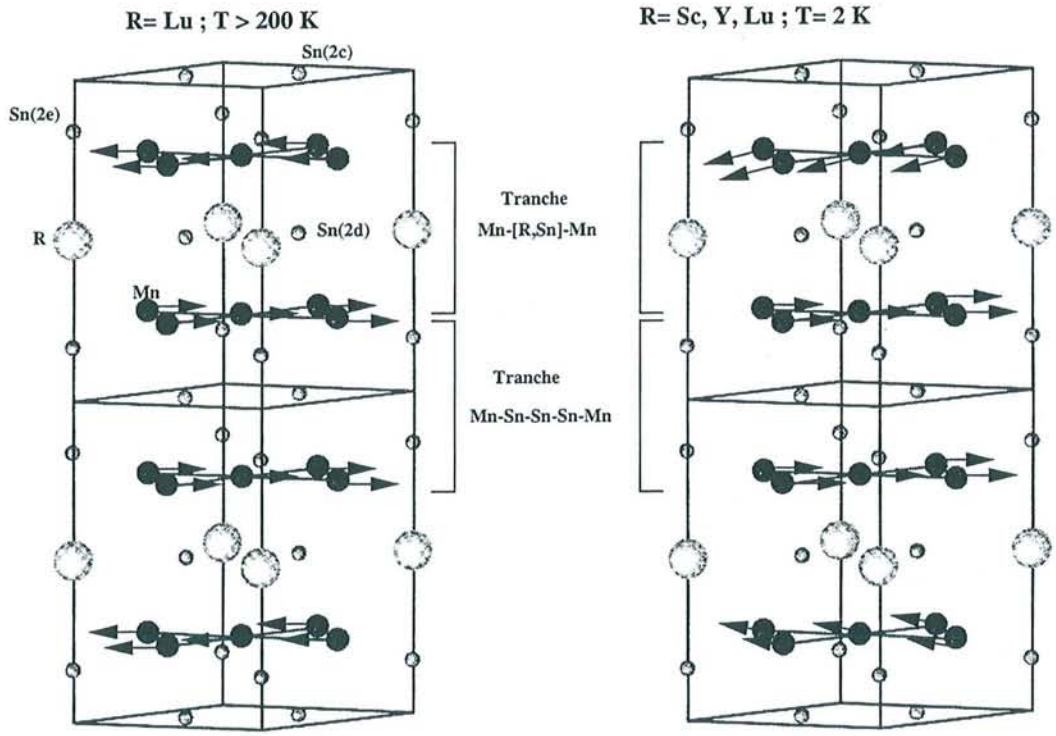
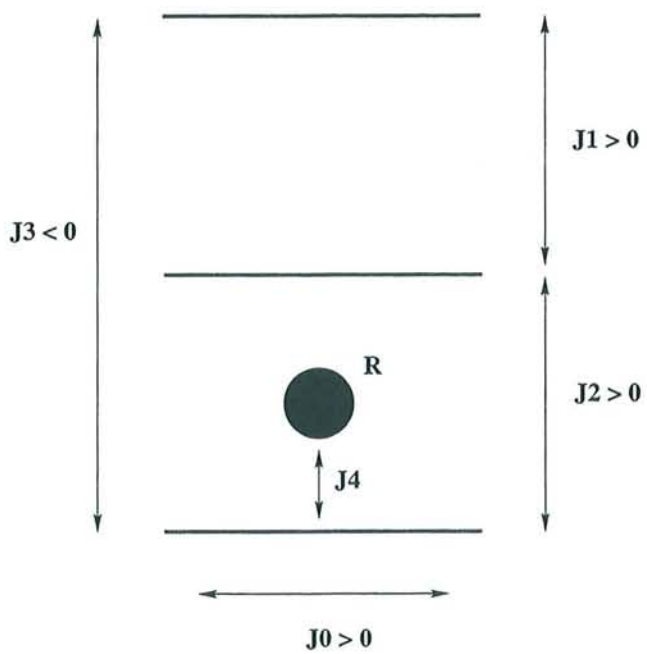


Figure 2.2 : Modèle schématique d'interactions.



et Lu) montrent l'existence de points de Néel vers 350 K [2, 4]. Celles relatives aux composés base Er et Tm sont également caractérisées par un point de Néel vers 350 K mais, en plus, elles présentent une seconde transition à plus basse température ($\approx$ 60 K) associée à la mise en ordre magnétique du sous-réseau R [2, 4]. Les courbes thermomagnétiques de tous les autres composés (R= Pr, Nd, Sm, Gd-Er) sont caractérisées par une transition de type ferromagnétique à haute température (de 340 K pour R= Pr à 435 K pour R= Gd) et par l'existence d'une seconde transition (sauf pour R= Gd) à plus basse température [2-4]. Des études [2, 4] effectuées sur monocristaux ont montré que ces secondes transitions sont associées à une réorientation de la direction des moments magnétiques.

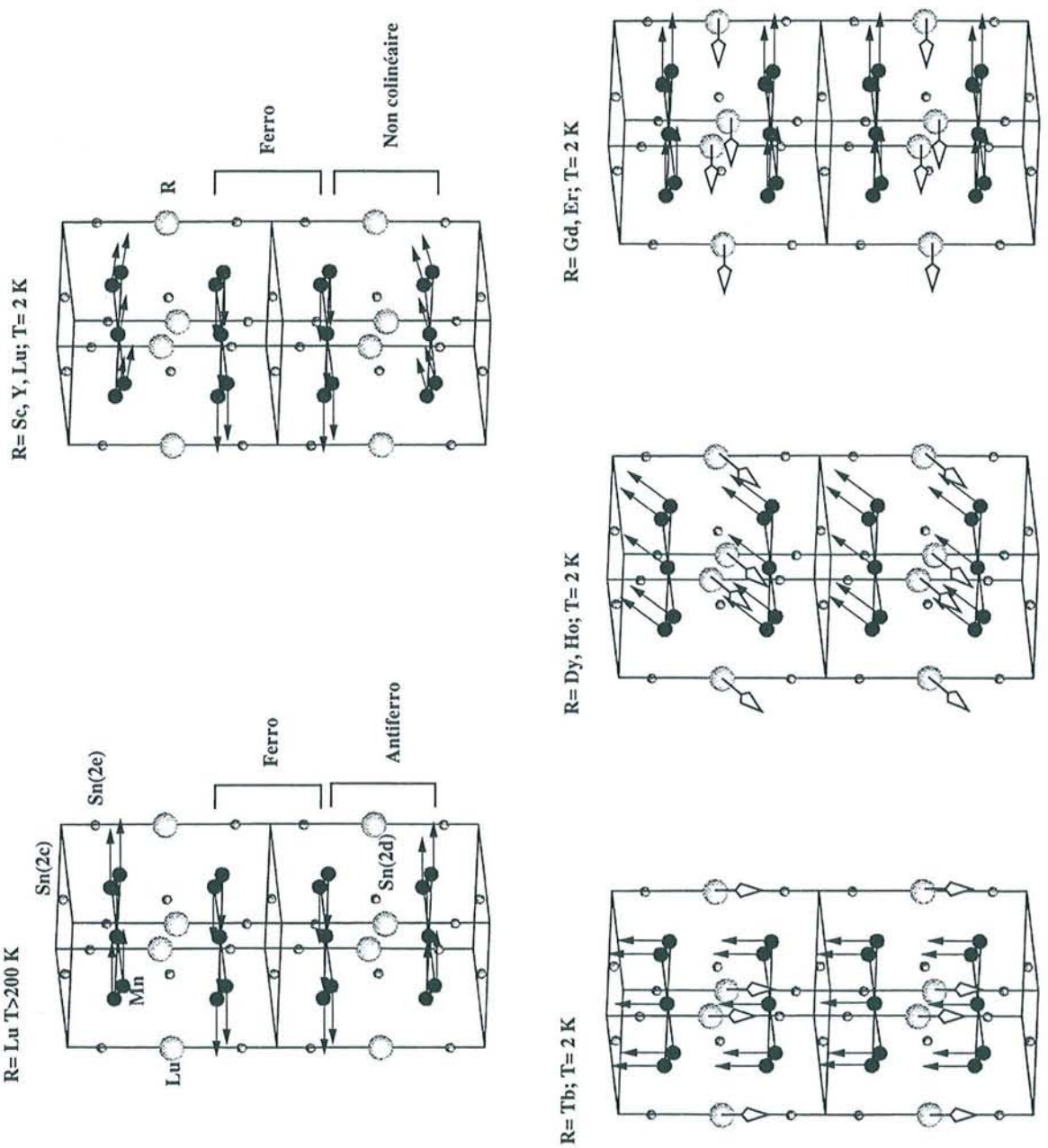
2.1.2.2 Structures magnétiques

En ce qui concerne les éléments R diamagnétiques (R= Sc, Y, Lu), deux types de structures magnétiques (figure 2.1) ont été déduites des expériences de diffraction neutronique [2] : l'une antiferromagnétique avec doublement de la maille (R= Lu au-dessus de 200 K), l'autre hélimagnétique caractérisée par un vecteur de propagation **k**= <0, 0, q_z> dont l'amplitude décroît avec la température (R= Sc, Y et Lu en dessous de 200 K). Elles sont construites à partir de plans (001) ferromagnétiques de Mn, la direction de facile aimantation étant dans le plan de base. Ces structures peuvent être décrites par l'empilement alterné, le long de l'axe *c*, de deux types de tranches au comportement magnétique bien distinct (fig. 2.1) :

- la tranche Mn-Sn(2e)-Sn(2c)-Sn(2d)-Mn au sein de laquelle le couplage Mn-Mn interplanaire est toujours ferromagnétique,
- la tranche Mn-[R,(Sn(2d)]-Mn pour laquelle le couplage Mn-Mn interplanaire est, soit antiferromagnétique (R= Lu au-dessus de 200 K), soit non colinéaire (R= Sc, Y et Lu en dessous de 220 K), l'angle entre la direction des moments entre plans de Mn adjacents diminuant avec la température.

Ces arrangements magnétiques ainsi que leur évolution thermique ont été expliqués à partir du modèle schématique d'interactions [2], présenté figure 2.2, qui tient compte de trois interactions interplanaires J_1, J_2, J_3 et d'une interaction intraplanaire J_0 ferromagnétique. Dans ce modèle, les interactions J_1 et J_2 entre plans premiers voisins sont ferromagnétiques, l'interaction J_3 entre plans seconds voisins est antiferromagnétique. Le couplage J_1 (> 0) est d'intensité plus importante que J_2 (> 0) et J_3 (< 0), les arrangements helicoïdaux résultant de la compétition entre ces deux dernières interactions antagonistes. La diminution de q_z avec la température peut être expliquée par la variation du rapport $J_2/|J_3|$, cette variation pouvant être corrélée à une contraction des distances interatomiques correspondantes. La différence de la force des interactions entre plans premiers voisins (J_1 supérieure à J_2) aurait pour origine les structures électroniques différentes des deux tranches concernées. Un couplage indirect, via les atomes d'étain, s'effectuerait suivant le chemin Mn-Sn(2d)-Mn pour J_2 et selon deux chemins possibles pour J_1, à savoir Mn-Sn(2c)-Mn et Mn-Sn(2e)-Sn(2e)-Mn. Le couplage J_3 entre plans seconds voisins serait de type RKKY, c'est à dire "médié" par les électrons de conduction, oscillant avec les distances interatomiques et fonction de la concentration en électrons de valence (k_F). La faiblesse du couplage Mn-Mn interplanaire à travers la tranche Mn-[R,Sn(2d)]-Mn, résultant de la compétition entre J_2 et J_3, d'intensité voisine et de signe opposé,

Figure 2.3 : Les différents arrangements magnétiques adoptés par les composés RMn_6Sn_6.



expliquerait que la saturation soit atteinte, en ce qui concerne YMn_6Sn_6, pour un champ appliqué de seulement 10 T [6].

Dans le cas des structures incommensurables, les diffractogrammes indiquent la coexistence de plusieurs (2 ou 3) vecteurs de propagations $\mathbf{k}_i$= <0, 0, q_{z_i}>. L'interprétation de ces diagrammes de diffraction en de "pures" structures hélimagnétiques (i.e. avec une rotation uniforme des tranches ferromagnétiques Mn-Sn(2e)-Sn(2c)-Sn(2d)-Mn) postule donc l'existence d'un mélange de plusieurs phases magnétiques caractérisées par des vecteurs de propagations différents. En revanche, la prise en compte des différents vecteurs de propagations au sein d'une même phase magnétique conduit à des structures hélimagnétiques pour lesquelles la rotation des moments d'une tranche à l'autre n'est plus uniforme. Une telle analyse a été effectuée pour YMn_6Sn_6 [2].

Dans le cas des composés à base d'éléments R magnétiques (R= Pr, Nd, Sm, Gd-Tm) [2], il convient de considérer l'interaction R-Mn (J_4) supplémentaire (figure 2.2). Lorsque celle-ci est suffisamment forte (R= Pr, Nd, Sm, Gd-Ho), les sous-réseaux de R et de Mn se mettent en ordre simultanément, ferromagnétiquement dans le cas des terres rares légères (R= Pr, Nd et Sm) et ferrimagnétiquement dans le cas des terres rares lourdes (Gd-Ho) (fig. 2.3), en accord avec le couplage généralement observé entre métaux 3d et lanthanides [18]. Lorsque J_4 n'est pas suffisamment intense (Tm et Er), il y a tout d'abord mise en ordre hélimagnétique du sous-réseau de Mn, comme dans le cas des éléments R diamagnétiques, la mise en ordre du sous-réseau R intervenant à plus basse température. Cette interaction J_4 supplémentaire explique les températures de mise en ordre plus élevées des composés à base d'éléments R magnétiques [2-4].

La plupart des composés ont été étudiés par diffraction des neutrons (R= Nd, Tb-Tm [2], même le composé au Gd [7]). Ces études ont mis en évidence des comportements variés (figure 2.3), provenant à la fois des interactions J_4 supplémentaires et de la forte anisotropie magnétocristalline des éléments R qui, dans le cas des éléments à coefficients de Stevens α_J négatifs, diffère de l'anisotropie planaire du sous-réseau de manganèse. Dans tous les cas, les plans (001) de Mn et de R sont ferromagnétiques et, à 2 K, la valeur du moment magnétique porté par le manganèse est voisine de $\mu_{Mn} \approx 2,3\ \mu_B$ alors que l'amplitude du moment de la terre rare est voisine de celle de l'ion libre $gJ\ \mu_B$ [2, 7].

Les mesures d'aimantation ainsi que les expériences de diffraction des neutrons ($\lambda = 0.499$ Å) ont montré que $GdMn_6Sn_6$ est un simple ferrimagnétique [2-7], la direction de facile aimantation se situant dans le plan de base [2, 7-8] en accord avec le caractère S de l'ion Gd. Par rapport aux composés à base d'éléments R diamagnétiques, l'interaction J_4 a pour effet de refermer l'angle entre la direction des moments de la tranche Mn-[R,Sn(2d)]-Mn, ce qui souligne la faiblesse du couplage Mn-Mn interplanaire à travers cette tranche.

Les composés à base de terres rares lourdes à coefficients de Stevens α_J négatifs (R= Tb, Dy et Ho), également caractérisés par un couplage ferrimagnétique entre les deux sous-réseaux ferromagnétiques de R et Mn, présentent une réorientation de la direction de facile aimantation, du plan de base vers l'axe c, au fur et à mesure que la température décroît. A 2 K, cette réorientation est complète pour $TbMn_6Sn_6$ alors que pour R= Dy et Ho la direction de facile aimantation fait un angle d'environ 45° avec l'axe c [2, 7]. Cette réorientation partielle a été justifiée par la faible amplitude de

A_2^0 ($\approx 173K.a_0^{-2}$), déduite d'expériences de spectrométrie Mössbauer au ^{155}Gd sur $GdMn_6Sn_6$ [7-8], qui doit impliquer la prise en compte des termes d'ordre supérieur. Il faut remarquer qu'un comportement opposé a été observé dans les composés RCo_5 : à basse température les composés à α_J négatifs présentent une direction de facile aimantation planaire. Macroscopiquement, l'anisotropie uniaxiale de $TbMn_6Sn_6$ à 4,2 K se traduit par un fort champ coercitif ($\approx$ 1.6 T) [2, 4, 7]. La coercitivité de $TbMn_6Sn_6$ a motivé une série d'études où le manganèse a été partiellement substitué par divers métaux T'= Ti, V, Co et Al [9-12]. Ces substitutions entraînent une détérioration des propriétés pour aimants permanents.

Le composé ferromagnétique $NdMn_6Sn_6$ présente les mêmes caractéristiques [2]. A haute température, les moments sont dans le plan de base de la sous-maille hexagonale (ce composé est isotype de $HoFe_6Sn_6$), entre 135 K et 40 K ils se trouvent le long de l'axe c et, plus curieusement, reviennent dans le plan de base en dessous de 40 K. Aucune étude par diffraction des neutrons n'a été entreprise sur $PrMn_6Sn_6$ (et bien évidemment sur $SmMn_6Sn_6$), en conséquence, seules les mesures d'aimantation peuvent fournir des indications quant à leurs arrangements magnétiques. L'aimantation à saturation de $SmMn_6Sn_6$, mesurée à 4.2 K sous un champ appliqué de 2,0 T, est de 10,6 $\mu_B/u.f.$, en bon accord avec un couplage ferromagnétique entre le sous-réseau de Mn ($\approx 2\,\mu_B/atome$) et le sous-réseau de Sm portant $gJ\ \mu_B/atome = 0,71\ \mu_B/atome$. Le composé $PrMn_6Sn_6$ n'a été signalé qu'à une seule occasion par Weitzer et al. [3], son aimantation à saturation ayant été mesurée à 12,0 $\mu_B/u.f.$. Il faut signaler que ces mêmes auteurs ont publié [3], en ce qui concerne $NdMn_6Sn_6$ et $SmMn_6Sn_6$, des valeurs d'aimantation à saturation bien inférieures aux valeurs obtenues au laboratoire [2] (tableau 2.2) bien qu'ils aient utilisé des champs appliqués plus importants (3 T). Ces différences impliquent probablement l'existence de structures magnétiques plus complexes que les arrangements décrits précédemment. Ces différences pourraient être corrélées à la méthode de synthèse par fusion puis recuit utilisée par Weitzer et al. [3].

Comme indiqué plus haut, dans le cas de $ErMn_6Sn_6$ et $TmMn_6Sn_6$, le sous-réseau de Mn s'ordonne seul à haute température, le sous-réseau R s'ordonnant à plus basse température. En dessous de 60 K, $ErMn_6Sn_6$ est un simple ferrimagnétique, la direction de facile aimantation se trouvant dans le plan de base [2, 7]. Au-dessus de 60 K pour $ErMn_6Sn_6$, et entre 300 K et 2 K pour $TmMn_6Sn_6$, les diffractogrammes neutroniques sont similaires à ceux des composés RMn_6Sn_6 à base d'éléments R diamagnétiques (R= Sc, Y et Lu), impliquant de semblables arrangements hélimagnétiques, bien qu'aucune interprétation définitive n'ait été effectuée [2, 7].

2.1.2.3 Spectrométrie Mössbauer ^{119}Sn

Les composés RMn_6Sn_6 ont également été étudiés par spectrométrie Mössbauer ^{119}Sn [3, 13-15]. A 4,2 K, ces composés sont caractérisés par la présence de forts champs hyperfins aux noyaux d'étain, compris entre 15 T et 34 T. Ces forts champs hyperfins proviennent de contributions transférées par les atomes Mn et R, lorsque ce dernier est ordonné magnétiquement. Venturini et al. [15] ont mis à profit la réorientation de spins existant dans les composés à base de terres rares lourdes (R= Tb, Dy et Ho) pour mettre en évidence l'existence d'une contribution anisotrope au champ transféré, analogue à celle observée dans $MnSn_2$ [16] et $FeSn_2$ [17]. De leur analyse il ressort que les contribu-

Figure 2.4 : Diagramme de diffraction X du composé $YbMn_6Sn_6$ ($\lambda_{CuK_{\alpha 1}} = 1,54051$ Å).

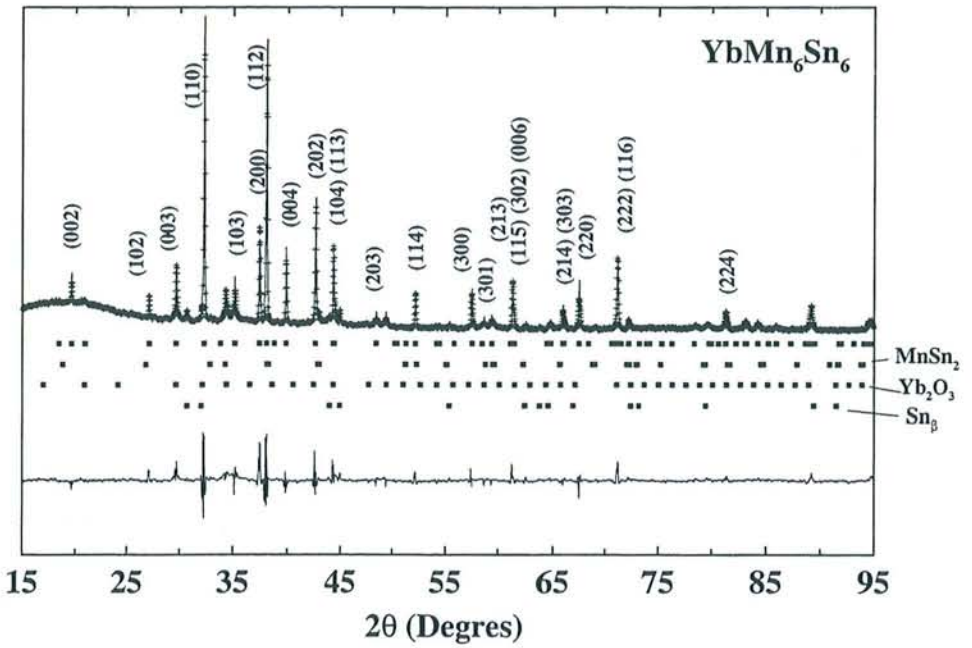
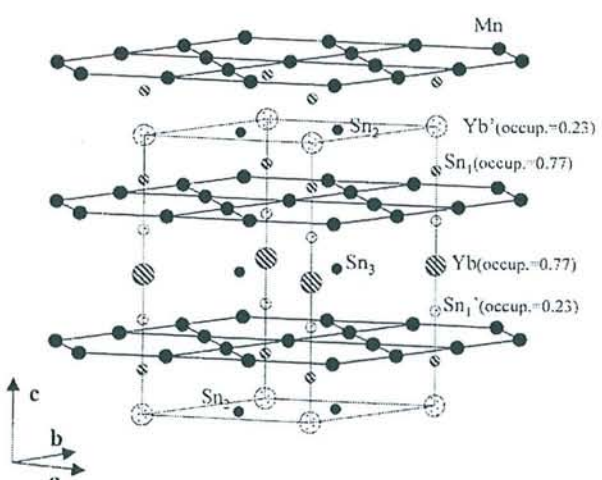


Tableau 2.3 : Résultats des affinements du diffractogramme X de $YbMn_6Sn_6$. a= 5,549(1)Å, c= 9,044(3)Å, R_n= 11,6%, R_{wp}= 34,4%, R_e= 19,2%.

Atome	Position	x	y	z	Taux occup.	B_{iso} (Å^2)
Mn	(6i)	1/2	0	0,251(1)	1	1,2(2)
Sn_1	(2e)	0	0	0,160(1)	0,77(1)	1,3(2)
Sn'_1	(2e)	0	0	0,340(1)	0,23(1)	1,3(2)
Sn_2	(2c)	1/3	2/3	0	1	1,7(2)
Sn_3	(2d)	1/3	2/3	1/2	1	1,7(2)
Yb	(1b)	0	0	1/2	0,77(1)	1,9(4)
Yb'	(1a)	0	0	0	0,23(1)	1,9(4)

Figure 2.5 : Structure cristalline de $YbMn_6Sn_6$.



tions anisotropes, de même signe que la contribution isotrope, diffèrent pour les trois sites [Sn(2c), Sn(2d) et Sn(2e)] de la structure et sont plus faibles que celles observées dans $MnSn_2$ et $FeSn_2$. La contribution anisotrope du site Sn(2e) est sensiblement plus importante que celles des sites Sn(2d) et Sn(2c), bien que les distances Mn-Sn(2e) soient les plus grandes.

2.2 Synthèse, structures cristallines, propriétés et structures magnétiques des nouveaux composés RMn_6Sn_6

Dans un premier temps, nous avons tenté d'étendre la famille des composés RMn_6Sn_6 pour lesquels R est un élément des terres rares. Nos investigations nous ont permis de stabiliser un nouveau composé à base d'ytterbium. En dépit de nombreuses tentatives, il ne nous a pas été possible de stabiliser de composés à base de cérium ou de lanthane alors que nous n'avons pas essayé de préparer le composé à l'europium.

2.2.1 Le composé $YbMn_6Sn_6$

2.2.1.1 Synthèse et structure cristalline

Ce composé a été préparé en utilisant la composition de départ $Yb_{1.2}Mn_6Sn_6$. Le traitement thermique a été effectué à 500°C. Malgré de nombreux essais, la présence de faibles quantités d'impuretés parfaitement identifiées (Sn_β, Yb_2O_3 et $MnSn_2$) n'a pu être évitée au sein des échantillons les plus purs.

Les paramètres de maille de ce nouveau composé, dont les raies de diffraction s'indexent dans une maille type $HfFe_6Ge_6$, sont : a= 5.549(1) Å ; c= 9.044(3) Å et V= 241,1 Å^3. De tels paramètres le situent au niveau des composés à base d'éléments des terres rares légères. En outre, l'intensité des raies *(hkl, l impair)* est inférieure à celle attendue pour une maille de type $HfFe_6Ge_6$, suggérant une isotypie avec $SmMn_6Sn_6$. Ces observations indiquent un état de valence "anormal" de l'ytterbium qui doit être proche de la divalence.

Afin de déterminer avec plus de précision la répartition de l'ytterbium au sein des tranches Mn-Sn-Mn, des affinements ont été menés sur les données collectées (figure 2.4) au moyen d'un diffractomètre pour poudre (Siemens D500, $CuK_{\alpha 1}$). Les impuretés ont été prises en compte lors de la procédure d'affinement. Les paramètres affinés ainsi que les facteurs résiduels sont rassemblés dans le tableau 2.3. D'après nos affinements, 23 % des atomes d'ytterbium occupent des positions décalées de $c/2$ par rapport à la structure "idéale" type $HfFe_6Ge_6$. La valeur élevée de R_{wp} s'explique à la fois par la faible statistique et par le caractère multiphasé de notre échantillon. Néanmoins, les affinements menés en considérant une répartition des atomes Yb (fig. 2.5) semblable à celle rencontrée dans la phase basse température de $SmMn_6Sn_6$ conduisent à de bien meilleurs facteurs de confiance que ceux obtenus en considérant une maille isotype de $HfFe_6Ge_6$ (R_{wp}= 59,1 % et $R_{nucl.}$= 34,6 %).

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique
54600 VILLERS-LES-NANCY

Figure 2.6 : Courbes magnétiques isochamp ($H_{appl} = 0,1\,T$) et isotherme ($T = 4,2\,K$) de $YbMn_6Sn_6$.

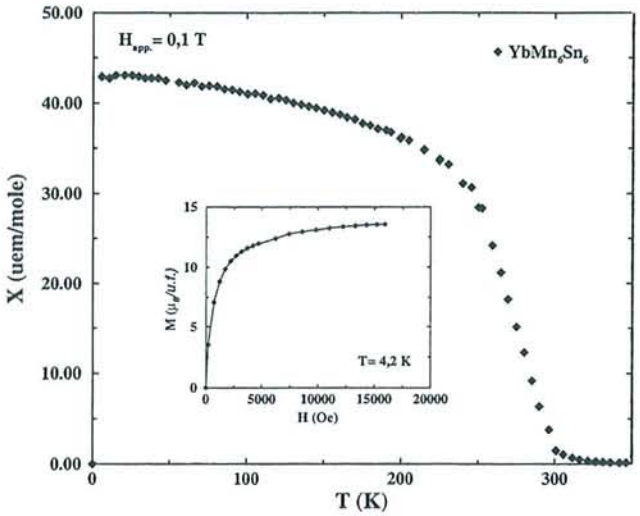


Figure 2.7 : Diagrammes de diffraction neutronique de $YbMn_6Sn_6$ à 300 K et 2 K ($\lambda = 2,52$ Å).

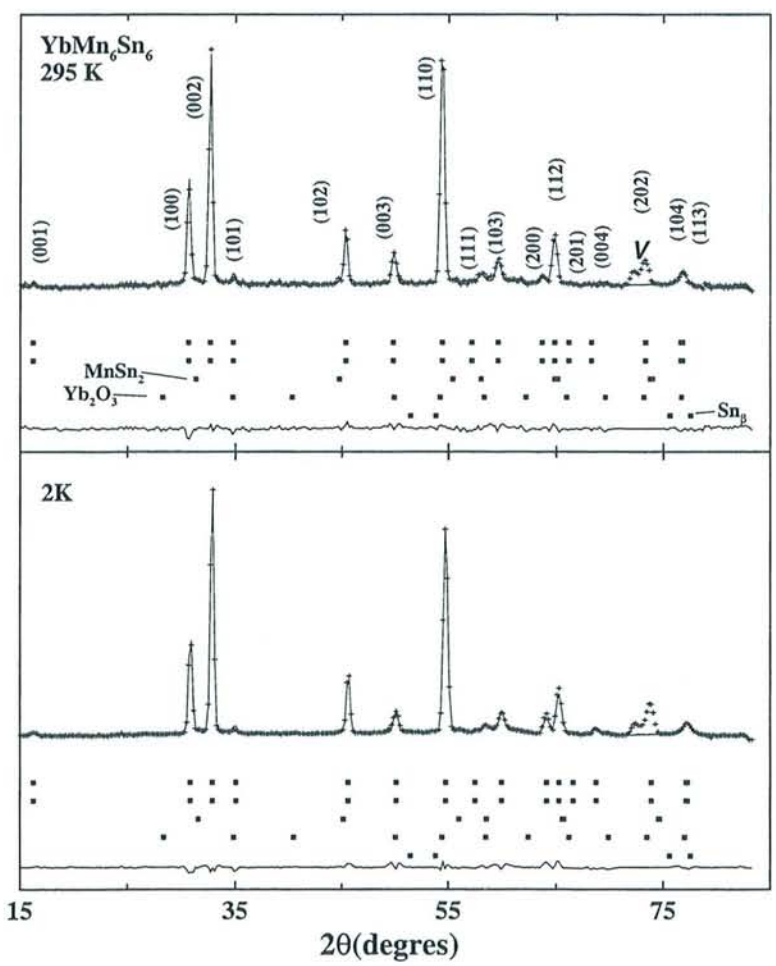


Tableau 2.4 : Résultats des affinements des diffractogrammes neutroniques de $YbMn_6Sn_6$ à 295K et 2K.

T (K)	a (Å)	c (Å)	z_{Mn}	z_{Sn_1}	z_{Sn_1}'	μ_{Mn} (μ_B)	R_n; R_m; R_{wp}; R_e (%)
295	5,534(1)	9,010(3)	0,253(3)	0,170(2)	0,330(2)	0,90(16)	6,15; 4,05; 11,2; 6,45
2	5,502(1)	8,958(2)	0,252(2)	0,170(2)	0,330(2)	2,35(6)	5,61; 8,50; 9,02; 1,92

2.2.1.2 Propriétés magnétiques

La variation thermique de la susceptibilité du composé $YbMn_6Sn_6$ (figure 2.6) est caractéristique d'un comportement ferromagnétique. La température de Curie, prise au point d'inflexion, est de 285(5) K. La courbe d'aimantation isotherme obtenue à 4.2 K montre que la saturation est pratiquement atteinte pour un champ appliqué de 1.5 T et l'aimantation à saturation vaut $M_{max.}$= 13,5 $\pm$ 0,5 $\mu_B/u.f.$ (fig. 2.6).

Dans le domaine paramagnétique, la dépendance en température de l'inverse de la susceptibilité suit une loi de type Curie-Weiss. Compte tenu de la faible concentration de l'ion Yb dans le sous-réseau magnétique de manganèse, il est évident que l'étude du domaine paramagnétique ne permet pas de conclure quant à l'état de valence de l'ytterbium dans ce composé. Ainsi, on trouve une température de Curie paramagnétique Θ_p= 310(10) K et un moment effectif du manganèse $\mu_{eff_{Mn}}$= 3,66 (5) μ_B en considérant l'ion ytterbium comme non magnétique alors qu'on obtient $\mu_{eff_{Mn}}$= 3,16 (5) μ_B en utilisant la valeur théorique de l'ion libre Yb^{3+} $\mu_{eff_{Yb^{3+}}}$= 4,54 μ_B.

Les diagrammes de diffraction des neutrons obtenus à 300 K et 2 K (D1B λ= 2,52 Å) sont présentés sur la figure 2.7. Ils sont caractéristiques d'un simple arrangement ferromagnétique des moments du manganèse, avec la direction de facile aimantation dans le plan de base en accord avec l'importante augmentation de l'intensité des raies *(00l, l pair)*. Les paramètres affinés et les facteurs résiduels, obtenus en utilisant les taux d'occupation issus des expériences de diffraction X, sont présentés dans le tableau 2.4. A 2 K, le moment magnétique porté par Mn vaut μ_{Mn}= 2.35(6) μ_B en parfait accord avec les mesures d'aimantation isotherme. Aucune mise en ordre magnétique du sous-réseau d'ytterbium n'a pu être détectée. La variation thermique des paramètres de maille ne présente pas d'anomalie.

2.2.1.3 Bilan

Le composé $YbMn_6Sn_6$ est le premier représentant de la famille RMn_6Sn_6 impliquant un sous-réseau R non magnétique et donnant lieu à une mise en ordre ferromagnétique du sous-réseau de manganèse. L'ion Yb doit être dans un état divalent (ou pratiquement) au sein de ce composé, comme le suggèrent ses paramètres de maille, son type structural typique des éléments R les plus gros et l'absence de mise en ordre magnétique du sous-réseau d'ytterbium. Cette divalence du métal R est peut-être responsable du ferromagnétisme du sous-réseau de Mn mais, à ce stade de l'étude, on ne peut pas clairement trancher quant à l'origine de ce comportement ferromagnétique. En effet, les dimensions de la maille de $YbMn_6Sn_6$ le situent au niveau des composés de terres rares légères (R= Pr, Nd et Sm) qui s'ordonnent également ferromagnétiquement. Bien qu'il soit fort probable que le ferromagnétisme de ces trois composés soit dû à l'interaction (J_4) R-Mn positive, un comportement ferromagnétique du sous-réseau de Mn pourrait exister dès lors que la distance Mn-Mn interplanaire excède une certaine valeur critique. Enfin, en accord avec le modèle d'interactions exposé dans la section précédente, la distribution des atomes Yb (et par conséquent des atomes Sn(2e)) dans l'ensemble des tranches Mn-Sn-Mn (fig. 2.5) pourrait également être à l'origine de ce comportement ferromagnétique.

L'ytterbium, lorsqu'il est divalent, est réputé pour se comporter, au sein des matériaux intermé-

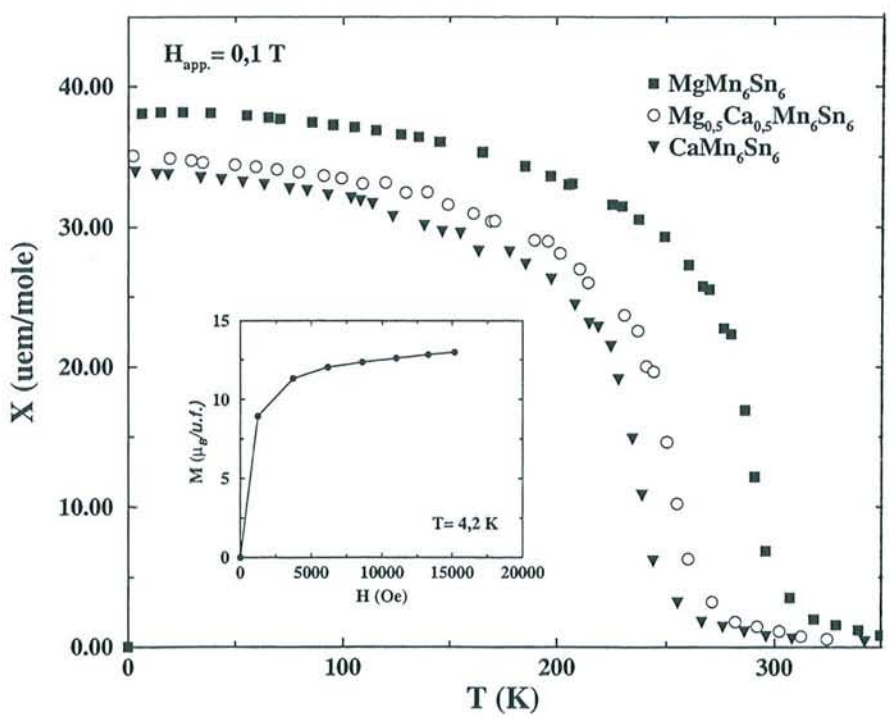
Tableau 2.5 : Caractéristiques cristallographiques et magnétiques des composés $Mg_{1-x}Ca_xMn_6Sn_6$ ($0 \leq x \leq 1$) (x : composition initiale ; x' : composition réelle)

x	x'	a (Å)	c (Å)	V (Å^3)	type structural	$T_C \pm 5\,(K)$	$M_{max.} \pm 0,8\,(\mu_B.mole^{-1})$
0,0	0,00	5,517 (1)	9,032 (3)	238,1	$HfFe_6Ge_6$	290	12,8
0,1	~0,15	5,530 (1)	9,047 (3)	239,6	"	277	11,7
0,2	~0,30	5,536 (1)	9,053 (2)	240,3	"	272	12,7
0,3	~0,45	5,553 (1)	9,056 (2)	241,8	"	258	11,9
0,4	~0,60	5,557 (1)	9,060 (2)	242,3	"	257	12,6
0,5	~0,70	5,563 (1)	9,056 (2)	242,8	"	254	11,5
0,6	~0,80	5,568 (1)	9,056 (3)	243,2	"	253	12,5
0,7	~0,85	5,570 (1)	9,062 (2)	243,5	"	257	12,3
0,8	~0,90	5,570 (1)	9,061 (2)	243,5	$SmMn_6Sn_6$	262	11,9
0,9	~0,95	5,575 (2)	9,060 (3)	243,9	$SmMn_6Sn_6$	255	11,5
1,0	1,00	5,577 (1)	9,061 (2)	244,1	YCo_6Ge_6	239	11,5

Tableau 2.6 : Volume de la maille des différents composés RMn_6Sn_6 impliquant un élément R non magnétique et rayons (métalliques et ioniques) des éléments R correspondants.

R	a (Å)	c (Å)	$V_{RMn_6Sn_6}$ (Å^3)	$r_{ionique}$ (Å)	$r_{métallique}$ (Å)
Mg	5,517 (1)	9,032 (3)	238,1	0,720	1,602
Sc	5,489 (4)	8,989 (9)	234,5	0,745	1,641
Lu	5,507 (2)	8,994 (5)	236,3	0,861	1,734
Y	5,535 (3)	9,030 (5)	239,6	0,900	1,801
Ca	5,577 (1)	9,061 (2)	244,1	1,000	1,974

Figure 2.8 : Courbes magnétiques isochamps ($H_{appl} = 0,1\,T$) des composés $Mg_{1-x}Ca_xMn_6Sn_6$ (x=0 ; x=0,5 ; x=1). Courbe isotherme de $MgMn_6Sn_6$.



talliques, de manière équivalente à un alcalino-terreux (Mg, Ca) [19-20]. Les éléments Mg et Ca ayant des rayons nettement différents mais *a priori* adaptés pour s'insérer dans le sous-réseau hypothétique MnSn de type B35, l'étude d'une solution solide du type $Mg_{1-x}Ca_xMn_6Sn_6$, qui tout en conservant la divalence de l'élément R permettra de couvrir une large gamme de rayons apparents, devrait permettre de trancher quant à l'origine de ce comportement ferromagnétique.

2.2.2 La solution solide $Mg_{1-x}Ca_xMn_6Sn_6$ ($0 \leq x \leq 1$)

2.2.2.1 Synthèse et cristallochimie

Onze nouveaux composés ternaires (x= 0 et 1) ou pseudo-ternaires (0 < x <1) ont été préparés. Les produits les plus purs ont été obtenus par réaction à l'état solide à 500°C en utilisant la composition de départ $(Mg_{1-x}Ca_x)_{1.5}Mn_6Sn_6$.

Le tableau 2.5 regroupe les caractéristiques cristallographiques de ces composés. La variation non linéaire du volume de la maille en fonction de x provient d'une perte plus importante en Mg qu'en Ca lors des recuits. Par conséquent, et comme l'ont confirmé les analyses à la microsonde, la concentration réelle en Ca dans les composés pseudo-ternaires est supérieure à la concentration attendue. Par ailleurs, l'évolution structurale observée le long de la série souligne à nouveau l'importance des considérations stériques quant à la répartition des atomes R au sein des tranches Mn-Sn-Mn. En effet, pour x $\leq$ 0,7 les composés sont isotypes de $HfFe_6Ge_6$. Pour x= 0,8 et 0,9, les raies *(hkl, l impair),* bien que toujours présentes, ont des intensités nettement inférieures à celles attendues pour une mise en ordre de type $HfFe_6Ge_6$ indiquant une distribution des atomes R de type $SmMn_6Sn_6$, semblable à celle rencontrée précédemment pour le composé à l'ytterbium. L'absence des raies *(hkl, l impair)* sur le diffractogramme de $CaMn_6Sn_6$ signifie que ce composé est isotype de YCo_6Ge_6.

Enfin, il convient de souligner les dimensions "anormales" de la maille de $MgMn_6Sn_6$ et en particulier du paramètre *c*. En effet, le magnésium et le scandium sont répertoriés comme ayant des rayons (ioniques ou métalliques) sensiblement identiques et inférieurs à celui du lutécium (tableau 2.6). Or, on constate que le volume de la maille de $MgMn_6Sn_6$ (238,1 Å^3) est nettement supérieur à celui de $ScMn_6Sn_6$ (234,5 Å^3) et même à celui de $LuMn_6Sn_6$ (236,3 Å^3). En fait, les dimensions de la maille du composé au magnésium se rapprochent de celles de YMn_6Sn_6 (239,6 Å^3). Ces observations suggèrent que les éléments R divalents induisent des liaisons R-Sn et/ou R-Mn sensiblement plus lâches que les éléments R trivalents.

2.2.2.2 Propriétés magnétiques

Mesures magnétiques macroscopiques

Tous les représentants de la solution solide sont ferromagnétiques (fig. 2.8). Leurs températures de mise en ordre magnétique sont répertoriées dans le tableau 2.5. Comme pour les éléments R trivalents (Sc, Y et Lu), elles décroissent avec l'augmentation du volume de la maille (i.e. de la teneur en Ca) de T_C= 290(5) K pour $MgMn_6Sn_6$ jusqu'à T_C= 239(5) K pour $CaMn_6Sn_6$. Les aimantations à saturation mesurées à 4,2 K sous 1,6 T sont toutes voisines de 12 $\mu_B/u.f.$. Le cycle d'hystérésis

Figure 2.9 : Diagrammes de diffraction neutronique de $MgMn_6Sn_6$ à 285 K et 2 K ($\lambda = 2,52$ Å).

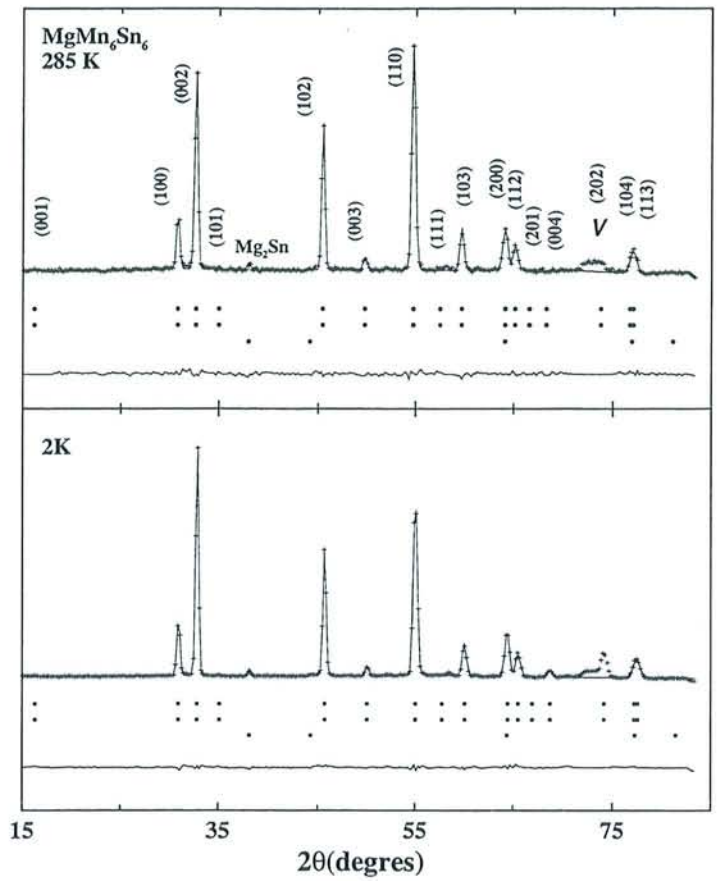


Tableau 2.7 : Résultats des affinements des diffractogrammes neutroniques de $MgMn_6Sn_6$ à 285 K et 2 K.

T (K)	a (Å)	c (Å)	z_{Mn}	z_{Sn}	μ_{Mn} (μ_B)	R_n; R_m; R_{wp}; R_e (%)
285	5,501(1)	9,007(3)	0,253(2)	0,179(2)	0,71(17)	3,63; 12,4; 9,64; 5,95
2	5,476(1)	8,955(2)	0,252(1)	0,179(1)	2,32(4)	1,94; 2,88; 6,32; 2,34

Figure 2.10 : Variation thermique de la susceptibilité magnétique de $ZrMn_6Sn_6$ et $HfMn_6Sn_6$ entre 300 K et 800 K ($H_{appl} = 0,5\,T$).

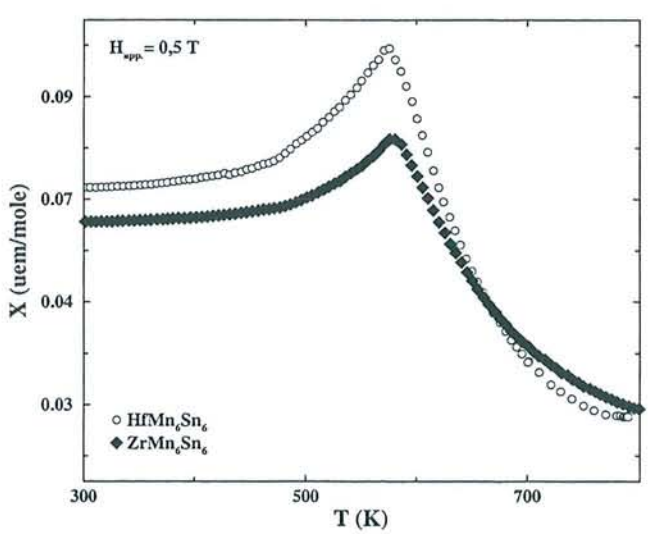


Tableau 2.8 : Caractéristiques cristallographiques et magnétiques de $ZrMn_6Sn_6$ et $HfMn_6Sn_6$.

Composé	a (Å)	c (Å)	V (Å^3)	Θ_p ±5 (K)	$\mu_{eff}.Mn \pm 0,1$ (μ_B)	T_N ±5 (K)
$ZrMn_6Sn_6$	5,452 (1)	8,978 (1)	231,1	497	3,15	580
$HfMn_6Sn_6$	5,442 (1)	8,968 (2)	230,0	502	3,01	575

de $MgMn_6Sn_6$, enregistré à 4,2 K, n'indique pas de propriétés coercitives notables. Dans le domaine paramagnétique, l'inverse de la susceptibilité magnétique de ce composé suit une loi de type Curie-Weiss et on trouve Θ_p =370(10) K et $\mu_{eff.Mn}$= 3,27 μ_B.

Diffraction des neutrons

Seul $MgMn_6Sn_6$ a été étudié par diffraction des neutrons. Les diffractogrammes obtenus à 285 K et 2 K sont représentés sur la figure 2.9. Ils sont caractéristiques d'un arrangement ferromagnétique simple : hormis la raie située à $2\theta \approx 38°$ clairement attribuée à l'impureté Mg_2Sn, seules les raies de diffraction correspondant à une maille type $HfFe_6Ge_6$ sont observées. De plus, le fort accroissement de l'intensité des raies *(00l l pair)* à basse température indique sans ambiguïté que la direction facile se trouve dans le plan de base. L'arrangement magnétique du sous-réseau de Mn est donc identique à celui observé dans $YbMn_6Sn_6$: plans faciles (001) couplés ferromagnétiquement le long de l'axe *c*. A 2 K, la valeur du moment du manganèse vaut 2,32(4) μ_B (tableau 2.7) en bon accord avec les mesures d'aimantation.

2.2.2.3 Bilan

L'étude des composés $Mg_{1-x}Ca_xMn_6Sn_6$ ($0 \leq x \leq 0{,}7$), en couvrant une large gamme de distances Mn-Mn interplanaires et en mettant à jour les premiers représentants ferromagnétiques isotypes de $HfFe_6Ge_6$, permet de relier l'apparition du ferromagnétisme du sous-réseau de Mn des composés RMn_6Sn_6 à la divalence de l'élément R. Compte tenu de la corrélation entre la valence de R (autrement dit de la concentration en électrons de valence) et le comportement magnétique du sous-réseau de Mn, il apparaît intéressant de tenter d'étendre la famille RMn_6Sn_6 en direction de métaux R non trivalents possédant des rayons atomiques adaptés. Nos investigations nous ont permis de synthétiser deux nouveaux composés à base de zirconium et d'hafnium, métaux tétravalents.

2.2.3 $ZrMn_6Sn_6$ et $HfMn_6Sn_6$

2.2.3.1 Synthèse et cristallochimie

Les deux composés ont été synthétisés pour des recuits assez longs (3 semaines) entrepris à 650°C. En dépit de nombreuses tentatives, la présence en très faible quantité de l'impureté ferromagnétique Mn_3Sn_2 ($T_C \approx$ 270 K) n'a pu être évitée. $ZrMn_6Sn_6$ et $HfMn_6Sn_6$ sont tous deux isotypes de $HfFe_6Ge_6$ avec des paramètres de mailles (tableau 2.8) légèrement inférieurs à ceux de $ScMn_6Sn_6$ en accord avec les rayons atomiques des éléments R= Sc, Zr et Hf.

2.2.3.2 Propriétés magnétiques

Ces deux composés sont caractérisés par une mise en ordre antiferromagnétique (figure 2.10), les températures de Néel sont de respectivement 580(5) K et 575(5) K pour $ZrMn_6Sn_6$ et $HfMn_6Sn_6$. La présence, même en très faible quantité, du binaire ferromagnétique Mn_3Sn_2 ne permet pas d'exploiter les mesures en dessous de 300 K. Les paramètres relatifs au domaine paramagnétique sont rassemblés dans le tableau 2.8 ; on note la valeur élevée des températures de Curie paramagnétiques.

Figure 2.11: Diagrammes de diffraction neutronique de $ZrMn_6Sn_6$ et $HfMn_6Sn_6$ à 300 K et 2 K ($\lambda = 2,52$ Å).

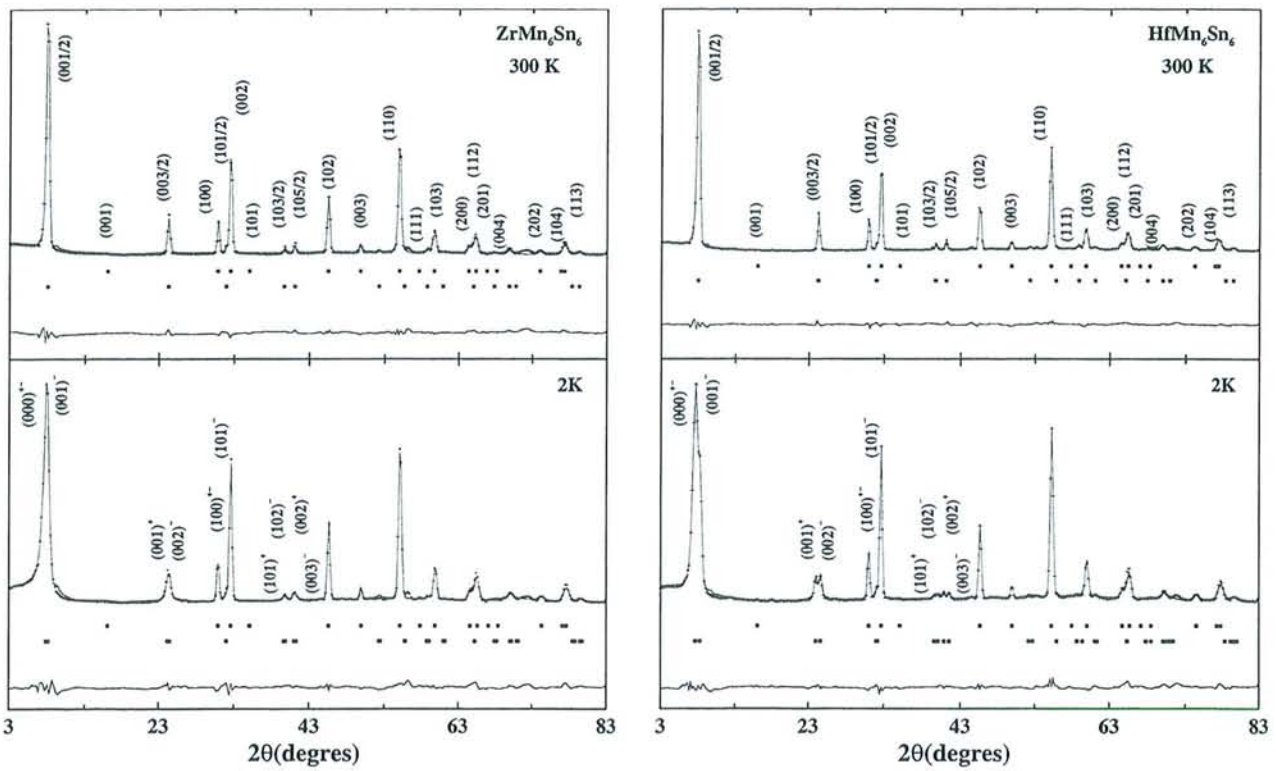
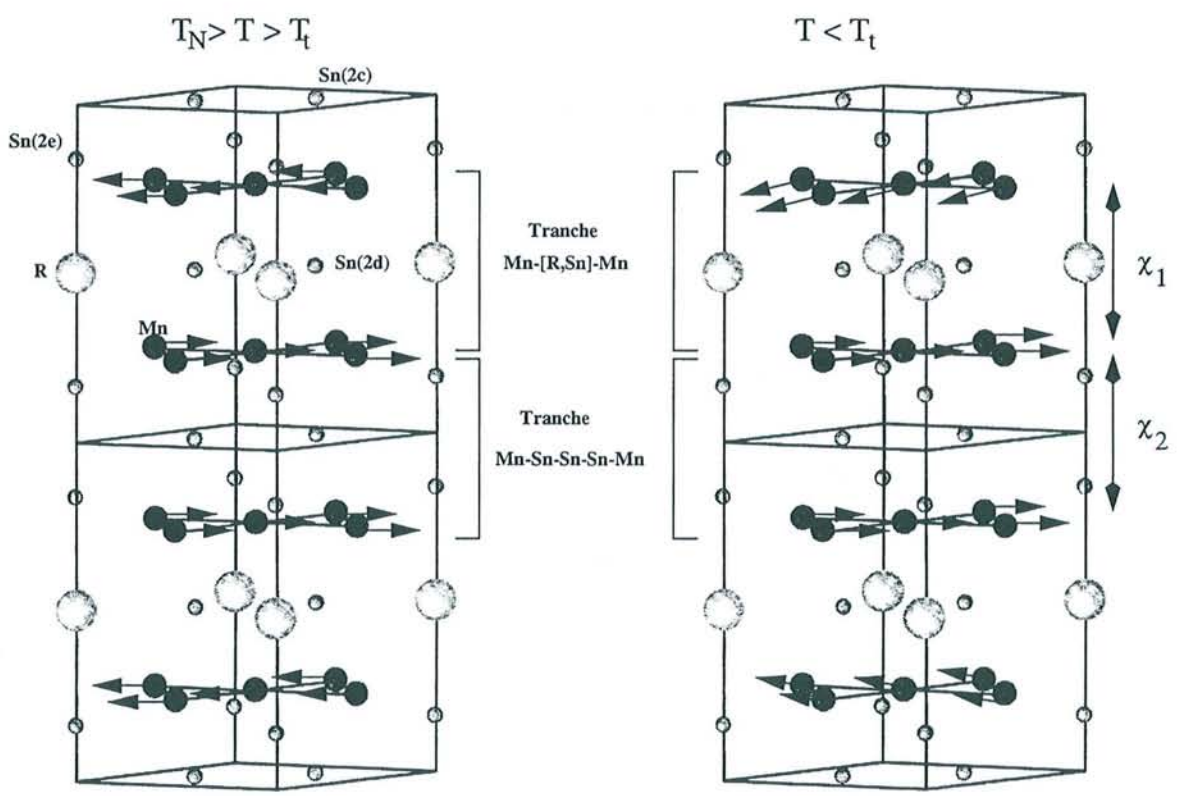


Figure 2.12 : Structures magnétiques de $ZrMn_6Sn_6$ et $HfMn_6Sn_6$.



A 300 K, aucune transition de type métamagnétique n'est détectée pour un champ appliqué de 1.6 T.

2.2.3.3 Structures magnétiques

Ces deux composés ont été étudiés par diffraction des neutrons entre 300 K et 2 K. Les diffractogrammes sont présentés sur la figure 2.11. Dans les deux cas, les diagrammes obtenus à 300 K montrent la présence de raies additionnelles caractéristiques d'une mise en ordre antiferromagnétique, en accord avec les mesures magnétiques macroscopiques. Les angles de Bragg de ces raies de surstructures peuvent tous être indexés sur la base d'un maille magnétique multiple de la maille chimique par doublement du paramètre c (i.e. un vecteur de propagation **k**= <0, 0, 1/2>). L'existence des raies *(00l)* indique clairement que les moments s'écartent de l'axe c. Les meilleurs affinements sont obtenus en considérant un arrangement magnétique identique à celui rencontré dans la phase magnétique haute température de $LuMn_6Sn_6$: des plans (001) ferromagnétiques faciles de Mn couplés ferromagnétiquement à travers la tranche Mn-Sn(2e)-Sn(2c)-Sn(2e)-Mn et antiferromagnétiquement à travers la tranche Mn-[R,Sn(2d)]-Mn (fig. 2.12).

En dessous de T_t= 65(10) K pour $HfMn_6Sn_6$ et de T_t= 60(10) K pour $ZrMn_6Sn_6$, les raies de surstructures s'élargissent sensiblement et de manière continue au fur et à mesure que la température décroît, signe qu'une transition de l'état commensurable vers un état incommensurable s'est produite. En dessous de T_t, la dépendance thermique du vecteur de propagation **k**= <0, 0, q_z> est faible. Ainsi, à 2 K, on trouve q_z= 0,481(1) *u.r.r.* pour $HfMn_6Sn_6$ et q_z= 0,491(1) *u.r.r.* pour $ZrMn_6Sn_6$. Ces arrangements magnétiques (fig. 2.12) sont semblables à ceux rencontrés dans $ScMn_6Sn_6$, YMn_6Sn_6 et en dessous de 200 K dans $LuMn_6Sn_6$. Dans ces conditions, les paramètres ajustables sont : la valeur du moment du manganèse et le déphasage φ entre les plans (001) de Mn situés en z$\approx$ 1/4 et z$\approx$ 3/4. Alors, en choisissant l'origine des angles en z= 0 et l'origine des phases en z$\approx$ 1/4 (i.e. au niveau du premier plan (001) de Mn de la maille origine), les angles entre la direction des moments et l'origine sont donnés par les relations suivantes :

- $\phi(z_{Mn}+n) = 360 \times q_z \times (z_{Mn}+n)$ pour le plan de Mn en z$\approx$ 1/4 dans la $n^{ème}$ maille chimique
- $\phi((1-z_{Mn})+n) = 360 \times q_z \times ((1-z_{Mn})+n) + \varphi$ pour le plan de Mn en z$\approx$ 3/4 dans la $n^{ème}$ maille chimique.

Les paramètres affinés (tableau 2.9) permettent donc de calculer les angles χ_1 et χ_2 entre la direction des moments du Mn de deux plans (001) adjacents à travers, respectivement, les tranches Mn-[R,Sn(2d)]-Mn et Mn-Sn(2e)-Sn(2c)-Sn(2e)-Mn. On trouve $\chi_1 \approx 170°$ et $\chi_2 \approx 0°$, le couplage Mn-Mn interplanaire s'écarte donc très faiblement de l'antiferromagnétisme dans la tranche Mn-[R,Sn(2d)]-Mn.

2.2.4 Conclusion

L'étude des composés RMn_6Sn_6 à base d'éléments R tétravalents (Zr et Hf) confirme l'influence prépondérante de la valence de l'élément R sur le comportement magnétique du sous-réseau

Tableau 2.9 : Paramètres affinés à partir des diffractogrammes neutroniques de $ZrMn_6Sn_6$ et $HfMn_6Sn_6$ à 300 K et 2 K.

	$ZrMn_6Sn_6$		$HfMn_6Sn_6$	
	300 K	2 K	300 K	2 K
a (Å)	5,462 (1)	5,437 (1)	5,449 (1)	5,427 (1)
c (Å)	8,992 (1)	9,948 (1)	8,977 (2)	8,937 (1)
z_{Mn}	0,255 (2)	0,253 (2)	0,256 (1)	0,253 (1)
z_{Sn}	0,175 (3)	0,172 (2)	0,176 (2)	0,172 (2)
μ_{Mn} (μ_B)	1,98 (7)	2,11 (3)	2,05 (6)	2,18 (2)
q_z ($u.r.r.$)	1/2	0,491 (1)	1/2	0,481 (1)
φ (°)	-	79 (7)	-	86 (1)
R_n (%)	6,34	6,31	7,01	7,54
R_m (%)	11,6	9,99	6,62	7,57
R_{wp} (%)	17,0	16,1	12,1	12,2
R_e (%)	2,21	1,63	2,68	1,56

Figure 2.13 : Modèle schématique d'interactions.

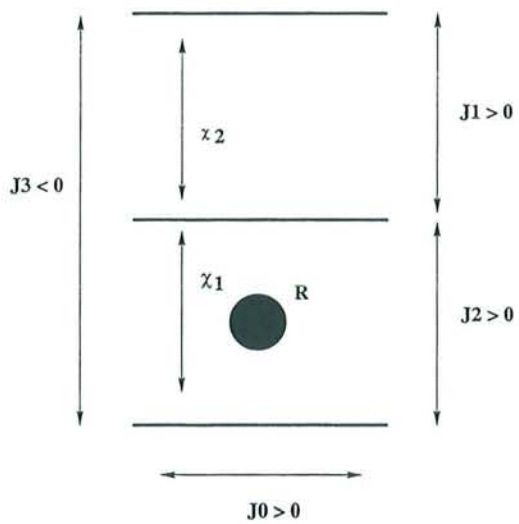
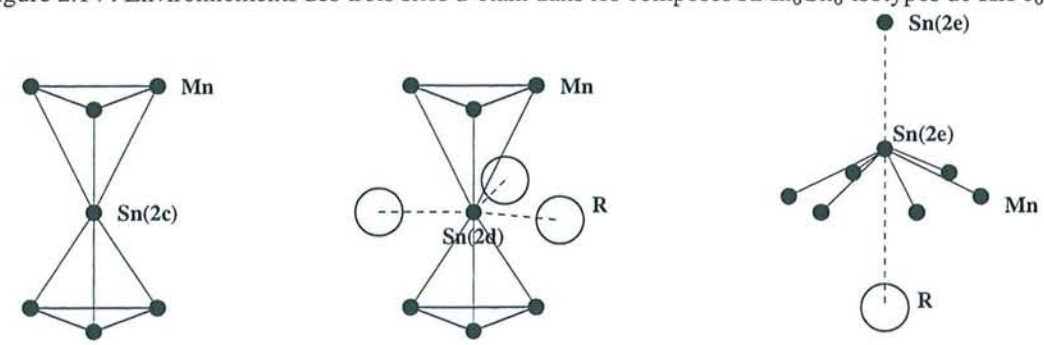


Tableau 2.10 : Principaux paramètres magnétiques "microscopiques" des composés RMn_6Sn_6 (R= Mg, Yb, Sc, Y, Lu, Zr et Hf) issus des données neutroniques à 2K.

Composé	q_z ($u.r.r.$)	$\chi_1 \pm 10$ (°)	$\chi_2 \pm 10$ (°)	μ_{Mn} (μ_B)	Réf.
$MgMn_6Sn_6$	0	0	0	2,32 (4)	ce travail
$YbMn_6Sn_6$	0	0	0	2,35 (6)	ce travail
$ScMn_6Sn_6$	0,252 (1) 0,231 (1)	87 83	3 0	2,19 (6)	[2]
YMn_6Sn_6	0,268 (1) 0,245 (2)	94 82	3 6	2,25 (4)	[2]
$LuMn_6Sn_6$	0,334 (1) 0,291 (1)	120 101	0 6	2,14 (7)	[2]
$ZrMn_6Sn_6$	0,491 (1)	166	10	2,11 (3)	ce travail
$HfMn_6Sn_6$	0,481 (1)	177	2	2,18 (2)	ce travail

Figure 2.14 : Environnements des trois sites d'étain dans les composés RMn_6Sn_6 isotypes de $HfFe_6Ge_6$.



de manganèse. En diminuant la valence de R de IV (R= Zr et Hf) à II (R= Mg, Ca et Yb) l'arrangement magnétique du sous-réseau de Mn évolue (grossièrement) de l'antiferromagnétisme au ferromagnétisme en passant par l'hélimagnétisme pour les éléments R trivalents (Sc, Y et Lu). Ces modifications de la structure magnétique se traduisent par l'ouverture de l'angle χ_1 entre la direction des moments du Mn de deux plans (001) adjacents à travers la tranche Mn-[R,Sn(2d)]-Mn (tableau 2.10), l'angle χ_2 restant pratiquement nul quel que soit R. Ces variations peuvent être expliquées à partir du modèle schématique d'interactions introduit précédemment (figure 2.13). L'exaltation de l'antiferromagnétisme avec la valence de R doit être corrélée à l'augmentation du rapport $|J_3| / J_2$. En outre, compte tenu de la décroissance des températures de mise en ordre magnétique avec la valence de R, il est raisonnable de penser que c'est la diminution avec la valence de R de la force de l'interaction J_3 négative entre plans seconds voisins qui explique ces évolutions. Cette diminution de la force de J_3, interaction de type RKKY, provient de la variation du vecteur de Fermi k_F corrélée à la modification de la concentration en électrons de valence.

A ce stade de l'étude il apparaissait intéressant de stabiliser des solutions solides du type $R_{1-x}R'_xMn_6Sn_6$, R étant un élément divalent et R' un élément tri- ou tétravalent, afin d'essayer de définir la limite électronique d'apparition du ferromagnétisme. Toutes les tentatives ont échoué, les produits finaux sont caractérisés par la présence des deux ternaires RMn_6Sn_6 et $R'Mn_6Sn_6$: les éléments R divalents ne sont pas miscibles avec les éléments tri- ou tétravalents dans cette structure. Cette constatation indique que les composés RMn_6Sn_6 à base d'éléments R divalents ont une structure électronique sensiblement différente de celle des composés formés à partir d'éléments R tri- ou tétravalents, comme l'avaient déjà suggéré les paramètres de mailles "anormalement" grands du composé $MgMn_6Sn_6$.

L'ultime possibilité d'apprécier le passage ferro- $\Rightarrow$ antiferro-(héli-)magnétisme du sous-réseau de Mn des composés RMn_6Sn_6 par variation de la valence de R résiderait, peut-être, dans des expériences de diffraction des neutrons sous haute-pression effectuées sur $YbMn_6Sn_6$, étant donné qu'il est bien connu qu'un accroissement de pression peut induire une augmentation de la valence de l'ytterbium [21].

2.3 Spectrométrie Mössbauer ^{119}Sn

2.3.1 Remarques préliminaires

Dans les isotypes de $HfFe_6Ge_6$, on distingue trois sites d'étain cristallographiquement indépendants et de même multiplicité :

- le site Sn(2e) de symétrie ponctuelle $6mm$. Cet atome d'étain s'excentre légèrement d'un hexagone formé par ses six premiers voisins manganèse ; un atome R et un atome Sn(2e) situés le long de l'axe c complètent l'environnement de cet atome (figure 2.14),
- les sites Sn(2c) et Sn(2d) de symétrie ponctuelle $\bar{6}m2$ se trouvent au centre de prismes trigonaux formés par les six premiers voisins manganèse, le site Sn(2d) se différenciant du site Sn(2c) par la présence, dans son plan, de trois atomes R supplémentaires (figure

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique
54600 VILLERS-LES-NANCY

2.14) et par des distances Sn-Mn légèrement plus courtes.

Les spectres ont donc été ajustés en considérant trois sites d'intensité égale. En raison de la symétrie ponctuelle axiale de ces trois sites, l'axe Z du tenseur gradient de champ électrique est selon l'axe c de la structure et le paramètre d'asymétrie η est nul.

Ces considérations de symétrie restent bien entendu valables pour les sites d'étain de $YbMn_6Sn_6$ (isotype de $SmMn_6Sn_6$). Pour ce composé il existe un quatrième site cristallographique [Sn'(2e)]. Cependant, étant donné que les environnements directs des sites Sn(2e) et Sn'(2e) sont identiques, il est fort probable que ces deux sites ne puissent pas être distingués par spectrométrie Mössbauer.

2.3.1.1 Champs hyperfins

Dans les systèmes intermétalliques, les champs hyperfins, dits transférés, mesurés expérimentalement aux noyaux des atomes d'étain dépendent de l'arrangement des moments magnétiques portés par les atomes qui forment leur environnement. Comme indiqué précédemment, ces champs sont la somme d'une contribution isotrope et d'une contribution anisotrope .

La contribution isotrope a pour origine la polarisation des états $5s$ de l'étain par ses voisins porteurs de moments magnétiques, c'est le terme de contact de Fermi.

La contribution anisotrope provient à la fois des champs dipolaires, de l'ordre de quelques kG, créés par tous les moments magnétiques des atomes environnants et des champs dipolaires dûs à l'asphéricité de la densité de spin des états $5p$ de l'étain liée à la contribution covalente aux liaisons Mn-Sn. Ces derniers sont d'un à deux ordres de grandeur supérieurs aux précédents et peuvent faire dévier la direction du champ hyperfin au noyau d'étain de celle des moments magnétiques portés par ses voisins.

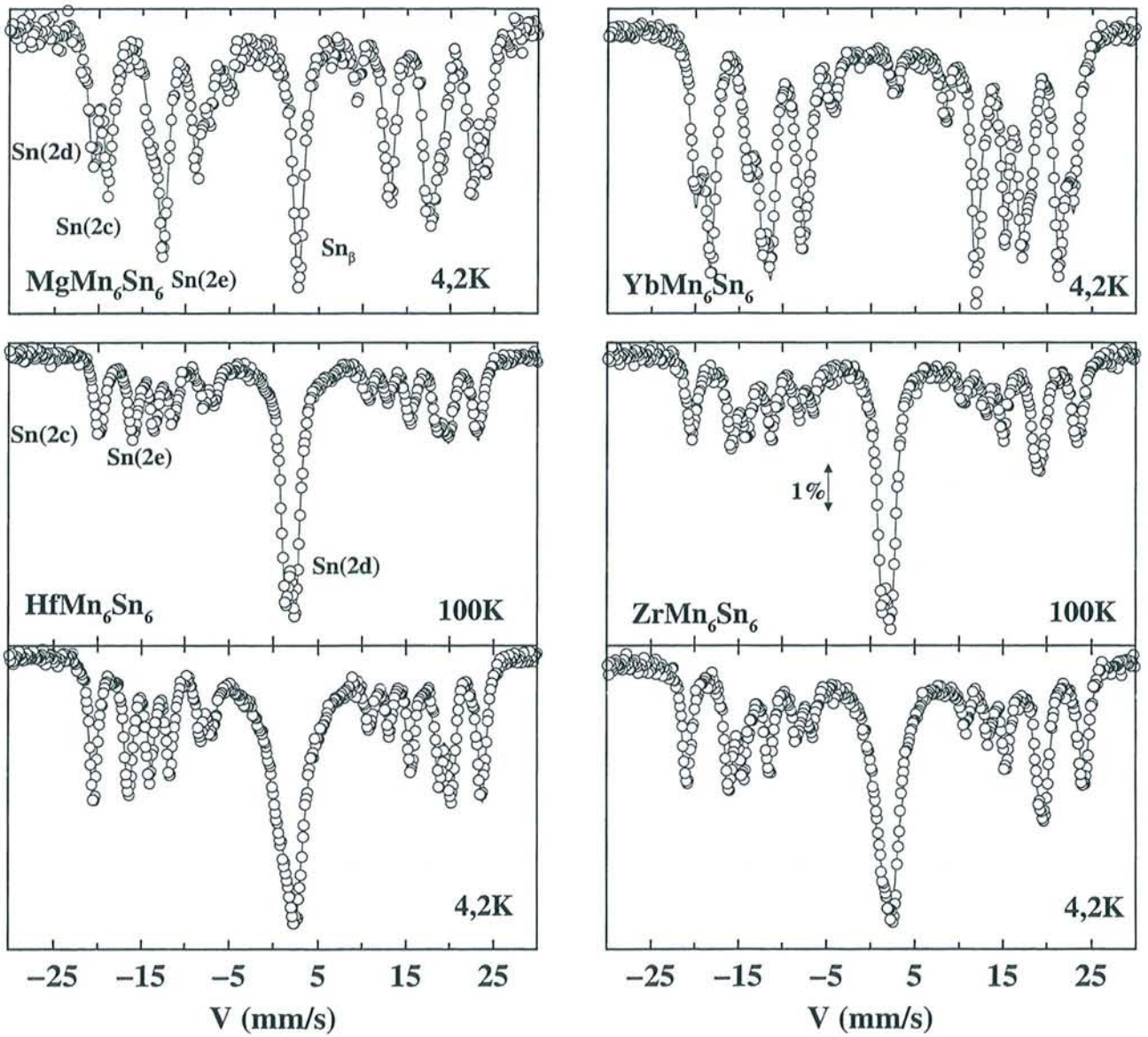
Le champ total peut être exprimé par [16, 17] :

$$\vec{H} = A_a \sum_{voisins}^{premiers} \vec{u}_i(\vec{\mu}_i.\vec{u}_i) - \frac{A_a}{3} \sum_{voisins}^{premiers} \vec{\mu}_i + A \sum_{voisins}^{premiers} \vec{\mu}_i \qquad (2.1)$$

où $\vec{u}_i$ est un vecteur unitaire dirigé le long de chaque liaison T-Sn et $\vec{\mu}_i$ est le moment magnétique porté par l'atome Mn correspondant. Les deux premiers termes de cette équation sont reliés à la partie anisotrope du champ transféré. Le dernier terme représente la contribution isotrope créée par les atomes Mn premiers voisins, A étant le champ produit par un moment magnétique unitaire.

Dans nos composés, compte tenu des arrangements magnétiques des atomes de manganèse (plans (001) ferromagnétiques couplés ferro-, antiferromagnétiquement ou de manière non colinéaire) et des polyèdres qu'ils définissent autour des divers sites d'étain, on peut facilement montrer, en considérant le premier terme de l'équation 2.1, que les champs dipolaires sont soit nuls (Sn(2d) pour un environnement antiferromagnétique), soit parallèles à la direction définie par la somme vectorielle des moments magnétiques environnants (Sn(2e), Sn(2c) ou Sn(2d) pour un environnement hélimagnétique ou ferromagnétique). Par conséquent, les champs dipolaires sont colinéaires aux champs isotropes et, en raison de l'absence de réorientation de spins, notre étude ne permettra pas de les mettre en évidence.

Figure 2.15 : Spectres Mössbauer ^{119}Sn des composés RMn_6Sn_6 (R= Mg, Yb, Zr et Hf).



2.3.1.2 Eclatements quadripolaires

Pour l'étain 119, le moment quadripolaire Q du noyau dans son état excité $I = 3/2$ est négatif et l'effet quadripolaire $\Delta = \frac{eQV_{zz}}{2}$ est, en première approximation, une mesure de l'asphéricité de la distribution de charge des orbitales $5p$. Pour les orbitales p, V_{zz} est proportionnel à $\frac{1}{2} \times (N_x + N_y) - N_z$ où N_x, N_y et N_z sont les populations électroniques des orbitales p_x, p_y et p_z [22].

Ainsi, et comme l'ont montré les études précédentes, les différences des environnements immédiats des trois sites d'étain engendrent des éclatements quadripolaires nettement différents et permettent d'attribuer sans ambiguïté les divers multiplets observés expérimentalement à l'un ou l'autre de ces trois sites. En effet, pour Sn(2c) l'orbitale p_z doit être majoritairement peuplée, alors que la présence de trois atomes R dans l'environnement planaire de Sn(2d) doit conduire à une occupation plus importante des orbitales p_x et p_y par rapport à Sn(2c). Enfin, dans le cas du site Sn(2e), il est raisonnable de considérer que les orbitales p_x, p_y et p_z seront occupées de manière sensiblement équivalente. Par conséquent, et conformément à ce qui a été observé au cours des études précédentes [2, 13-15], on s'attend à ce que : $\left|V_{zz}^{(2c)}\right| > \left|V_{zz}^{(2d)}\right| > \left|V_{zz}^{(2e)}\right|$.

En outre, pour un site magnétique de symétrie axiale, l'éclatement quadripolaire apparent (2ϵ) est donné, au premier ordre, par :

$$2\epsilon = \frac{eQV_{zz}}{2} \times \left(\frac{3\cos^2\theta - 1}{2}\right) = \Delta \times \left(\frac{3\cos^2\theta - 1}{2}\right) \tag{2.2}$$

où θ est l'angle entre la direction du champ hyperfin et l'axe Z du tenseur gradient de champ électrique (ici l'axe c). Comme $\theta = 90°$, on peut donc connaître Δ à partir des valeurs observées de 2ϵ et l'attribution des sextuplets aux divers sites d'étain devient évidente.

2.3.2 $YbMn_6Sn_6$ et $MgMn_6Sn_6$

Les spectres Mössbauer de $YbMn_6Sn_6$ et $MgMn_6Sn_6$ enregistrés à 4.2 K (figure 2.15) sont caractéristiques de noyaux d'étain soumis à de forts champs internes. En accord avec la structure cristallographique et avec la structure ferromagnétique déduite de la diffraction des neutrons, trois sextuplets sont nécessaires pour ajuster ces spectres. En outre, comme prévu, les sites Sn(2e) et Sn'(2e) du composé $YbMn_6Sn_6$ ne se sont pas distincts. Le pic central est attribué aux impuretés : Sn_β dans le cas de $YbMn_6Sn_6$, Mg_2Sn et Sn_β dans le cas de $MgMn_6Sn_6$. L'importance de la composante attribuée à Sn_β se justifie par la valeur élevée, à basse température, du facteur f des noyaux d'étain au sein de cette structure [23].

2.3.3 $ZrMn_6Sn_6$ et $HfMn_6Sn_6$

Les spectres enregistrés à 100 K (au-dessus de la température de transition commensurable-incommensurable détectée par diffraction des neutrons) et à 4.2 K sont tracés sur la figure 2.15. A 100 K, les spectres ont été ajustés en considérant deux sextuplets et un doublet, en parfait accord avec l'environnement strictement antiferromagnétique de Sn(2d) déduit de la diffraction des neutrons. Les spectres obtenus à 4.2 K se distinguent principalement des précédents par l'élargissement de

Tableau 2.11 : Paramètres hyperfins des composés RMn_6Sn_6 impliquant un élément R non magnétique (R= Mg, Yb, Sc, Y, Lu, Zr et Hf). Les intervalles d'erreurs estimés sur les largeurs à mi-hauteur (Γ), les déplacements isomériques (IS), les effets quadripolaires apparents (2ϵ) et les effets quadripolaires ($\Delta = \frac{eQV_{zz}}{2}$) sont de $\pm 0,10\, mm.s^{-1}$, et de $\pm 0,5\, T$ pour les champs hyperfins. Pour R= Sc, Y et Lu, les données proviennent des références [2] et [15].

Composé	T(K)	Site	$\Gamma\ (mm.s^{-1})$	IS $(mm.s^{-1})$	$2\epsilon\ (mm.s^{-1})$	$\Delta\ (mm.s^{-1})$	$H\ (T)$	d_{Mn-Sn} (Å)
$MgMn_6Sn_6$	4,2	2c	1,21	2,25	-1,00	2,00	30,0	2,76
		2d	1,21	2,04	-0,68	1,36	32,5	2,73
$\mu_{Mn} = 2,32\, \mu_B$		2e	1,25	2,14	+0,04	-0,08	21,7	2,84
$YbMn_6Sn_6$	4,2	2c	1,30	2,01	-0,85	1,70	29,0	2,77
		2d	1,30	1,76	-0,50	1,00	31,4	2,75
$\mu_{Mn} = 2,35\, \mu_B$		2e	1,21	2,01	-0,09	0,18	19,4	2,88
$ScMn_6Sn_6$	4,2	2c	0,85	2,22	-0,80	1,60	32,1	2,75
		2d	2,25	1,98	-0,45	0,90	25,4	2,71
$\mu_{Mn} = 2,19\, \mu_B$		2e	0,88	2,18	-0,02	0,04	24,7	2,84
YMn_6Sn_6	4,2	2c	0,86	2,23	-0,82	1,64	31,5	2,77
		2d	1,30	2,05	-0,46	0,92	23,9	2,73
$\mu_{Mn} = 2,25\, \mu_B$		2e	0,93	2,19	-0,05	0,10	20,9	2,87
$LuMn_6Sn_6$	4,2	2c	0,92	2,28	-0,92	1,84	31,6	2,76
		2d	1,85	2,06	-0,43	0,86	19,5	2,72
$\mu_{Mn} = 2,14\, \mu_B$		2e	1,03	2,12	-0,14	0,28	22,7	2,86
$ZrMn_6Sn_6$	100	2c	1,24	1,96	-0,77	1,54	32,1	
		2d	1,23	1,82	-	1,03	0	
		2e	1,23	1,87	+0,00	0,00	25,7	
	4,2	2c	1,29	2,03	-0,76	1,52	32,9	2,75
		2d	2,41	1,92	-	0,88	1,20	2,71
$\mu_{Mn} = 2,11\, \mu_B$		2e	1,34	1,95	+0,01	0,02	26,2	2,81
$HfMn_6Sn_6$	100	2c	1,21	2,02	-0.80	1,60	31,5	
		2d	1,23	1,85	-	1,10	0	
		2e	1,25	1,90	+0,00	0,00	26,2	
	4,2	2c	1,17	1,97	-0,79	1,58	32,3	2,75
		2d	2,54	1,78	-	0,95	1,50	2,70
$\mu_{Mn} = 2,18\, \mu_B$		2e	1,18	1,87	+0,01	0,02	26,8	2,80

ce doublet en raison de l'existence d'un faible champ hyperfin ayant pour origine la non-colinéarité des moments du manganèse des plans jouxtant cet atome. Pour ce site, on ne peut pas considérer l'interaction quadripolaire comme une perturbation de l'interaction magnétique. Les ajustements ont été effectués en fixant $\eta = 0$ et $\theta = 90°$.

Pour Sn(2d), les essais effectués en bloquant Γ à une valeur raisonnable ($0,9 < \Gamma < 1,3 mm.s^{-1}$) ne conduisent pas à des ajustements convenables et font apparaître des épaulements absents des spectres expérimentaux. Pour ce site, les meilleurs ajustements sont obtenus pour des largeurs de raies deux fois supérieures à celles des sites Sn(2c) et Sn(2e) ($\Gamma \approx 2,4\, mm.s^{-1}$ contre $\Gamma \approx 1,2\, mm.s^{-1}$). Ceci peut avoir pour origine un légère distribution des champs hyperfins ressentis par Sn(2d) et, par analogie avec les composés à base d'éléments R trivalents, suggère l'existence de plusieurs vecteurs de propagation **k**= <0, 0, q_z> d'amplitude voisine, phénomène indétectable par diffraction des neutrons sur poudre.

2.3.4 Analyse des ajustements

L'ensemble des paramètres hyperfins issus de nos ajustements est rassemblé dans le tableau 2.11. Pour permettre des comparaisons, les résultats des ajustements de Venturini et al. [15] concernant les composés RMn_6Sn_6 à base d'éléments R trivalents non magnétiques (R= Sc, Y, Lu) y sont également répertoriés.

2.3.4.1 Champs hyperfins

On constate que les champs hyperfins mesurés expérimentalement dépendent principalement des distances Mn-Sn et ne sont *a priori* pas influencés par la valence de l'élément R, autrement dit, les constantes de transferts A et A_a (équation 2.1) ne semblent pas dépendre de la valence de R. En revanche, l'influence des distances Mn-Sn est évidente. Dans les composés ferromagnétiques (R= Yb et Mg) on constate que : $H_{Sn(2d)} > H_{Sn(2c)} > H_{Sn(2e)}$. D'autre part, les composés antiferromagnétiques à base d'éléments tétravalents (R= Zr et Hf), pour lesquels $H_{Sn(2d)}$ est soit nul (au-dessus de T_t) soit de l'ordre du Tesla (en dessous de T_t), présentent des champs $H_{Sn(2c)}$ et $H_{Sn(2e)}$ supérieurs à ceux rencontrés au sein des composés ferromagnétiques. Ces observations s'accordent avec la diminution des distances Mn-Sn correspondantes (cf. tableau 2.11).

2.3.4.2 Interactions quadripolaires et déplacements isomériques

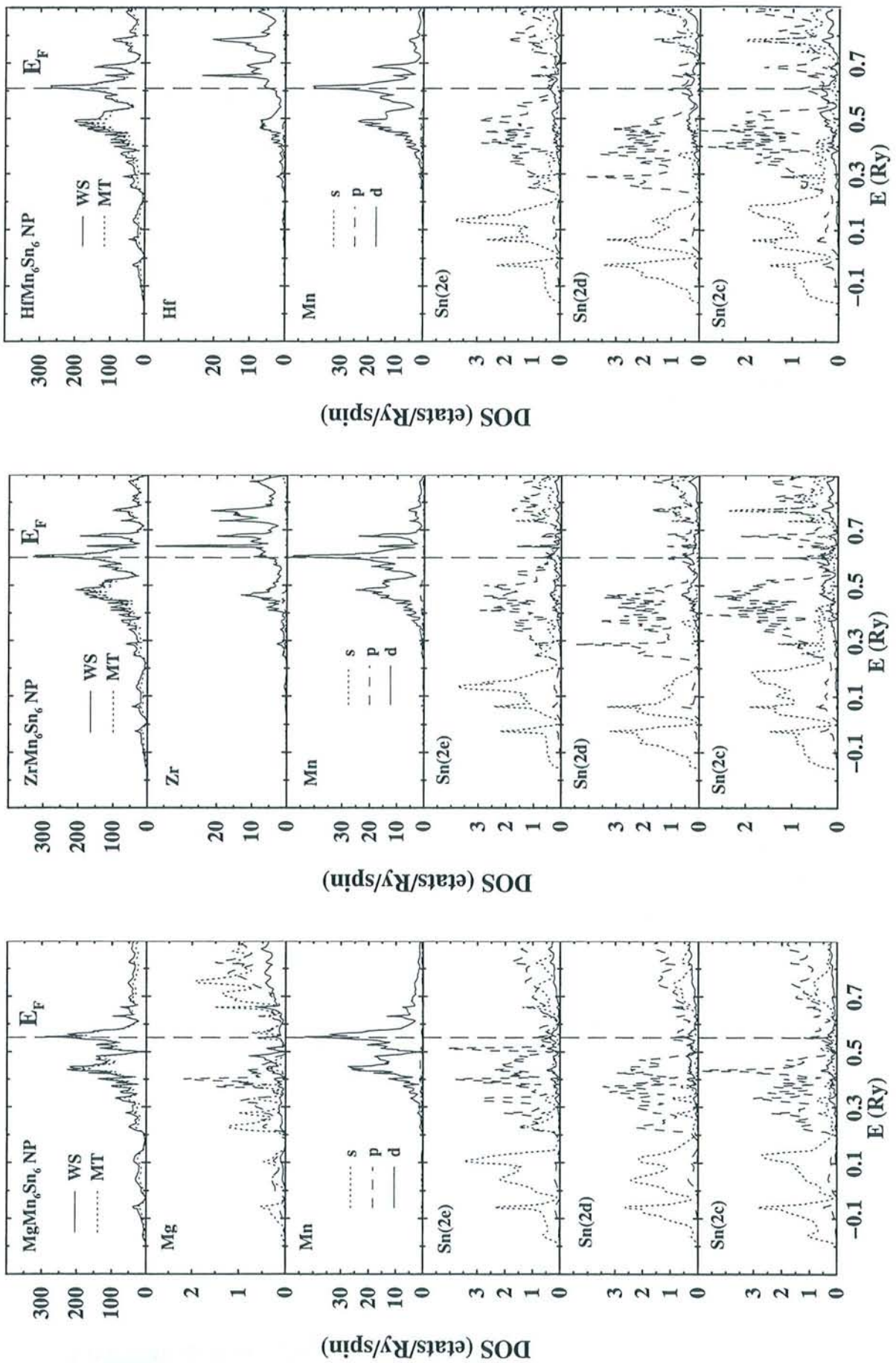
Les déplacements isomériques (liés à la densité de charge au noyau) et les effets quadripolaires (liés au remplissage des orbitales p) ne montrent pas d'évolution significative avec le changement de la valence de R.

Les déplacements isomériques sont tous de l'ordre de $2\, mm.s^{-1}$ et, quel que soit R, on remarque que : $IS_{Sn(2c)} > IS_{Sn(2e)} > IS_{Sn(2d)}$.

Pour l'isotope ^{119}Sn, le déplacement isomérique augmente avec la densité de charge au noyau ($\frac{\Delta R}{R} > 0$) et, il a été montré qu'au sein de composés métalliques la densité de charge au noyau

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique
54600 VILLERS-LES-NANCY

Figure 2.16 : Courbes de densité d'états des composés RMn_6Sn_6 (R= Mg, Zr et Hf) issues des calculs non polarisés (NP).



d'étain n'est pas uniquement fonction de l'occupation des orbitales s, mais est également influencée par les électrons p et d via les effets d'écrantage ou d'hybridation [24].

Il est donc délicat d'interpréter cette hiérarchisation des déplacements isomériques.

2.4 Structure électronique des composés RMn_6Sn_6 (R= Mg, Zr et Hf)

Les structures électroniques de l'état fondamental des composés $MgMn_6Sn_6$, $ZrMn_6Sn_6$ et $HfMn_6Sn_6$ ont été calculées à l'aide de la méthode KKR décrite dans l'annexe B.

Les paramètres cristallins (a, c, z_{Mn}, $z_{Sn(2e)}$) utilisés pour les calculs sont issus des données expérimentales obtenues à basse température. Ainsi, pour les paramètres de maille a et c, nous utilisons les valeurs déterminées par diffraction X à l'ambiante affectées de la contraction thermique déduite des expériences de diffraction des neutrons. Pour les trois composés, le remplissage optimal de la cellule de Wigner-Seitz ($\approx 62\%$) par des sphères qui ne se recouvrent pas a été obtenu en utilisant des sphères "muffin-tin" de rayons : $\approx 2,9\,u.a.$ pour le site R, $\approx 2,55\,u.a.$ pour le site Mn et $\approx 2,60\,u.a.$ pour les trois sites d'étain ($1\,u.a. = 0,529$ Å). Pour un composé donné, les rayons des sphères "muffin-tin" des trois sites d'étain ont été choisis strictement égaux.

2.4.1 Calculs non polarisés

Les densités d'états électroniques (DOS ou $n(E)$) issues des calculs non polarisés en spin sont représentées sur la figure 2.16. Pour chacun des trois composés 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 cinq sites de la structure cristalline et décomposées en fonction de l (s, p, d).

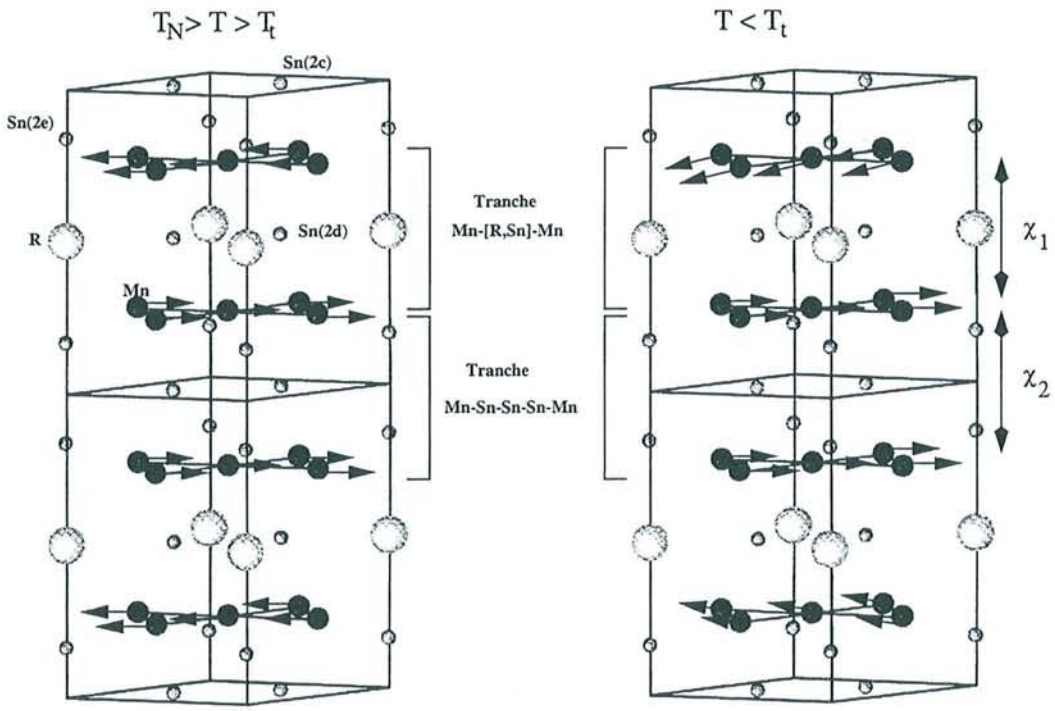
DOS totale

Pour les trois composés, la densité d'états totale est continue sur l'ensemble de la fenêtre d'énergie. Elle est dominée par deux pics très intenses ($n_\sigma(E) \approx 200 - 250\,états/Ry/spin$), l'un situé au niveau de Fermi et l'autre vers $+0,45\,Ry$. Ce sont les états $3d$ du manganèse qui contribuent majoritairement à ces pics ($n^{Mn}_{d,\sigma}(E_F) \approx 30\,états/Ry/spin$). Enfin, on remarque, au-dessus de E_F, la présence de petits pics, plus marqués pour R= Zr et Hf que pour R= Mg. Ces pics proviennent principalement des états d de Mn et de R.

Le site Mn

La majeure partie des états $3d$ du manganèse est confinée dans un intervalle d'énergie de $\pm 0,2\,Ry$ autour du niveau de Fermi et la courbe de DOS des états d présente la même "structure triple" que la DOS totale. Ainsi, le niveau de Fermi tombe dans le pic de DOS-d le plus intense et la densité d'états au niveau de Fermi (pour les deux directions de spin), de l'ordre $60\,états/Ry$, est

Figure 2.17 : Structures magnétiques de $ZrMn_6Sn_6$ et $HfMn_6Sn_6$.



suffisante pour que le critère de Stoner $I.n(E_F) > 1$ soit satisfait. Au zéro absolu, le produit $I.n(E_F)$ renseigne sur l'instabilité de la configuration non magnétique. Si $I.n(E_F) > 1$, cela indique que la configuration polarisée intra-atomique est la plus stable. I est l'intégrale de Stoner, quantité atomique qui peut être obtenue à partir de calculs polarisés en spin [25]. Pour les états d de Mn $I \approx 0,03\,Ry$ et par conséquent $I.n(E_F) \approx 1,8$. D'après cette analyse de la densité d'états non polarisée, des propriétés magnétiques sont attendues pour les composés RMn_6Sn_6, en accord avec les observations expérimentales.

Le site R

Pour $ZrMn_6Sn_6$ et $HfMn_6Sn_6$, les courbes de DOS au site R, principalement de symétrie d, se caractérisent par l'existence de deux régions à forte DOS séparées par une zone de faible DOS. C'est dans la zone de plus basse énergie, la moins intense, que se trouve l'essentiel des états occupés, le niveau de Fermi se trouvant dans le pied de la zone haute énergie. Les courbes de DOS des états d au site R (R= Zr ou Hf) reflètent (partiellement) celles des états $3d$ de Mn. Les états d basse énergie de R s'hybrident avec les états $3d$ de Mn de plus basse énergie, et au pic des états d de Mn situé à $E \approx 0,65\,Ry$ correspond la zone haute énergie des états d de R. Ces "deux pics" de la DOS de R doivent être identifiés comme, respectivement, les états liants et antiliants résultant de l'hybridation $d(R) - 3d(Mn)$.

C'est l'existence de cette interaction "covalente" entre les états d de R et les états $3d$ de T qui doit expliquer que, dans les composés RT_6X_6 (T= Mn ou Fe ; X= Ge ou Sn), les distances T-T interplanaires sont systématiquement plus courtes dans la tranche T-[R,X]-T que dans la tranche T-X-X-X-T (i.e. $z_T > 0{,}25$).

Dans $MgMn_6Sn_6$, la DOS au site de Mg se caractérise également par sa faible contribution au niveau de Fermi et par l'existence de deux régions, situées de part et d'autre de E_F, où la DOS est plus importante. Cependant, les états sur le site Mg sont essentiellement de symétries s et p, et il y a très peu de contributions $d(Mg) - 3d(Mn)$ à la liaison chimique dans ce matériau. Il est bien connu que dans les métaux de transition la cohésion est essentiellement assurée par les électrons d, la participation des électrons s et p, plus mobiles, étant moindre [26]. En conséquence, la liaison $Mg - Mn$ est probablement moins forte que les liaisons $Zr - Mn$ et $Hf - Mn$. Cette hypothèse est renforcée par les résultats expérimentaux qui ont montré que les paramètres de maille du composé $MgMn_6Sn_6$ sont plus grands que ceux des composés $ZrMn_6Sn_6$ et $HfMn_6Sn_6$, les éléments Mg, Zr et Hf ayant pourtant des rayons atomiques voisins.

Cette différence dans la liaison chimique pourrait également expliquer l'absence des solutions solides $Mg_{1-x}Zr_xMn_6Sn_6$ et $Mg_{1-x}Hf_xMn_6Sn_6$.

Les sites Sn

Les courbes relatives aux sites d'étain sont très semblables quel que soit le composé considéré. Elles montrent une contribution à la DOS totale dans tout le domaine d'énergie.

Les états $5s$ occupent essentiellement les bandes de plus basse énergie, situées entre $-0,2\,Ry$ et $+0,2\,Ry$, qui ne s'hybrident que très peu avec les états $3d$ de Mn. Pour des énergies plus élevées, on remarque l'existence de petites contributions hybridées avec les états $3d$ de Mn, qui dominent

Figure 2.18 : Courbes de densité d'états totale dans l'état magnétique pour $MgMn_6Sn_6$ (FM), $ZrMn_6Sn_6$ (AFM) et $HfMn_6Sn_6$ (AFM).

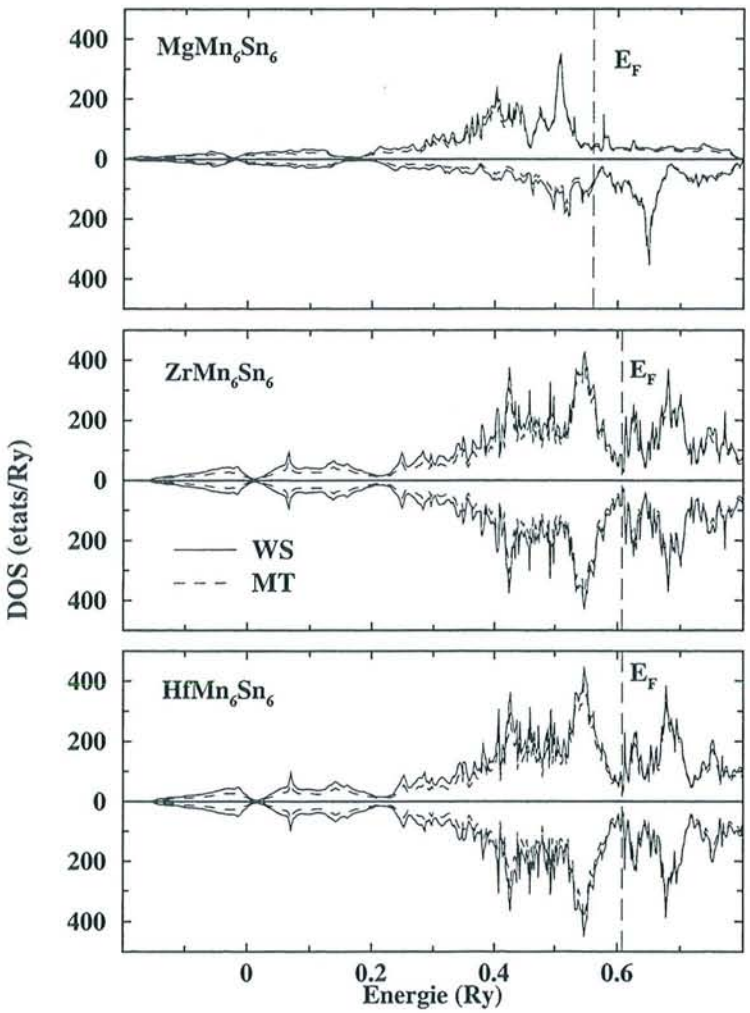
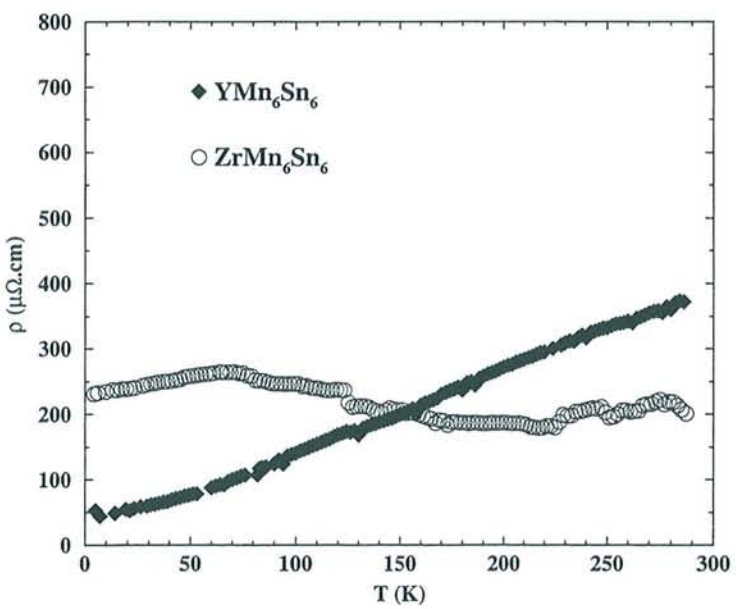


Figure 2.19 : Variation thermique de la résistivité électrique des composés YMn_6Sn_6 et $ZrMn_6Sn_6$ entre 4,2 K et 300 K.



dans cette gamme d'énergies. Ces contributions seront primordiales lors de l'analyse des champs hyperfins transférés au noyau des atomes d'étain.

Dans les composés impliquant un métal de transition T et un métalloïde X, l'interaction entre la bande d de T et la bande p de X conduit à la formation d'états liants au niveau du bas de la bande d et d'états antiliants situés au sommet de la bande d [27]. Dans les composés RMn_6Sn_6 les états liants sont situés entre $\approx +0,20\,Ry$ et $\approx +0,55\,Ry$. Les états antiliants se trouvent essentiellement au-dessus de $E \approx +0,70\,Ry$ et contribuent faiblement à la structure située au-dessus de E_F relevée sur les courbes de DOS totale. La contribution des états p au niveau de Fermi est négligeable. La nette différence d'environnement entre les sites 2c et 2d, d'une part, et le site 2e, d'autre part, se manifeste au niveau des courbes de densité d'états.

En résumé, la liaison chimique Sn-Mn est essentiellement assurée par l'hybridation $5p - 3d$. La nature de la liaison $R - Mn$, de type $s - 3d$ et $p - 3d$ dans $MgMn_6Sn_6$ et de type $d - 3d$ dans $ZrMn_6Sn_6$ ou $HfMn_6Sn_6$ est également déterminante, en accord avec les résultats expérimentaux.

2.4.2 Calculs polarisés en spin

La méthode KKR que nous utilisons permet de calculer la structure électronique de l'état fondamental (à 0 K) uniquement pour des arrangements magnétiques colinéaires (ferro-, antiferro- ou ferrimagnétiques). Par conséquent, le calcul de l'état fondamental hélimagnétique des composés $ZrMn_6Sn_6$ et $HfMn_6Sn_6$ (fig. 2.17) ne peut pas être entrepris. Pour effectuer le calcul, nous avons considéré l'arrangement antiferromagnétique (+ - - +) qui n'est stable qu'au-dessus de $T_t \approx 60\,K$. Cette approximation ne doit pas être trop sévère puisque la diffraction des neutrons a montré, qu'à 2 K, le couplage Mn-Mn interplanaire est ferromagnétique à travers la tranche Mn-Sn(2e)-Sn(2c)-Sn(2e)-Mn, alors qu'il s'écarte d'environ 10° du couplage antiferromagnétique parfait à travers la tranche Mn-[R,Sn(2d)]-Mn. Pour prendre en compte cet arrangement magnétique, il est nécessaire d'effectuer les calculs dans la maille double (a, a, $2c$) contenant 26 atomes/maille, soit deux unités formulaires.

Pour $MgMn_6Sn_6$, la situation est plus simple puisque l'état fondamental est ferromagnétique et ainsi le calcul se fait pour la maille chimique.

2.4.2.1 Densités d'états totales

Les courbes de densité d'états totale issues de ces calculs sont présentées sur la figure 2.18. Sur les courbes relatives à $ZrMn_6Sn_6$ et $HfMn_6Sn_6$, caractéristiques de matériaux antiferromagnétiques en raison de la complète dégénérescence entre les deux directions de spin, on remarque la faible densité d'états au niveau de Fermi, en particulier pour $ZrMn_6Sn_6$ dont la DOS totale au niveau de Fermi par unité formulaire est de $n(E_F) = 34\,états/Ry$.

Remarque La variation thermique (4,2 K-300 K) de la résistivité de $ZrMn_6Sn_6$ a été mesurée par Edward Mc Rae et Jean-François Marêché sur un échantillon polycristallin à l'aide de la méthode

Figure 2.20 : Courbes de densité d'états dans l'état magnétique sur le site R et le site Mn pour $MgMn_6Sn_6$ (FM), $ZrMn_6Sn_6$ (AFM) et $HfMn_6Sn_6$ (AFM).

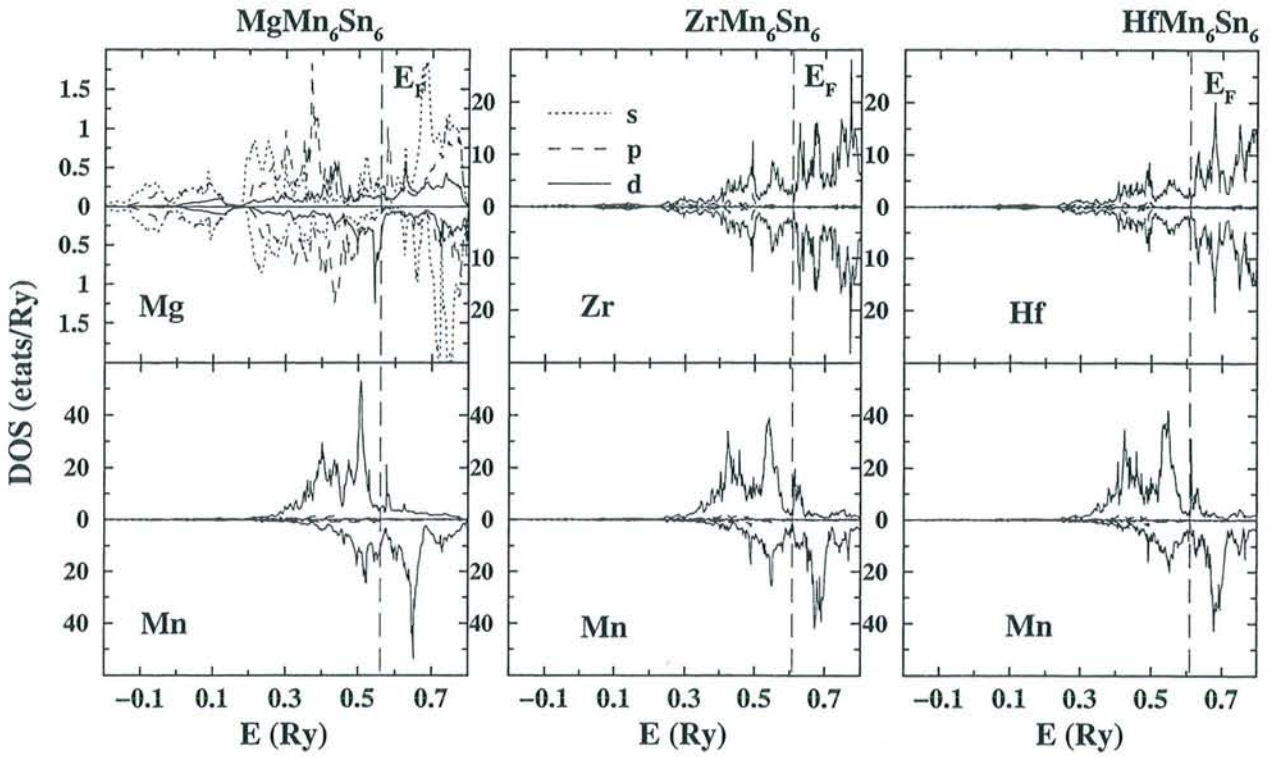


Tableau 2.12 : Comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs théoriques des moments magnétiques du Mn (en μ_B) et des champs hyperfins sur Sn (en T) pour les composés RMn_6Sn_6 (R= Mg, Zr et Hf).

		R=Mg		R=Zr		R=Hf	
		KKR	exp.	KKR	exp.	KKR	exp.
H_{hf}^{Sn}	(2e)	-20,2	21,7	-29,9	26,3	-27,4	26,8
	(2d)	-33,8	32,5	0	0	0	0
	(2c)	-33,5	30,0	-35,6	32,9	-33,0	32,8
μ_{Mn}		2,22	2,32	2,27	2,11	2,36	2,18

Tableau 2.13 : Valeurs calculées pour le moment magnétique (en μ_B), total et decomposé en fonction de l (s, p et d), sur les sites R, Sn(2e), Sn(2d) et Sn(2c) des composés RMn_6Sn_6 (R= Mg, Zr et Hf).

	$MgMn_6Sn_6$				$ZrMn_6Sn_6$				$HfMn_6Sn_6$			
	Mg	Sn(2e)	Sn(2d)	Sn(2c)	Zr	Sn(2e)	Sn(2d)	Sn(2c)	Hf	Sn(2e)	Sn(2d)	Sn(2c)
μ_s	-0,007	-0,014	-0,023	-0,022	0,000	-0,020	0,000	-0,023	0,000	-0,018	0,000	-0,022
μ_p	-0,030	-0,062	-0,071	-0,069	0,000	-0,062	0,000	-0,092	0,000	-0,062	0,000	-0,105
μ_d	-0,015	+0,005	+0,006	+0,005	0,000	+0,006	0,000	+0,006	0,000	+0,006	0,000	+0,007
μ_{tot}	-0,052	-0,071	-0,088	-0,086	0,000	-0,076	0,000	-0,109	0,000	-0,074	0,000	-0,120

de Van der Pauw [30]. La courbe correspondante est représentée sur la figure 2.19, en compagnie de celle relative à YMn_6Sn_6. Dans le cas de YMn_6Sn_6 l'accroissement de la résistivité électrique avec la température est le signe d'un comportement métallique. En revanche, le comportement de $ZrMn_6Sn_6$ est plus singulier. Aux plus basses températures ($T < 60\ K$) la résistivité augmente avec la température puis, pour $T > 60\ K$, la résistivité diminue jusqu'à $T \approx 220\ K$. Au-dessus de $220\ K$, le signal augmente à nouveau faiblement.

Bien que ce résultat préliminaire mérite d'être confirmé (ou infirmé) par des mesures sur monocristaux et bien que l'influence de l'ordre magnétique ne soit pas encore clarifiée, il est possible que ce comportement particulier soit corrélé à la faible DOS (donc la faible concentration en porteurs) au niveau de Fermi mise en évidence par les calculs KKR.

L'étude systématique des propriétés de transport des composés RMn_6Sn_6 devrait être poursuivie.

2.4.2.2 Les sites Mn et R

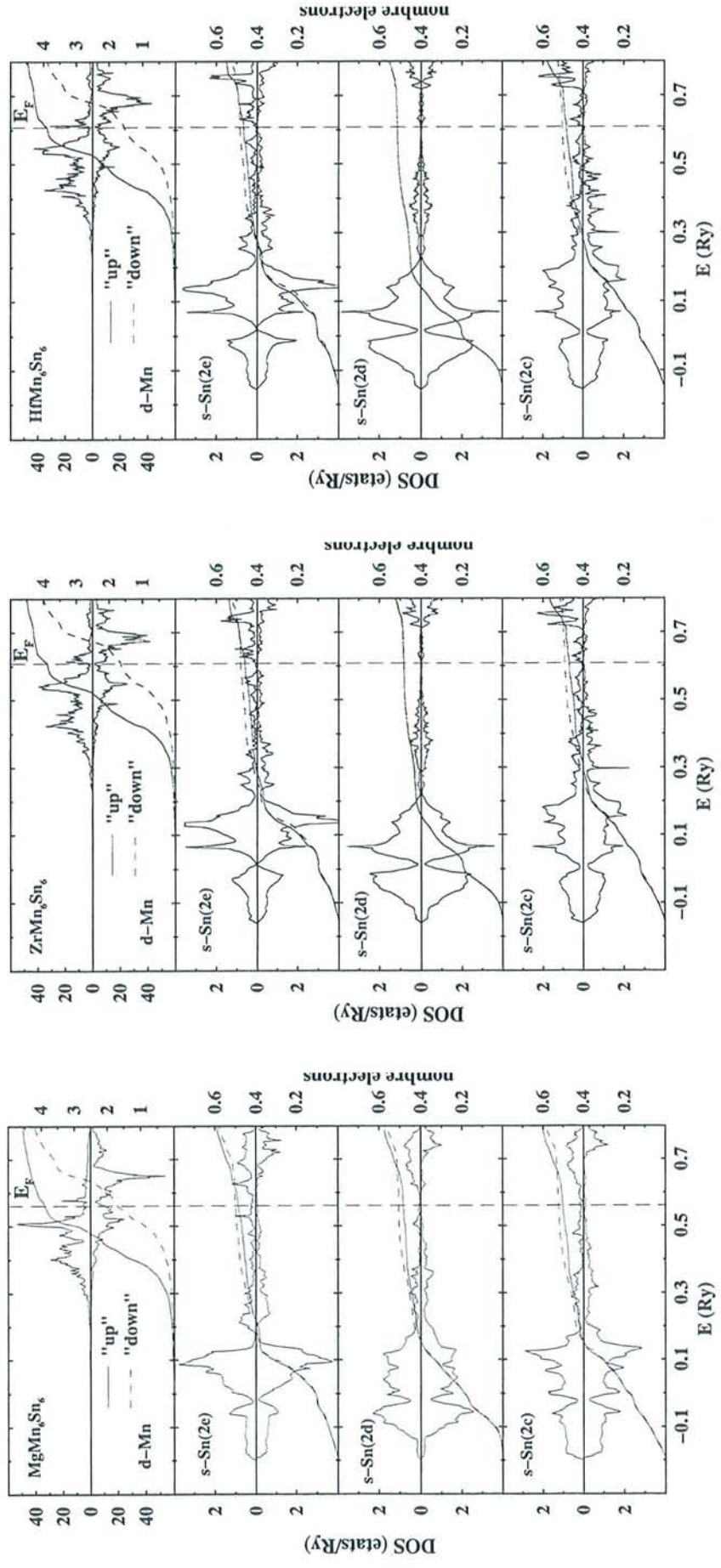
La densité des états d de Mn est fortement polarisée (figure 2.20), l'intégration conduit à des moments magnétiques de l'ordre de $2,2\ \mu_B$ quel que soit R, valeurs très voisines de celles obtenues expérimentalement par diffraction des neutrons (tableau 2.12). Pour les deux directions de spin, le niveau de Fermi tombe dans un minimum de la densité d'états.

Les courbes de DOS des états d de Mn obtenues pour R= Mg, Zr et Hf, bien que très similaires, présentent toutefois quelques petites différences. Pour la sous-bande "up", on note la présence, immédiatement au-dessus du niveau de Fermi, du pic de DOS où réside la majeure partie des états antiliants des liaisons $R - Mn$ et $Sn - Mn$, les deux pics les plus intenses étant complètement occupés. En accord avec les considérations effectuées à partir des résultats des calculs non polarisés, la région située au-dessus de E_F est plus marquée pour R= Zr et Hf que pour R= Mg. En ce qui concerne la sous-bande "down", seul le pic de plus basse énergie est occupé, le pic le plus intense ainsi que la région reliée aux états antiliants des liaisons $R - Mn$ et $Sn - Mn$ sont situés au-dessus du niveau de Fermi. Enfin, on remarque que les pics de la DOS des états d de Mn sont plus intenses et plus étroits pour $MgMn_6Sn_6$ que pour $ZrMn_6Sn_6$ et $HfMn_6Sn_6$ en accord avec le caractère plus localisé des états électroniques résultant des distances interatomiques plus importantes dans $MgMn_6Sn_6$ que dans $ZrMn_6Sn_6$ et $HfMn_6Sn_6$

La forte polarisation de spin des états d de Mn va également déséquilibrer les états électroniques des autres atomes induisant l'existence de petits moments magnétiques (tableau 2.13). Ainsi les états électroniques sur le magnésium, atome situé au centre de la tranche ferromagnétique Mn-[Mg,Sn(2d)]-Mn, sont polarisés (fig. 2.20).

En revanche, les états du zirconium et de l'hafnium, atomes positionnés au centre de la tranche antiferromagnétique Mn-[Zr ou Hf,Sn(2d)]-Mn, ne présentent aucune polarisation (figure 2.20). Il faut noter que malgré l'absence de polarisation des états du site R= Zr ou Hf, l'allure de la DOS sur les sites Zr et Hf a sensiblement évolué entre l'état non polarisé et l'état antiferromagnétique. Ce dernier point sera discuté plus largement au chapitre 4.

Figure 2.21 : Densité d'états d sur Mn et densité d'états s sur les sites d'étain en compagnie des courbes correspondantes de remplissage des états électroniques : mise en évidence de l'hybridation sd.



2.4.2.3 Champs hyperfins de l'étain

Les trois sites d'étain de $MgMn_6Sn_6$ sont polarisés magnétiquement, alors que seuls les sites Sn(2c) et Sn(2e) le sont dans $ZrMn_6Sn_6$ et $HfMn_6Sn_6$ puisque le site Sn(2d) se trouve au centre de la tranche antiferromagnétique Mn-[R,Sn(2d)]-Mn. Cette polarisation des états de Sn (cf. figure 2.21 pour les états s) engendre l'existence d'un petit moment magnétique sur ces atomes d'étain (tableau 2.13) et est à l'origine des champs hyperfins, dits transférés, existant au niveau des noyaux correspondants.

Les champs hyperfins ont été calculés à l'aide de la formule de Fermi :

$$H_{hf} = \frac{8}{3}\pi\mu_B \left[\rho\uparrow(0) - \rho\downarrow(0)\right]$$

soit en Teslas :

$$H_{hf} = 52,4 \left[\rho\uparrow(0) - \rho\downarrow(0)\right]$$

où $\rho\uparrow(0)$ et $\rho\downarrow(0)$ représentent les densités de charge résolues en spins (en $u.a.$) extrapolées au noyau ($r = 0$) supposé ponctuel.

Les calculs indiquent que les champs hyperfins aux noyaux d'étain des composés RMn_6Sn_6 sont négatifs, c'est à dire opposés aux moments magnétiques portés par les atomes de manganèse premiers voisins (tableau 2.12). Comme prévu pour des éléments non magnétiques, le champ hyperfin provient exclusivement des électrons de valence. Il est proportionnel au moment s (figure 2.22).

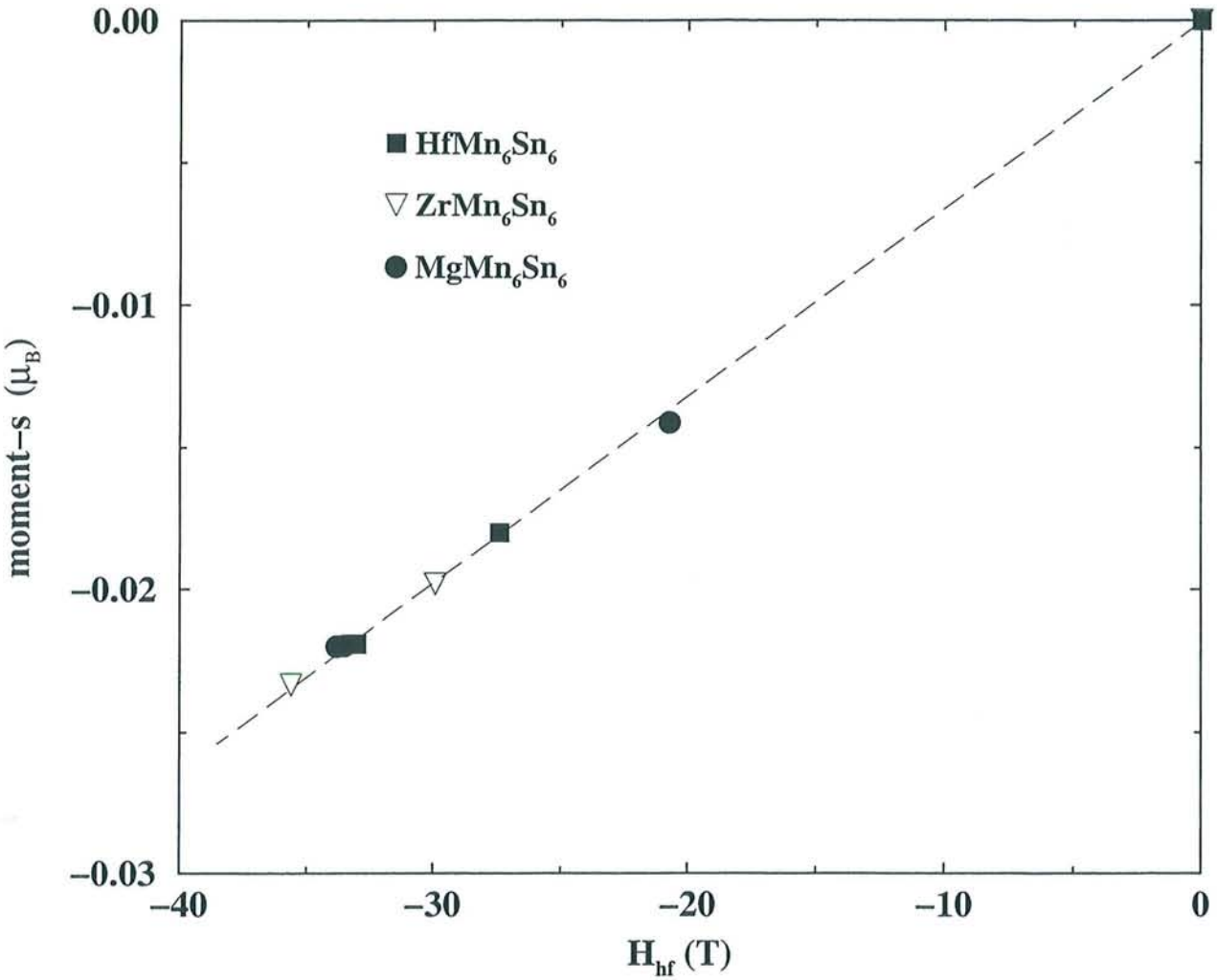
Les résultats théoriques sont très proches des valeurs expérimentales (tableau 2.12).

Remarque 1 L'excellent accord obtenu pour $HfMn_6Sn_6$ est probablement un peu fortuit. En effet, la méthode de calcul que nous avons employée (*non relativiste, potentiel de type "muffin-tin"*) ne permet pas d'appréhender certaines contributions qui ne doivent cependant pas représenter plus de 20% du champ total :

- la faible contribution d'origine dipolaire, dont la mise en évidence expérimentale au sein de la série RMn_6Sn_6 a été effectuée par Venturini et al. [15],
- les effets relativistes qui exaltent légèrement le terme de contact [28]. D'autre part, par analogie avec les résultats de calculs relativistes effectués pour les impuretés $5d$ dissoutes dans le fer [28], la prise en compte du couplage spin-orbite peut entraîner l'apparition d'une petite contribution orbitale de la part des électrons de type p.

Remarque 2 D'autres calculs ont été effectués en utilisant des paramètres cristallins (a, c, z_{Mn}, $z_{Sn(2e)}$) légèrement différents mais toujours à l'intérieur des intervalles d'erreurs expérimentaux. La démarche n'a pas été systématique compte tenu du temps de calcul nécessaire pour atteindre une convergence raisonnable avec de tels systèmes. Nos essais montrent néanmoins que les valeurs des

Figure 2.22 : Moment s local sur les sites d'étain en fonction du champ hyperfin calculé. La ligne discontinue est un guide pour l'oeil.



champs hyperfins varient d'au plus 15 % avec les divers paramètres cristallins. Dans le même temps, la valeur calculée pour le moment magnétique du manganèse n'est modifiée que de 5% au plus.

Les résultats de nos calculs peuvent aisément être interprétés à partir du modèle de Kanamori et al. [29] établi pour les impuretés *sp* dissoutes dans une matrice ferromagnétique (cf. annexe C).

En effet, bien que les courbes de densité d'états s relatives aux trois sites d'étain ne présentent pas la structure bien définie rencontrée pour les impuretés *sp* dissoutes dans les métaux ferromagnétiques, les courbes de remplissage des états s de Sn, superposées aux courbes de DOS (figure 2.21), se caractérisent, dans la gamme d'énergie des états d de Mn, par l'existence d'une zone de polarisation négative aux plus basses énergies et par une région de polarisation positive pour des énergies plus élevées.

Par analogie avec les travaux de Kanamori et al. [29] (cf. annexe C), on peut interpréter ces résultats de la manière suivante : l'hybridation $5s$(Sn)-$3d$(Mn) induit des états liants (basse énergie) et antiliants (haute énergie) au niveau des états s de Sn.

La contribution des états liants est négative, celle des états antiliants est positive. La contribution négative des états liants s'explique par un mécanisme de type Daniel et Friedel : les fonctions d'onde des états d de Mn de spin majoritaire ("up") sont plus localisées sur le site de Mn que celles de spin minoritaire. Par conséquent, ces dernières contribuent de manière plus importante aux états liants de symétrie s sur les sites d'étain. La situation est inversée pour les états antiliants.

Dans les composés RMn_6Sn_6, le niveau de Fermi se trouve dans la zone de polarisation négative expliquant le signe des champs hyperfins. Il faut noter que l'énergie pour laquelle se produit le changement de signe de la polarisation des états $5s$ de Sn ne correspond pas nécessairement à l'énergie séparant les états liants des états antiliants (cf. annexe C).

Enfin, on remarque que le changement de signe de la polarisation a lieu à une énergie inférieure pour Sn(2e) que pour Sn(2d) et Sn(2c), en raison de l'hybridation $5s$(Sn)-$3d$(Mn) moins importante due aux distances Mn-Sn plus grandes pour le site Sn(2e).

2.5 Bilan

La synthèse et l'étude des propriétés magnétiques de quatorze nouveaux composés ternaires ou pseudo-ternaires ont permis de mettre en évidence l'influence de la valence de l'élément R sur la température de mise en ordre magnétique et la nature de l'ordre magnétique du sous-réseau de Mn des composés RMn_6Sn_6. Lorsque la valence de R augmente, l'ordre magnétique passe de ferromagnétique pour les éléments R divalents (R= Mg, Ca et Yb) à antiferromagnétique lorsque R est tétravalent (R= Zr, Hf), les composés à base d'éléments R trivalents (R= Sc, Y, Lu) étant hélimagnétiques. L'accroissement des températures de mise en ordre magnétique accompagne l'augmentation de la valence de R. Cette évolution de l'ordre magnétique est probablement corrélée à la variation de la concentration en électrons de valence.

La synthèse de nouveaux matériaux possédant un arrangement magnétique colinéaire (R= Mg) ou pratiquement colinéaire (R= Zr et Hf) à 0 K a autorisé le calcul de leur structure électronique

par la méthode KKR. Les résultats fournis par cette méthode ont permis de mettre en évidence l'importance de la nature de la liaison $R - Mn$ sur la cristallochimie de ces phases. L'existence de cette interaction doit expliquer le fait que, pour tous les composés RT_6X_6, la côte z_T est toujours supérieure à $z_T = 0,25$ (i.e. que les distances T-T interplanaires sont plus courtes dans la tranche T-[R,X]-T que dans la tranche T-X-X-X-T). Dans $ZrMn_6Sn_6$ et $HfMn_6Sn_6$, cette interaction, de type $d-3d$, est plus forte et de nature différente que dans $MgMn_6Sn_6$ où elle est de type $s-3d$ et $p-3d$. Ceci doit expliquer, d'une part, que les paramètres de maille de $MgMn_6Sn_6$ sont plus grands que ceux de $ZrMn_6Sn_6$ et $HfMn_6Sn_6$ (en dépit des rayons atomiques voisins du zirconium de l'hafnium et du magnésium) et, d'autre part, l'absence des solutions solides $Mg_{1-x}Zr_xMn_6Sn_6$ et $Mg_{1-x}Hf_xMn_6Sn_6$. La méthode KKR a également permis d'expliquer, à partir du modèle de Kanamori et al. [29], la valeur élevée des champs hyperfins de l'étain dans ces composés comme résultant de l'hybridation des états $3d$ de Mn avec les états $5s$ de Sn.

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique
54600 VILLERS-LES-NANCY

Bibliographie

1. B. Malaman, G. Venturini et B. Roques, Mat. Res. Bull., 23 (1988) 1629.
2. B. Chafik El Idrissi, Thèse de l'Université Nancy I, 1994, Nancy.
3. F. Weitzer, A. Leithe-Jasper, K. Hiebl, P Rogl, Q. Qi, J.M.D. Coey, J. Appl. Phys, 73 (1993) 8447.
4. D.M. Clatterbuck, K.A. Gschneidner Jr., J. Magn. Magn. Mater., 207 (1999) 78.
5. Jifan Hu, Kai-Ying Wang, Bo-Ping Hu, Yi-Zhong Wang, Zhenxi Wang, Fuming Yang, Ning Tang, Ruwen Zhao, Weidong Qin, J. Phys. : Condens. Matter, 7 (1995) 889.
6. J.H.V.J. Brabers, G.F. Zhou, J.H.P. Colpa, K.H.J. Buschow, F.R. de Boer, Physica B, 202 (1994) 1.
7. B. Malaman, G. Venturini, R. Welter, J.P. Sanchez, P. Vulliet, E. Ressouche, J. Magn. Magn. Mater., 202 (1999) 519.
8. M.W. Dirken, R.C. Thiel, J.H.V.J. Brabers, F.R. de Boer, K.H.J. Buschow, J. Alloys. Compd. 177 (1991) L11.
9. Yin-gang Wang, Fuming Yang, Changpin chen, Ning Tang, Jianli Wang, Xiufeng Han, Hongge Pan, Jifan Hu, Kaiwen Zhou, Ruwen Zhao, Qidong Wang, J. Phys. : Condens. Matter, 8 (1996) 1851.
10. Jifan Hu, Fuming Yang, Liangmo Mei, Jianli Wang, Kaizheng Luan, Ning Tang, Kaiwen Zhou, Yin-gang Wang, F.R de Boer, J. Phys. : Condens. Matter, 10 (1998) 175.
11. Yin-gang Wang, Fuming Yang, Changpin Chen, Ning Tang, Jianli Wang, Xiufeng Han, Qidong Wang, J. Phys. : Condens. Matter, 8 (1996) 5737.
12. Jifan Hu, Fuming Yang, Jianli Wang, Hongge Pan, Ruwen Zhao, Yin-gang Wang, Zhenxi Wang, Kaiwen Zhou, Xiaping Zhong, F.R. de Boer, J. Appl. Phys., 82 (1997) 760.
13. Y. Amako, T. Yamamoto, H. Nagai, Hyp. Int., 94 (1994) 1897.
14. Y. Amako, T. Yamamoto, M. Misawa, H. Yoshie, H.Nagai, J. Magn. Magn. Mater., 140-144 (1995) 1029.
15. G. Venturini, M.N. Norlidah, B. Malaman, R. Welter, 12th International Conference on Solids Compounds of Transition Elements, Saint-Malo, 22-25 Avril 1997.
16. G. Le Caër, B. Malaman, G. Venturini, I.B. Kim, Phys. Rev., B26 (1982) 5085.
17. G. Le Caër, B. Malaman, G. Venturini, D. Fruchart, B. Roques, J. Phys. F : Met. Phys., 15 (1985) 1813.
18. I.A. Campbell, J. Phys. F : Met. Phys., 2 (1972) L47.
19. A. Iandelli, A. Palenzona, dans : Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol.2, K.A. Gschneidner Jr. L. Eyring, North-Holland, Amsterdam, 1979.
20. R. Marazza, D. Rossi, D. Mazzone, R. Ferro, J. Less-Common Met., 84 (1982) 33.
21. G.N. Chesnut, Y.G. Vohra, Phys. Rev. Lett., 82 (1999) 1712.

22. J.L.K.F. de Vries, J.M. Trooster, P. Ros, J. Chem. Phys., 63 (1975) 5256.

23. C. Hohenemser, Phys Rev., A139 (1965) 185.

24. A. Svane, Phys. Rev. Lett., 60 (1988) 2693.

25. J.F. Janak, Phys. Rev., B16 (1977) 255.

26. J. Kübler, V. Eyert, dans : Materials Science and Technology : a Comprehensive Treatment, Vol. 3A, Electronic and Magnetic Properties of Metals and Ceramics Part I, VCH, 1992.

27. P.S. Ho, G.W. Rubloff, J.E. Lewis, V.L. Moruzzi, A.R. Williams, Phys. Rev., B22 (1980) 4784.

28. P.H. Dederichs, R. Zeller, H. Akai, H. Ebert, J. Magn. Magn. Mater., 100 (1991) 241.

29. J. Kanamori, H. Katayama-Yoshida, K. Terakura, Hyp. Int., 9 (1981) 363.

30. L.J. Van der Pauw, Philips Res. Rpt., 16 (1961) 187.

Tableau 3.1 : Caractéristiques cristallographiques des composés RMn_6Ge_6 [1, 2].

Composé	a (Å)	c (Å)	V (Å^3)	type
$ScMn_6Ge_6$	5,177 (6)	8,084 (4)	187,6	$HfFe_6Ge_6$
YMn_6Ge_6	5,233 (2)	8,153 (3)	193,4	$HfFe_6Ge_6$
$NdMn_6Ge_6$	5,258 (1)	8,208 (1)	196,5	YCo_6Ge_6
$SmMn_6Ge_6$	5,245 (3)	8,187 (2)	195,0	YCo_6Ge_6
$GdMn_6Ge_6$	5,242 (2)	8,184 (3)	194,8	$HfFe_6Ge_6$
$TbMn_6Ge_6$	5,232 (1)	8,169 (2)	193,7	$HfFe_6Ge_6$
$DyMn_6Ge_6$	5,228 (1)	8,163 (2)	193,2	$HfFe_6Ge_6$
$HoMn_6Ge_6$	5,230 (1)	8,155 (2)	193,2	$HfFe_6Ge_6$
$ErMn_6Ge_6$	5,221 (2)	8,142 (3)	192,2	$HfFe_6Ge_6$
$TmMn_6Ge_6$	5,219 (1)	8,139 (1)	191,9	$HfFe_6Ge_6$
$YbMn_6Ge_6$	5,212 (1)	8,132 (1)	191,3	$HfFe_6Ge_6$
$LuMn_6Ge_6$	5,211 (1)	8,134 (3)	191,3	$HfFe_6Ge_6$

Tableau 3.2 : Principales caractéristiques magnétiques des composés RMn_6Ge_6 [1-17] (NCW= comportement non Curie-Weiss). Les deuxièmes températures de transition magnétique T_t sont issues des mesures magnétiques et/ou des expériences de diffraction des neutrons. L'arrangement magnétique correspondant (fig. 3.1) est indiqué entre parenthèses. La dernière colonne donne les valeurs du moment magnétique du manganèse à 2 K (à 300 K pour R= Sc) déterminées par diffraction des neutrons.

Composé	T_N (K)	T_C (K)	T_t (K)	Θ_p (K)	$\mu_{eff}\ Mn\ (\mu_B)$	$\mu_{Mn}\ (\mu_B)$
$ScMn_6Ge_6$	516 (af2)	-	-	500	3,05	0,92
YMn_6Ge_6	473 (af2)	-	80 (dc)	483	3,00	1,98
$NdMn_6Ge_6$	-	417 (foc)	35 (fop)	418	3,16	2,26
$SmMn_6Ge_6$	-	441(?)	-	439	3,09	-
$GdMn_6Ge_6$	-	463 (fip)	220 (fs)	NCW	-	-
$TbMn_6Ge_6$	427 (fs*)	-	420(fs) ; 85(sc)	NCW	-	2,04
$DyMn_6Ge_6$	423 (fs)	-	100 (sc)	NCW	-	1,94
$HoMn_6Ge_6$	466 (af2)	-	200 (ss)	NCW	-	1,94
$ErMn_6Ge_6$	475 (af2)	-	80 (ss)	NCW	-	2,03
$TmMn_6Ge_6$	482 (af2)	-	35 (ss)	NCW	-	1,81
$YbMn_6Ge_6$	480 (?)	-	-	449	2,75	-
$LuMn_6Ge_6$	509 (af2)	-	-	485	3,00	1,12

Chapitre 3

Les germaniures de manganèse

3.1 Données bibliographiques

3.1.1 Cristallochimie

Avant ce travail, 12 composés RMn_6Ge_6, pour lesquels R est un lanthanoïde (R= Nd, Sm, Tb-Lu) ou un élément apparenté (R= Sc, Y), avaient été stabilisés [1-2]. Tous les composés sont isotypes de $HfFe_6Ge_6$, mis à part $NdMn_6Ge_6$ et $SmMn_6Ge_6$ qui adoptent le type structural YCo_6Ge_6 (tableau 3.1). Le rayon atomique du germanium étant plus petit que celui de l'étain, les dimensions de la maille des germaniures RMn_6Ge_6 ($V\approx$ 190 Å^3) sont inférieures à celles des stannures RMn_6Sn_6 ($V\approx$ 235 Å^3). Enfin, les paramètres de maille de $YbMn_6Ge_6$, très proches de ceux de $LuMn_6Ge_6$, suggèrent que l'ytterbium est trivalent (ou pratiquement) dans ce composé. Par conséquent, tous les composés RMn_6Ge_6 connus avant cette étude impliquaient des éléments R trivalents (ou pratiquement pour R= Yb).

3.1.2 Propriétés magnétiques

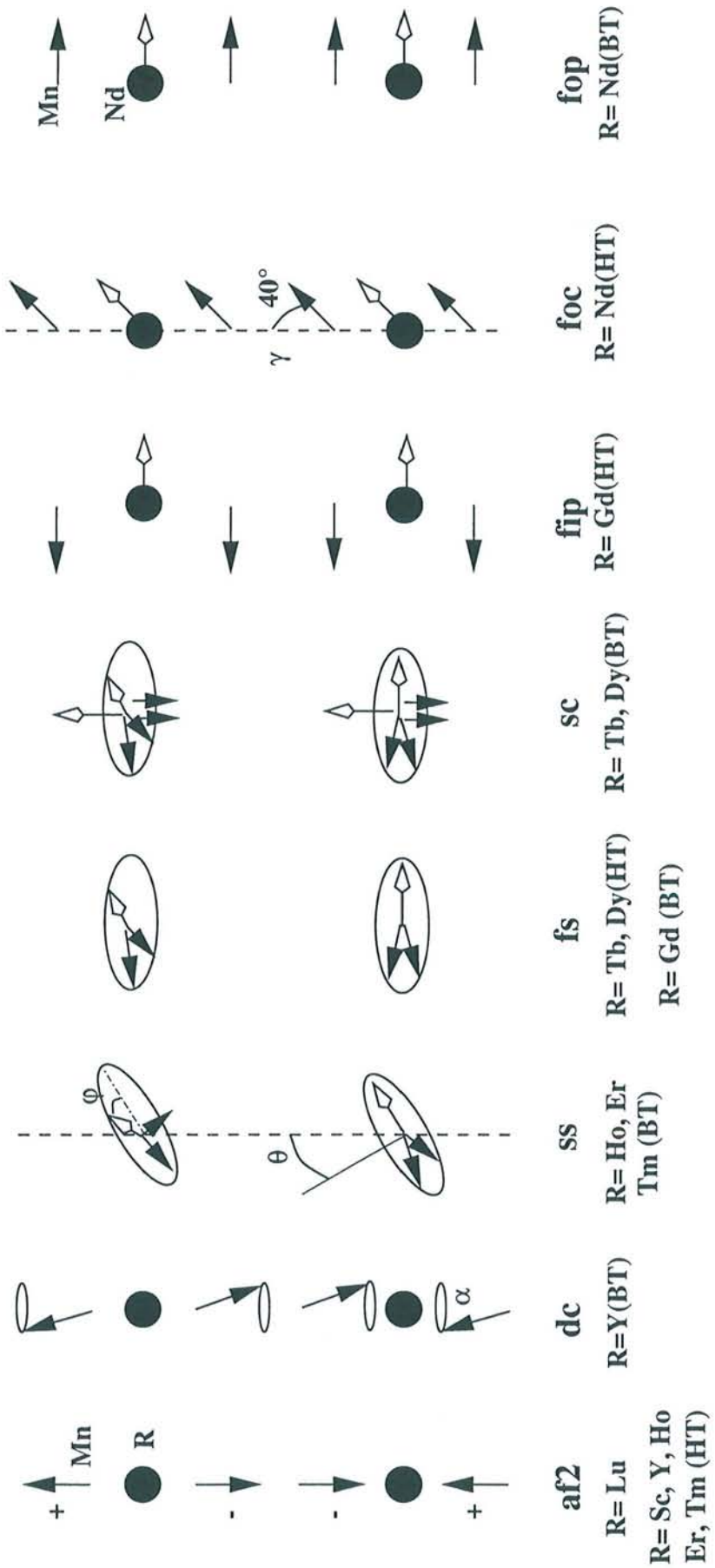
3.1.2.1 Propriétés magnétiques macroscopiques

Tous les composés s'ordonnent magnétiquement bien au-dessus de la température ambiante (tableau 3.2) [1-4]. Les températures de mise en ordre magnétique sont environ 150 K supérieures à celles des composés RMn_6Sn_6. Cette différence a été expliquée comme résultant des interactions Mn-Mn plus fortes engendrées par les distances Mn-Mn plus courtes dans les germaniures [1-2].

Par ailleurs, dans la famille RMn_6Ge_6, ces températures de mise en ordre diminuent lorsque le volume de la maille augmente (i.e. lorsque le rayon atomique de l'élément R augmente) et le couplage magnétique R-Mn influe peu sur les températures d'ordre.

En revanche, la nature de cette mise en ordre dépend de ce couplage : alors que la plupart des composés se mettent en ordre antiferromagnétiquement, la mise en ordre est de type ferro(ferri)magnétique pour R= Nd, Sm, Gd (et Tb en fonction du champ appliqué) [1-4, 7]. Ceci a été expliqué comme résultant à la fois du couplage magnétique R-Mn (proportionel à $(g-1)J$), qui au centre de la série est suffisament intense pour rompre l'antiferromagnétisme du sous-réseau de Mn, et des distances

Figure 3.1 : Représentation schématique des différents arrangements magnétiques existant dans la série RMn_6Ge_6 (R= Sc, Y, Nd, Gd-Tm, Lu).



Mn-Mn plus importantes qui tendent à affaiblir l'antiferromagnétisme du sous-réseau de Mn [3]. Pour cette raison, le comportement antiferromagnétique rencontré à plus basse température pour R= Gd et Tb serait dû au renforcement des interactions Mn-Mn antiferromagnétiques qui résulterait de la contraction des distances interatomiques [3]. Pour $TbMn_6Ge_6$, il y a en outre réapparition d'une faible aimantation spontanée à très basse température [3].

La plupart des autres composés à base de terres rares magnétiques présentent une seconde transition à basse température (R= Nd, Dy, Ho, Er, Tm) [3, 7] qui, dans le cas de $DyMn_6Ge_6$, correspond à l'apparition d'une faible aimantation spontanée [3].

L'étude du domaine paramagnétique de ces composés a été effectuée jusqu'à 900 K [1-2]. Pour R= Gd-Tm le comportement n'est pas de type Curie-Weiss [1-2]. Pour les autres composés (R= Sc, Y, Nd, Sm, Yb et Lu), l'inverse de la susceptibilité magnétique suit une loi de type Curie-Weiss. La valeur du moment effectif porté par le manganèse, calculée en utilisant la valeur théorique de l'ion libre R^{3+} ($g\sqrt{J(J+1)}$), est proche de $\mu_{eff}^{Mn} \approx 3,0\,\mu_B$. Les températures de Curie paramagnétiques fortement positives indiquent l'existence de fortes interactions ferromagnétiques. Pour $YbMn_6Ge_6$, il faut noter que la valeur de $\mu_{eff}^{Mn} = 2,75\,\mu_B$, déduite en utilisant la valeur théorique du moment effectif de Yb^{3+}, est sensiblement inférieure à celle des autres composés RMn_6Ge_6 [1-2]. Ce résultat pouvant peut-être indiquer un état de valence intermédiaire de l'ytterbium.

3.1.2.2 Structures magnétiques

Les structures magnétiques adoptées par les composés RMn_6Ge_6 (fig. 3.1) ont essentiellement été déduites d'expériences de diffraction des neutrons (R= Sc, Y, Nd, Tb-Tm et Lu) [5-13].

Pour R= Sc, Y et Lu, seul le sous-réseau de Mn est concerné. De T_N à $T_t \approx 80\,K$, YMn_6Ge_6 adopte un arrangement antiferromagnétique + - - + (i.e. **k**= <0, 0, 1/2>) [5] semblable à celui adopté à haute température par Lu-, Zr- et $HfMn_6Sn_6$, la seule différence se situant au niveau de la direction de facile aimantation axiale dans le cas des germaniures : les plans (001) de Mn sont ferromagnétiques et sont couplés ferromagnétiquement à travers la tranche Mn-Ge(2e)-Ge(2c)-Ge(2e)-Mn et antiferromagnétiquement dans la tranche Mn-[R,Ge(2d)]-Mn. D'après Schobinger-Papamantellos et al. [13], cet arrangement (af2) est adopté par $ScMn_6Ge_6$ à température ambiante et par $LuMn_6Ge_6$ dans tout le domaine ordonné. En revanche, la structure magnétique de YMn_6Ge_6 en dessous de $T_t \approx 80\,K$ diffère légérement de cet arrangement uniaxial par l'existence d'une faible composante planaire incommensurable, de vecteur de propagation **k'**= <0, 0, q_z> (q_z= 0,385 à 2 K), qui engendre une structure double-cône (dc) avec un demi-angle de cône α de 11° à 2 K [5].

Pour les composés Ho-, Er- et $TmMn_6Ge_6$ [9-11], seul le sous-réseau de Mn est ordonné magnétiquement à température ambiante. Il adopte l'arrangement antiferromagnétique uniaxial (+ - - +) rencontré pour les composés à base d'éléments R non magnétiques (R= Sc, Y, Lu). En dessous de T_t, d'autant plus élevée que $(g-1)J$ est grand (tableau 2), le sous-réseau R se met en ordre magnétiquement et, pour ces trois composés, l'arrangement magnétique évolue vers une structure incommensurable (**k'**= <0, 0, q_z>) baptisée "skewed spiral" (ss) [9-11]. Cette structure est représentée de manière schématique sur la figure 3.1 et peut être décrite de la façon suivante : les plans ferromagnétiques de R et Mn sont couplés de manière pratiquement antiferromagnétique selon la

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique
54600 VILLERS-LES-NANCY

séquence Mn(+)-R(-)-Mn(+), les moments sont situés dans un plan dont la normale fait un angle θ non nul avec l'axe c ($\theta \approx 60°$) ; les moments de l'unité structurale Mn(+)-R(-)-Mn(+) changent collectivement leur orientation d'un angle ϕ le long de la direction du vecteur **k'** ($\phi \approx 90°$).

$DyMn_6Ge_6$ et $TbMn_6Ge_6$ ont des comportements très semblables [6, 8, 12]. Dans ces deux composés les sous-réseaux R et Mn s'ordonnent simultanément. Aux plus basses températures ils adoptent une structure incommensurable (**k'**= <0, 0, q_z>) de type "spirale conique" (sc) : elle correspond à une structure hélimagnétique, dite "flat spiral" (fs), qui se décrit de la même manière que la structure "skewed spiral" mais l'angle θ entre la normale au plan des moments (Mn et R) et l'axe c est nul, à laquelle se superpose une composante axiale ferrimagnétique [6, 12]. Cette composante ferrimagnétique justifie la petite aimantation spontanée détectée par mesures d'aimantation. Au-dessus de T_t ($\approx$ 100 K), cette composante axiale ferrimagnétique disparaît, en accord avec les mesures macroscopiques, l'arrangement est alors de type "flat spiral" (fs) [6, 8, 12]. Enfin, $TbMn_6Ge_6$ se différencie de $DyMn_6Ge_6$ par la réapparition ("Re-entrant ferrimagnetism" [12]) d'une composante ferrimagnétique planaire au voisinage de la température de mise en ordre T_C. Cette composante ferrimagnétique planaire justifie l'allure des courbes thermomagnétiques et conduit à un arrangement de type "spirale distordue" (fs*) [12].

Dans le composé $NdMn_6Ge_6$, les sous-réseaux Nd et Mn s'ordonnent simultanément, le couplage R-Mn est cette fois ferromagnétique [7]. Entre 300 K et $T_t \approx 35$ K, les deux sous-réseaux ferromagnétiques couplés ferromagnétiquement (foc) font un angle $\gamma \approx 40°$ avec l'axe c. En dessous de $T_t \approx$ 35 K, les moments se trouvent dans le plan de base (fop).

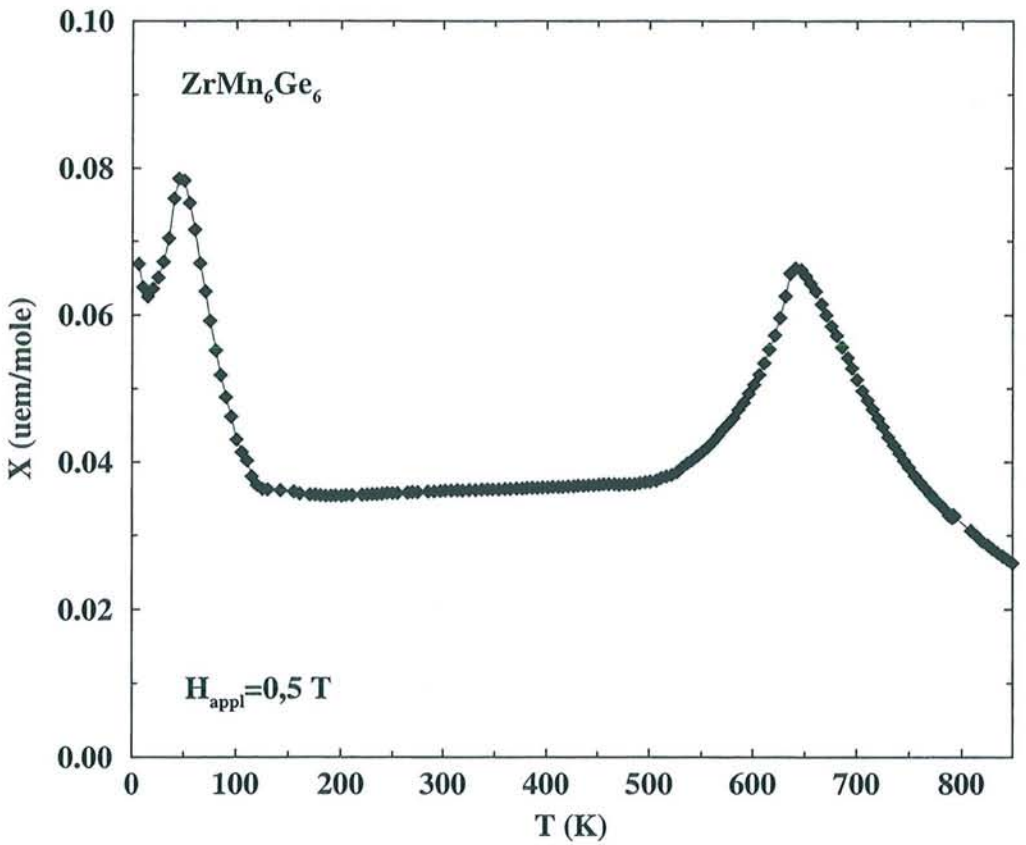
Enfin, le composé $GdMn_6Ge_6$ a été l'objet de nombreuses études par spectrométrie Mössbauer ^{155}Gd [14], RMN du ^{73}Ge [4, 15, 17], RMN du $^{155/157}$Gd [16, 17] et RMN du ^{55}Mn [17]. Ces travaux ont permis de montrer qu'à haute température les deux sous-réseaux sont ferromagnétiques et couplés ferrimagnétiquement, les moments se trouvant dans le plan de base. Le composé est alors un ferrimagnétique planaire (fip). En dessous de $T_t \approx 220$ K, la structure est de type "flat spiral" (fs) analogue à celle observée à haute température dans $DyMn_6Ge_6$ et $TbMn_6Ge_6$.

On constate donc que les arrangements magnétiques rencontrés dans la série RMn_6Ge_6 sont encore plus variés et complexes que ceux de la famille RMn_6Sn_6. Il ne semble pas exister, au niveau de la direction de facile aimantation, de systématique aussi marquée que dans le cas des composés RMn_6Sn_6 pour lesquels la direction de facile aimantation planaire du sous-réseau de Mn entre en compétition avec la direction de facile aimantation axiale des éléments R à coefficients de Stevens (α_J) négatifs (R= Nd, Tb, Dy et Ho). En effet, bien que la direction de facile aimantation du sous-réseau de Mn soit avant tout axiale dans les germaniures, compte tenu des structures magnétiques uniaxiales signalées pour les composés RMn_6Ge_6 impliquant un sous-réseau R non magnétique (R= Sc, Y (HT) et Lu) ou non ordonné (R= Ho, Er, Tm à haute température), on remarque que YMn_6Ge_6 présente une petite composante planaire en dessous de 80 K et que la direction de facile aimantation planaire dans $GdMn_6Sn_6$ est plutôt intrigante, car pour le gadolinium, ion S, les effets de champ cristallin sont négligeables. D'autre part, le composé à l'holmium ($\alpha_J < 0$) adopte un arrangement magnétique identique à celui des composés base thulium et erbium ($\alpha_J > 0$) mais différent de ceux de Dy- et $TbMn_6Ge_6$.

Tableau 3.3 : Caractéristiques cristallographiques et magnétiques de $ZrMn_6Ge_6$.

a (Å)	c (Å)	T_N (K)	Θ_p (K)	μ_{eff}^{Mn} (μ_B)
5,155 (1)	8,126 (2)	640	542	3,27

Figure 3.2 : Variation thermique de la susceptibilité magnétique de $ZrMn_6Ge_6$ (H_{appl}= 0,5 T).



A 2 K, les valeurs de moments magnétiques déterminées par diffraction des neutrons sont voisines de celles de l'ion libre gJ pour l'élément R et proches de $\mu_{Mn} \approx 2,0\,\mu_B$ pour le manganèse, quel que soit le composé considéré. Cependant, Schobinger et al. ont publié une valeur de $\mu_{Mn} = 1,12\,\mu_B$ dans $LuMn_6Ge_6$ à 1,8 K et de $\mu_{Mn} = 0,92\,\mu_B$ dans $ScMn_6Ge_6$ à température ambiante (soit plus de 200 K en dessous de la température de Néel). Ces valeurs du moment magnétique du Mn, bien inférieures à celles observées dans les autres composés RMn_6Ge_6 (tableau 3.2), étaient plutôt surprenantes.

Plan de l'étude expérimentale

Nous avons dans un premier temps essayé d'étendre au maximum la famille RMn_6Ge_6 aux éléments R non trivalents. Nos nombreux essais de synthèse nous ont permis de préparer le nouveau composé $ZrMn_6Ge_6$.

Après avoir déterminé les propriétés magnétiques de ce composé et ainsi observé l'influence de la valence de R sur les caractéristiques magnétiques du sous-réseau de Mn, nous présentons les résultats de notre étude par diffraction des neutrons des composés $LuMn_6Ge_6$, $ScMn_6Ge_6$ et $YbMn_6Ge_6$. Cette étude a un double objectif :

- définir les structures magnétiques de $ScMn_6Ge_6$ (à basse température) et de $YbMn_6Ge_6$, pour lesquelles, assez curieusement, aucune donnée ne figure dans la littérature alors que le reste de la famille RMn_6Ge_6 a été étudié,
- vérifier les valeurs surprenantes de μ_{Mn} ($\approx 1\ \mu_B$) rapportées pour $ScMn_6Ge_6$ à température ambiante et pour $LuMn_6Ge_6$ entre 300 K et 1,5 K [13].

3.2 Etude du nouveau composé $ZrMn_6Ge_6$

3.2.1 Cristallochimie et propriétés magnétiques macroscopiques

Le nouveau composé $ZrMn_6Ge_6$ a été préparé par réaction à l'état solide à 800°C. Les clichés de diffraction X indiquent sans ambiguïté que ce composé est isotype de $HfFe_6Ge_6$. Les valeurs des paramètres de mailles sont présentées dans le tableau 3.3, elles sont très proches de celles de $ScMn_6Ge_6$.

La susceptibilité magnétique de $ZrMn_6Ge_6$ a été mesurée entre 4,2 K et 900 K sous un champ appliqué de 0,5 T (fig 3.2). Comme pour tous les autres composés RMn_6Ge_6 impliquant un élément R non magnétique, la mise en ordre est de type antiferromagnétique. La température de mise en ordre du sous réseau de manganèse (T_N= 640 K), la plus élevée dans la série RMn_6Ge_6, est supérieure de plus de 120 K à celle des composés RMn_6Ge_6 à base d'éléments R trivalents. Ce résultat indique que, analogiquement au comportement des stannures RMn_6Sn_6, la température de mise en ordre du sous-réseau de manganèse des composés RMn_6Ge_6 est d'autant plus élevée que la valence de R est grande.

Figure 3.3 : Diffractogrammes neutroniques de $ZrMn_6Ge_6$ à 300 K et 2 K (λ =2,410 Å).

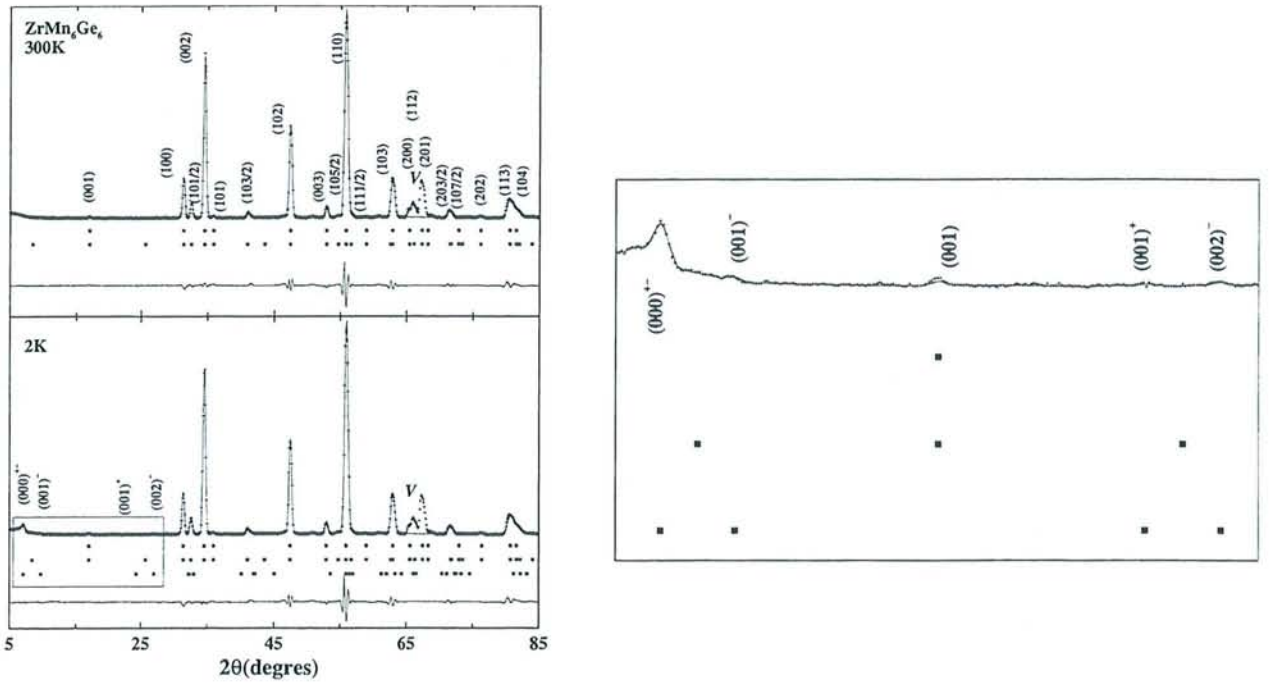


Tableau 3.4 : Paramètres issus des affinements des diffractogrammes neutroniques de $ZrMn_6Ge_6$ à 300 K et 2 K.

	300 K	2 K
a (Å)	5,142 (1)	5,127 (1)
c (Å)	8,104 (1)	8,089 (1)
z_{Mn}	0,252 (1)	0,252 (1)
z_{Ge}	0,163 (1)	0,162 (1)
$\mu_{Mn}^{\parallel}$ (μ_B)	2,06 (5)	2,14 (5)
$\mu_{Mn}^{\perp}$ (μ_B)	_	0,23 (2)
μ_{Mn} (μ_B)	2,06 (5)	2,15 (5)
q_z (u.r.r.)	-	0,422 (2)
α (°)	-	≈ 6
R_n (%)	2,76	3,29
$R_m^{\parallel}$ (%)	11,20	8,57
$R_m^{\perp}$ (%)	-	14,20
R_{wp} (%)	12,40	12,30
R_e (%)	1,54	0,83

La courbe thermomagnétique présente un seconde transition (de type antiferromagnétique) à plus basse température ($T_t \approx 50$ K). Compte tenu de son intensité, cette seconde transition est certainement intrinsèque à $ZrMn_6Ge_6$, car si une impureté antiferromagnétique en était responsable nous devrions facilement l'avoir détectée par diffraction X. La diffraction des neutrons nous permettra d'expliquer cette seconde transition.

Enfin, dans le domaine paramagnétique, le comportement de l'inverse de la susceptibilité magnétique suit une loi de type Curie-Weiss. Comme pour les autres membres de la famille RMn_6Ge_6, la température de Curie paramagnétique est élevée (Θ_p= 542 K), en accord avec le couplage ferromagnétique intraplanaire propre aux composés RT_6X_6, et la valeur du moment effectif du manganèse est proche de $\approx 3\ \mu_B$ (tableau 3.3).

3.2.2 Structures magnétiques

Plusieurs diagrammes de diffraction neutronique ont été collectés entre 300 K et 2 K avec le diffractomètre haut-flux D20 ($\lambda = 2,41$ Å). En supplément des raies d'origine nucléaire, on observe la présence de raies de surstructures d'origine magnétique. Entre 300 K et $T_t \approx 50$ K, ces raies magnétiques peuvent toutes être indexées à l'aide d'un vecteur de propagation **k**= <0, 0, 1/2> (i.e. la maille magnétique se déduit de la maille chimique par doublement du paramètre *c*). En dessous de $T_t \approx$50 K, température correspondant à la seconde transition détectée sur la courbe thermomagnétique, il apparaît un nouvel ensemble de raies magnétiques de faible intensité sans que l'intensité des raies (*hkl/2*) en soit affectée. Ces raies magnétiques supplémentaires s'indexent au moyen d'un vecteur de propagation incommensurable **k'**= <0, 0, q_z> (fig. 3.3).

Dans l'ensemble du domaine de température étudié, les faibles valeurs de R_n (tableau 3.4) obtenues en considérant une maille type $HfFe_6Ge_6$ confirment l'absence de déviations significatives à ce type structural.

3.2.2.1 Structure magnétique pour T> 50 K

Sur le diffractogramme obtenu à 300 K (fig. 3.3), on constate que les raies magnétiques (*00l/2*) sont absentes, ce qui indique que le moments magnétiques sont orientés suivant l'axe *c*. Les meilleurs affinements conduisent à un arrangement antiferromagnétique, type af2 (fig. 3.4), identique à celui observé à température ambiante dans YMn_6Ge_6 [5], $LuMn_6Ge_6$ [13], $ScMn_6Ge_6$ [13], $HoMn_6Ge_6$ [9], $ErMn_6Ge_6$ [10] et $TmMn_6Ge_6$ [11] : les plans (001) ferromagnétiques de Mn sont empilés le long de l'axe *c* selon la séquence + - - + (fig 3.4), les moments pointant suivant *c*. A 300 K, la valeur affinée du moment magnétique du manganèse est $\mu_{Mn}^{\parallel} = 2,06(5)\ \mu_B$ (tableau 3.4).

3.2.2.2 Structure magnétique à 2 K

A 2 K (fig 3.3), la composante q_z du vecteur de propagation **k'**= <0, 0, q_z> vaut q_z= 0,422(2) u.r.r.. La présence des raies $(00l)^{\pm}$ indique que la composante magnétique correspondant au vecteur de propagation **k'**= <0, 0, q_z> s'écarte de l'axe *c*. Par conséquent, en considérant que les deux

Figure 3.4 : a) structure magnétique pour R= Sc, Y, Yb, Lu, Zr au-dessus de T_t (af2) ; b) structure magnétique pour R= Y, Lu et Zr en dessous de T_t (dc).

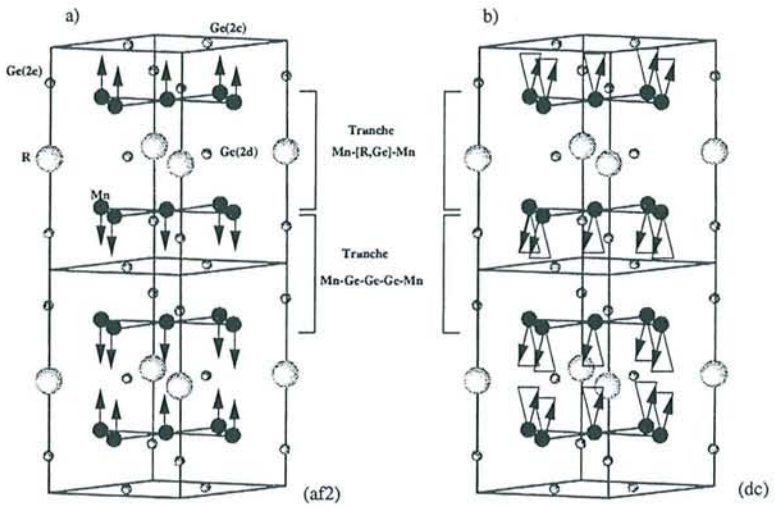
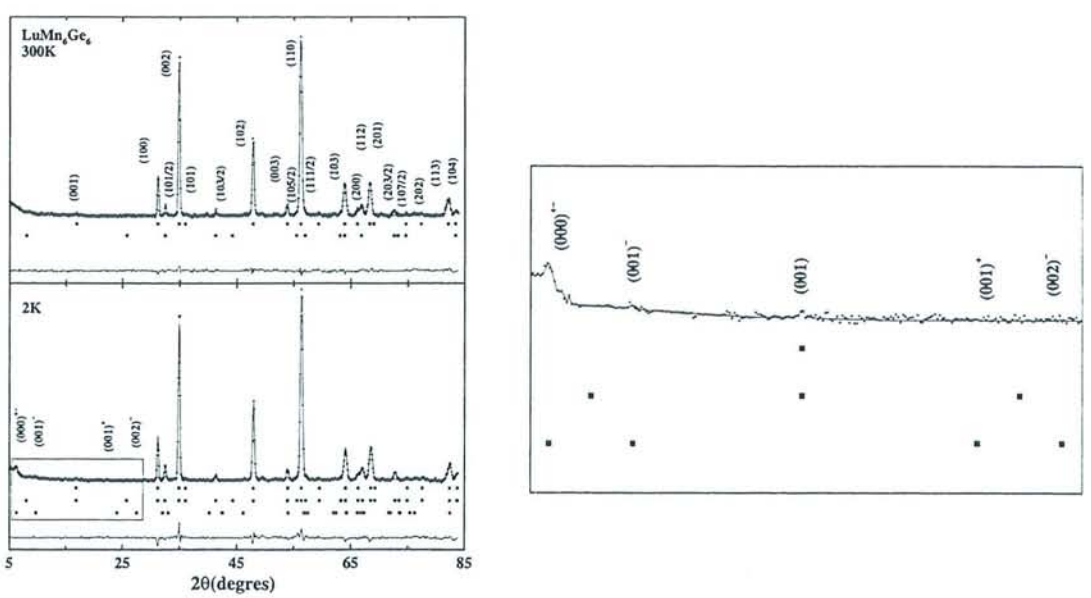


Tableau 3.5 : Paramètres issus des affinements des diffractogrammes neutroniques de $LuMn_6Ge_6$, $ScMn_6Ge_6$ et $YbMn_6Ge_6$ à 300 K .

Composé	$LuMn_6Ge_6$	$ScMn_6Ge_6$	$YbMn_6Ge_6$
a (Å)	5,215 (1)	5,161 (1)	5,199 (1)
c (Å)	8,140 (1)	8,076 (1)	8,112 (2)
z_{Mn}	0,250 (2)	0,252 (1)	0,251 (2)
z_{Ge}	0,159 (1)	0,166 (1)	0,163 (2)
μ_{Mn} (μ_B)	1,86 (7)	1,94 (7)	1,78 (9)
R_n (%)	5,35	4,81	4,74
R_m (%)	15,30	17,60	16,90
R_{wp} (%)	18,70	8,79	15,30
R_e (%)	14,20	1,30	2,17

Figure 3.5 : Diffractogrammes neutroniques de $LuMn_6Ge_6$ à 300 K et 2 K (λ= 2,487 Å).



vecteurs de propagation **k** et **k'** appartiennent à la même phase magnétique, l'arrangement magnétique du sous-réseau de Mn dans $ZrMn_6Ge_6$ en dessous de 50 K est identique à celui de YMn_6Ge_6 en dessous de 80 K [5] et correspond à une structure antiferromagnétique double-cône, type dc (fig. 3.4). La contribution relative à la composante axiale $\mu_{Mn}^{\parallel}$ est donnée par l'intensité des satellites définis par le vecteur **k**= <0, 0, 1/2>, celle de la composante planaire hélimagnétique $\mu_{Mn}^{\perp}$ est corrélée à l'intensité des satellites **k'**= <0, 0, q_z>. A 2 K, les affinements conduisent à un demi-angle de cône $\alpha \approx 6°$ et à une valeur du moment du manganèse de $\mu_{Mn} = 2,15(5)\ \mu_B$ (tableau 3.4). D'autre part, analogiquement au comportement des composés RMn_6Sn_6 (R= Sc, Y, Lu, Zr et Hf), l'angle de rotation de la composante planaire incommensurable est grand dans la tranche Mn-[R,Ge(2d)]-Mn ($\chi_1 \approx 123°$) et plus petit (proche du couplage ferromagnétique) dans la tranche Mn-Ge(2e)-Ge(2c)-Ge(2e)-Mn ($\chi_2 \approx 29°$).

3.3 Etude par diffraction des neutrons des composés $LuMn_6Ge_6$, $ScMn_6Ge_6$ et $YbMn_6Ge_6$

Les composés $ScMn_6Ge_6$ et $YbMn_6Ge_6$ ont été préparés à 800°C. Un léger excès de 10% en ytterbium a été employé pour la préparation de $YbMn_6Ge_6$. En accord avec les données de la littérature, ces deux composés sont isotypes de $HfFe_6Ge_6$.

Pour l'analyse de la structure magnétique de $LuMn_6Ge_6$ nous avons utilisé des données collectées avec DN5 (Réacteur Siloé, $\lambda = 2,487$ Å), donc antérieures à l'entame du présent travail. Les données neutroniques de $ScMn_6Ge_6$ et $YbMn_6Ge_6$ ont été enregistrées sur D1B ($\lambda = 2,522$ Å).

Pour chaque composé, quelques diffractogrammes ont été collectés entre 300 K et 2 K. A température ambiante, les diagrammes de diffraction sont identiques pour les trois composés et analogues à celui de $ZrMn_6Ge_6$ à 300 K : outre les raies d'origine nucléaire il existe des raies magnétiques qui s'indexent en considérant un vecteur de propagation **k**= <0, 0, 1/2>. En ce qui concerne $ScMn_6Ge_6$ et $LuMn_6Ge_6$, ces observations expérimentales sont en parfait accord avec celles de la référence [13], alors qu'aucune donnée neutronique relative à $YbMn_6Ge_6$ ne figure dans la littérature.

Quel que soit le composé considéré, on observe à plus basse température (T_t) une évolution du diagramme de diffraction que nous détaillerons par la suite. Remarquons dès à présent que l'allure des diffractogrammes à basse température diffère très nettement d'un composé à l'autre (fig. 3.5 et 3.6) et signalons que la transition se produit vers $T_t \approx$ 30 K pour $LuMn_6Ge_6$, $T_t \approx$ 40 K pour $YbMn_6Ge_6$ et $T_t \approx$ 255 K pour $ScMn_6Ge_6$.

3.3.1 Structure magnétique haute température de $LuMn_6Ge_6$, $ScMn_6Ge_6$ et $YbMn_6Ge_6$

Pour ces trois composés, les diagrammes de diffraction neutronique obtenus à 300 K, identiques à celui de $ZrMn_6Ge_6$, impliquent un arrangement magnétique identique, type af2 (fig 3.4) : plans (001) ferromagnétiques de Mn empilés suivant l'axe *c* selon la séquence (+ - - +), les moments étant

Figure 3.6 : Diffractogrammes neutroniques de $ScMn_6Ge_6$ et $YbMn_6Ge_6$ à 300 K et 2 K (λ = 2,522 Å).

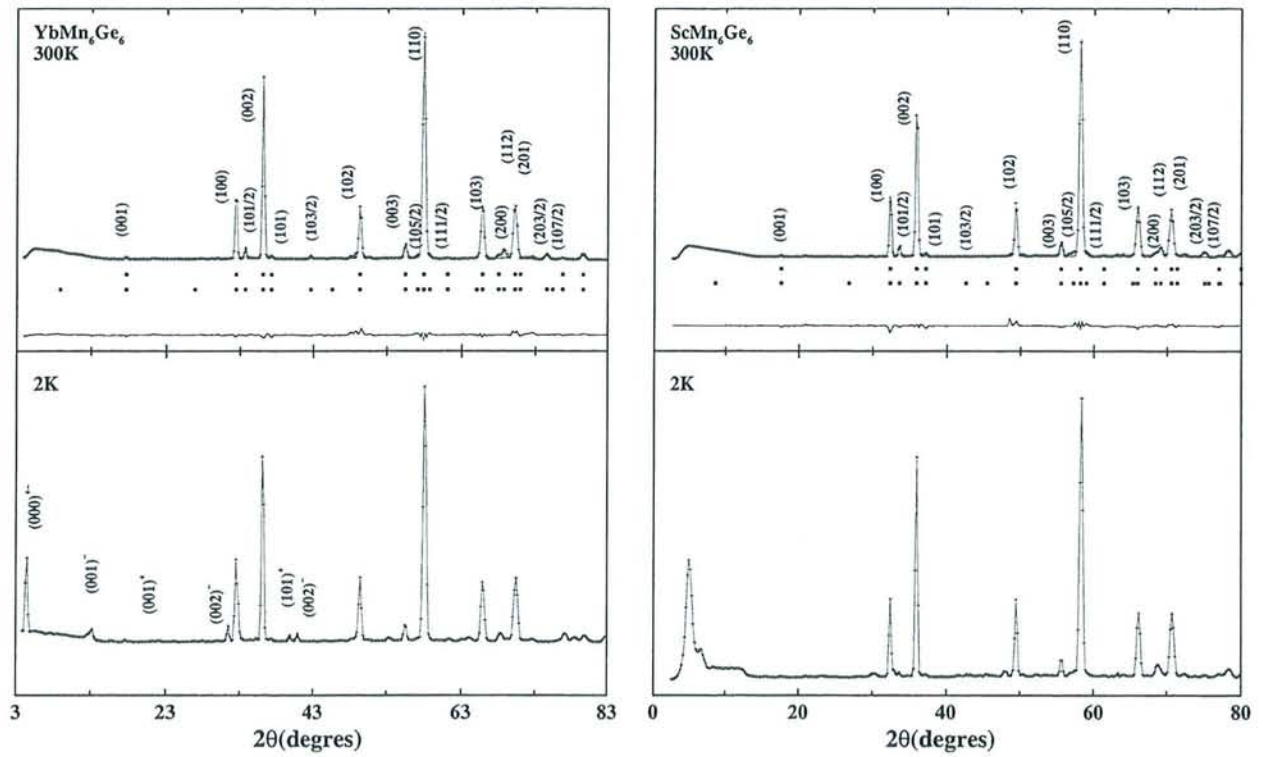


Tableau 3.6 : Paramètres issus des affinements du diffractogramme neutronique de $LuMn_6Ge_6$ à 2 K.

a (Å)	5,195 (1)
c (Å)	8,108 (1)
z_{Mn}	0,256 (1)
z_{Ge}	0,159 (1)
$\mu^{\parallel}_{Mn}$ (μ_B)	2,11 (6)
$\mu^{\perp}_{Mn}$ (μ_B)	0,22 (3)
μ_{Mn} (μ_B)	2,12 (7)
q_z (u.r.r.)	0,402 (2)
α (°)	≈ 6
χ_1 (°)	≈ 140
χ_2 (°)	≈ 5
R_n (%)	6,38
$R^{\parallel}_m$ (%)	15,80
$R^{\perp}_m$ (%)	18,40
R_{wp} (%)	17,30
R_e (%)	11,90

dirigés suivant l'axe c. La valeur affinée du moment magnétique est dans tous les cas proche de $\mu_{Mn} \approx 2\,\mu_B$ (tableau 3.5).

En ce qui concerne $LuMn_6Ge_6$ et $ScMn_6Ge_6$, ces valeurs de μ_{Mn} sont en complet désaccord avec celles, extrêmement surprenantes ($\mu_{Mn} \approx 1\,\mu_B$), signalées par Schobinger-Papamantellos et al. [13]. Les valeurs trouvées par ces auteurs sont inférieures de moitié à celles issues de la présente étude et à celles rencontrées pour tous les autres composés RMn_6Ge_6. Il est fort probable que les résultats erronés de la référence [13] proviennent, lors de l'utilisation du programme FULLPROF, d'un problème de "normalisation" du facteur d'échelle de la maille magnétique par rapport à celui de la maille chimique. Il faut noter que cette correction est à appliquer aux autres résultats de Schobinger-Papamantellos dès lors qu'il a été nécessaire de doubler le paramètre c pour décrire l'arrangement magnétique. Cette correction est ainsi valable pour les phases haute température de (Ho-Tm)Mn_6Ge_6 [9-11].

3.3.2 Structure magnétique basse température de $LuMn_6Ge_6$

A basse température ($T < T_t$) le comportement de $LuMn_6Ge_6$ est analogue à celui de $ZrMn_6Ge_6$: il apparaît un deuxième ensemble de satellites magnétiques de faible intensité qui s'indexe à l'aide d'un vecteur de propagation $\mathbf{k'} = \langle 0, 0, q_z \rangle$. A 2 K, la composante q_z du vecteur de propagation vaut $q_z = 0{,}402(2)$ u.r.r. .

Ce résultat implique une structure antiferromagnétique double-cône identique à celle de $ZrMn_6Ge_6$ et YMn_6Ge_6 [5] à basse température. Les divers paramètres issus des affinements, définis de la même manière qu'à la section précédente, sont rassemblés dans le tableau 3.6.

Cette transition vers une structure double-cône n'est pas signalée par Schobinger-Papamentellos et al. [13]. En raison de la faible amplitude de la composante planaire ($\mu_{Mn}^{\perp} = 0{,}22(3)\ \mu_B$), seul le satellite $(000)^{\pm}$ est clairement discernable (figure 3.5). Pour la longueur d'onde utilisée par ces auteurs ($\lambda = 2,427$ Å), ce pic devrait apparaître à $2\theta = 5,1°$. Etant donné que ces auteurs ont travaillé dans l'intervalle angulaire $10° < 2\theta < 90°$, ils n'ont pu mettre en évidence l'existence de la structure double-cône à basse température.

3.3.3 Diffractogrammes basse température de $YbMn_6Ge_6$ et $ScMn_6Ge_6$

3.3.3.1 $YbMn_6Ge_6$

En dessous de $T_t = 40$ K, les raies magnétiques (*hkl/2*) disparaissent en faveur d'un nouvel ensemble de satellites magnétiques qui s'indexe en considérant un vecteur de propagation $\mathbf{k'} = \langle 0, 0, q_z \rangle$. La dépendance thermique de la composante q_z est faible et, à 2 K, $q_z \approx 0,251$ u.r.r. (fig 3.6).

Cet ensemble de satellites est équivalent à ceux observés par Schobinger-Papamentellos et al. pour les phases basse température de $HoMn_6Ge_6$ [9], $ErMn_6Ge_6$[10] et $TmMn_6Ge_6$ [11]. Cependant, les essais d'affinements entrepris en considérant l'arrangement magnétique de type "skewed spiral", valable pour (Ho-Tm)Mn_6Ge_6 à basse température [9-11], n'ont pas été concluants. Par la suite, les tentatives effectuées en considérant divers arrangements magnétiques ("flat spiral", "spirale

cycloïde" ...), avec ou sans mise en ordre du sous-réseau d'ytterbium trivalent, n'ont pas non plus permis de prendre en compte correctement l'intensité des satellites magnétiques.

Par conséquent, nous nous contentons de donner une brève interprétation qualitative de ce diffractogramme : l'existence des satellites (*00l*) indique que les moments magnétiques ne sont plus situés le long de l'axe *c*. D'autre part, par analogie avec le comportement de (Ho-Tm)Mn_6Ge_6, la transition magnétique présente à basse température dans $YbMn_6Ge_6$ est probablement associée à la mise en ordre magnétique du sous-réseau d'ytterbium. Pour l'affinement des spectres basse température nous avons utilisé le facteur de forme de l'ion ytterbium trivalent, il est possible que les problèmes de prise en compte de l'intensité des raies magnétiques aient pour origine une déviation à ce facteur de forme engendrée par un état de valence intermédiaire de l'ytterbium.

3.3.3.2 $ScMn_6Ge_6$

En dessous de $T_t \approx 255$ K, on observe l'apparition de satellites magnétiques incommensurables de type **k'**= <0, 0, q_z> dont la position angulaire évolue peu avec la température. Dans le même temps, l'intensité des satellites correspondant au vecteur de propagation **k**= <0, 0, 1/2> diminue considérablement. Pour l'indexation des nouveaux satellites il est nécessaire de considérer au moins deux vecteurs de propagation **k'**= <0, 0, q_z> avec $q_{z_i} \approx 0{,}3$ u.r.r. . Le diffractogramme obtenu à 2 K est représenté figure 3.6.

Il est toujours délicat d'analyser une telle structure multi-**k** [18]. Des essais ont été effectués en postulant à la fois que les vecteurs **k'** appartiennent à des phases (héli)magnétiques distinctes et que le vecteur **k**= <0, 0, 1/2> est commun à ces phases magnétiques. Ce modèle revient à considérer que plusieurs phases antiferromagnétiques double-cône différentes sont présentes au sein de l'échantillon. Ces essais, bien que donnant des ajustements de qualité acceptable, conduisent à des valeurs du moment magnétique du manganèse de $\mu_{Mn} \approx 1,4\,\mu_B$, bien trop faibles pour considérer que ce modèle est correct.

A nouveau, il nous est seulement possible d'affirmer que les moments magnétiques portés par le manganèse s'écartent fortement de l'axe *c*.

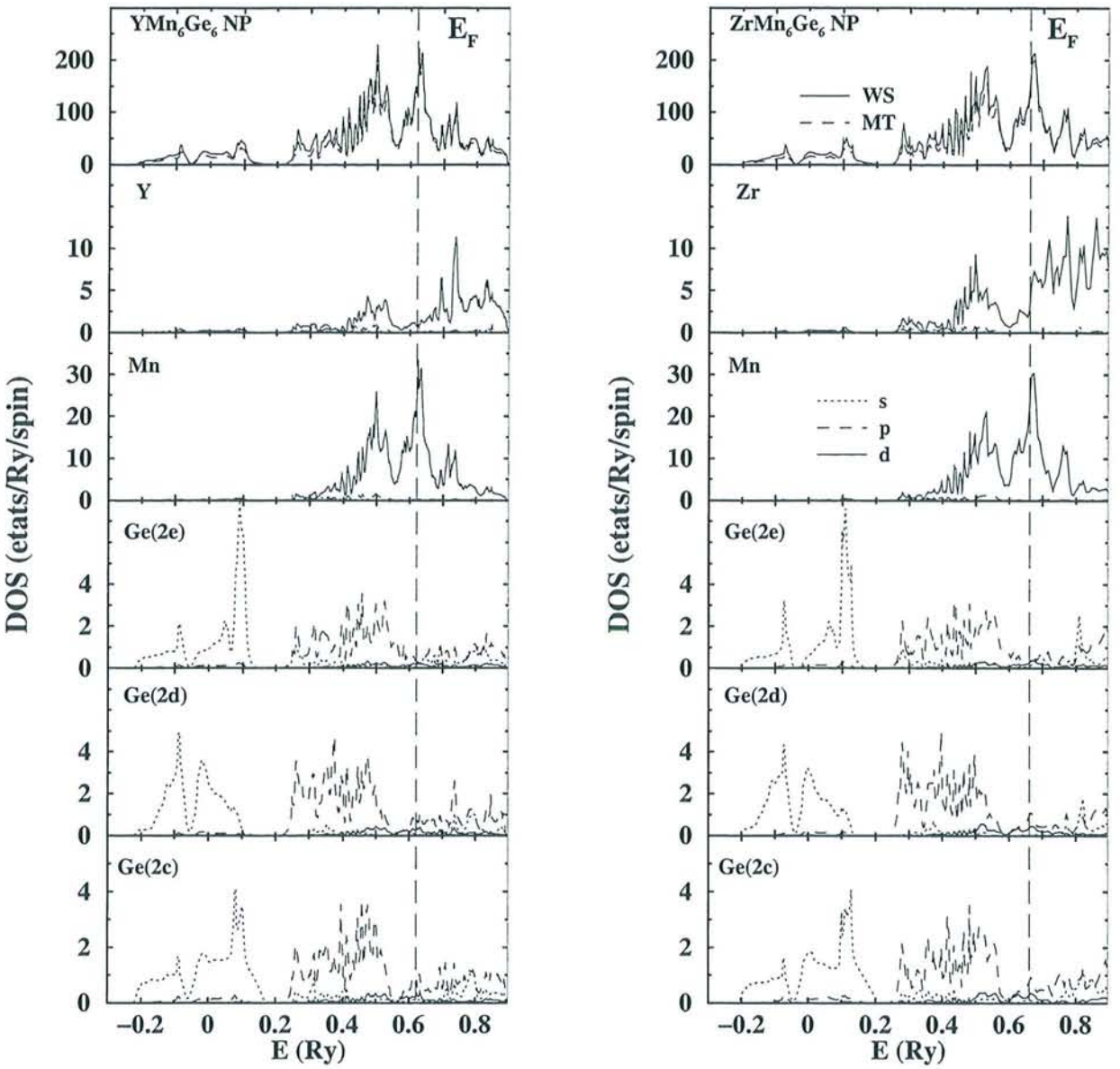
3.4 Structure électronique de YMn_6Ge_6 et $ZrMn_6Ge_6$

Cette étude nous permettra essentiellement d'observer l'effet de la substitution de l'étain par le germanium sur la structure électronique.

Les paramètres cristallins (a, c, z_{Mn}, $z_{Ge(2e)}$) utilisés pour le calcul de la structure électronique de l'état fondamental de YMn_6Ge_6 et $ZrMn_6Ge_6$ sont issus des données expérimentales obtenues à basse température. Pour ces deux composés le remplissage optimal de la cellule de Wigner-Seitz ($\approx$ 62 %) a été obtenu en utilisant des sphères "muffin-tin" de rayons : $\approx$ 2,90 u.a. pour le site R, $\approx$ 2,40 u.a. pour le site Mn et $\approx$ 2,35 u.a. pour les sites de germanium.

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique
54600 VILLERS-LES-NANCY

Figure 3.7 : Courbes de densité d'états des composés YMn_6Ge_6 et $ZrMn_6Ge_6$ dans l'état non polarisé (NP).



3.4.1 Calculs non polarisés

Les courbes de densité d'états (totale par cellule de Wigner-Seitz et à l'intérieur des sphères "muffin-tin" ; décomposée en fonction de l sur chacun des sites de la structure) issues des calculs non polarisés sont présentées sur la figure 3.7. Elles ressemblent, évidemment, étroitement à celles des stannures RMn_6Sn_6 (chapitre 2).

Les courbes de densité d'états totale sont dominées par deux régions de DOS très intense, la plus intense est située au voisinage du niveau de Fermi, la seconde s'étend de $E \approx +0,20\,Ry$ à $E \approx +0,55\,Ry$. Ce sont les états d de Mn qui contribuent majoritairement à ces deux régions. D'ailleurs, pour les états d de Mn, bien que la substitution de l'étain par le germanium entraîne une plus grande dispersion des états électroniques causée par la contraction des distances interatomiques, la densité d'états au niveau de Fermi pour les deux directions de spin $n_d^{Mn}(E_F) \approx 50\,états/Ry$ est suffisante pour que le critère de Stoner $I.n(E_F) > 1$ soit satisfait.

Pour des énergies supérieures à $E \approx +0,70\,Ry$ on distingue une structure moins intense constituée de plusieurs petits pics. Comme on l'a vu au chapitre précédent, ces pics recèlent les états antiliants issus des liaisons $d(R) - 3d(Mn)$ et $Ge - Mn$. En effet, sur les courbes de DOS du site R (= Y et Zr), on constate que les états de symétrie d de R sont répartis dans deux régions de DOS plus intense séparées l'une de l'autre par une zone de faible DOS. De R= Y à R= Zr, les états d du site R deviennent de plus en plus profonds et de plus en plus nombreux. Cette structure à "deux pics" reflètent les états liants (basse énergie) et antiliants (haute énergie) issus de l'hybridation $d(R)-3d(Mn)$. D'autre part, comme cela est généralement observé dans les composés intermétalliques alliant un métal de transition à un métalloïde, les états antiliants de la liaison $p(Ge) - 3d(Mn)$ sont également situés au sommet de la bande $3d$.

En ce qui concerne les états s du germanium, ils sont, dans leur grande majorité, situés dans la zone de plus basse énergie $E < +0,20\,Ry$. Comme on l'observe sur les courbes de DOS totales et contrairement aux stannures RMn_6Sn_6, ces états sont séparés des autres états de valence (i.e. la densité d'états totale est discontinue). Pour des énergies supérieures à $E = +0,20\,Ry$, on note l'existence de petites contributions de symétrie s, provenant probablement de la "queue" des fonctions d'onde de symétrie d sur le site Mn et n'ayant donc qu'une implication négligeable dans la liaison chimique [19]. Par conséquent, comme cela est généralement observé dans les composés intermétalliques, les états s de Ge (et plus généralement du métalloïde) ne participent pas à la liaison chimique [19, 20].

En résumé, la structure électronique des composés RMn_6Ge_6 est très voisine de celle des stannures RMn_6Sn_6. Cependant, contrairement aux stannures, les états s du germanium sont séparés des autres états de valence.

3.4.2 Calculs polarisés

Dans l'état magnétique, le calcul de la structure électronique de l'état fondamental a été effectué en considérant la structure antiferromagnétique + - - +. Cette structure n'est stable qu'au-dessus de T_t ($\approx$ 50 K pour R= Zr ; $\approx$ 80 K pour R= Y), mais la méthode que nous employons ne permet pas

Figure 3.8 : Courbes de densité d'états des composés YMn_6Ge_6 et $ZrMn_6Ge_6$ dans l'état antiferromagnétique (+ - - +).

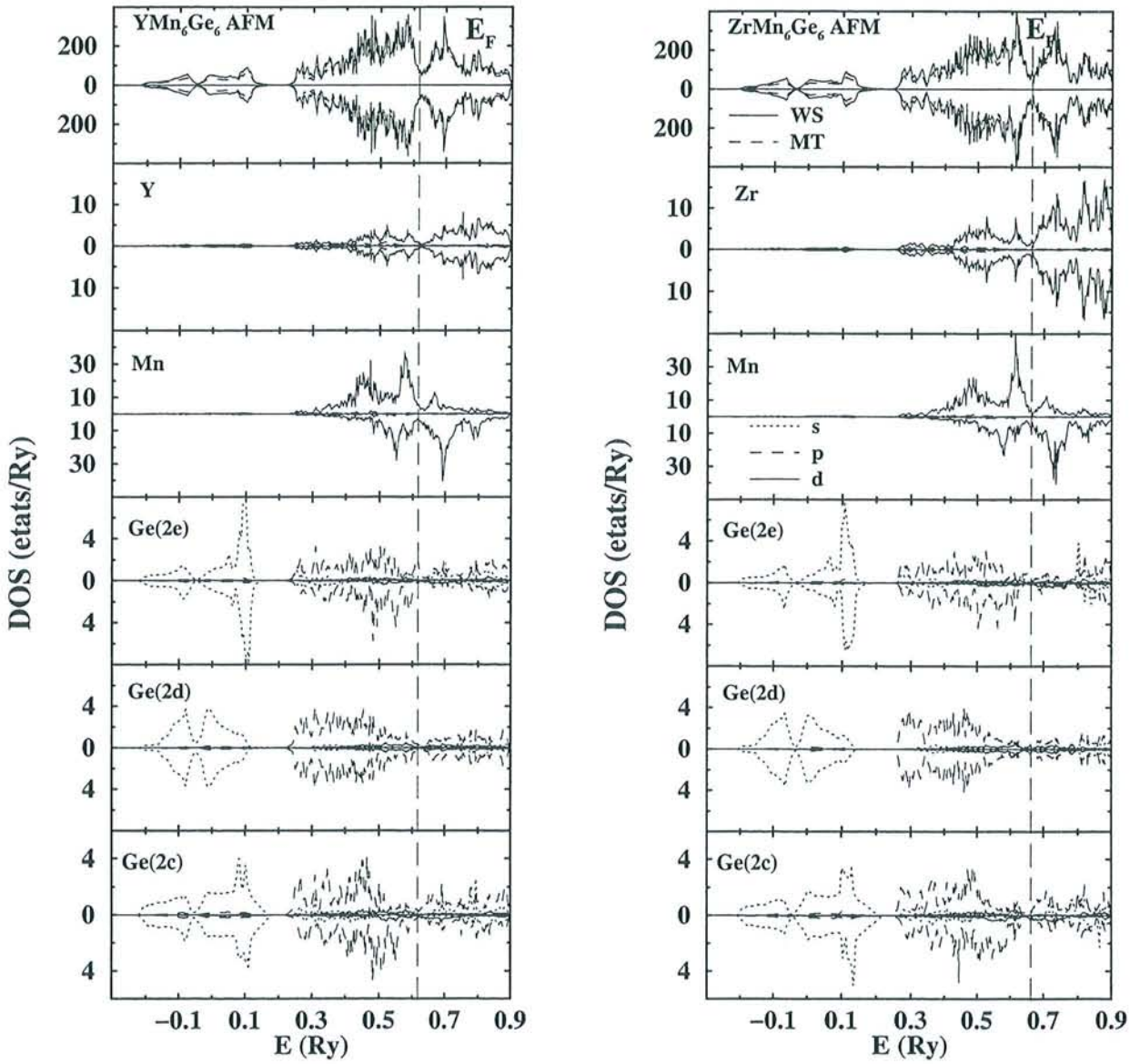


Tableau 3.7 : Comparaison entre les valeurs calculées (μ_{Mn}^{KKR}) et expérimentales (μ_{Mn}^{exp}) du moment magnétique du manganèse (en μ_B) dans YMn_6Ge_6 et $ZrMn_6Ge_6$. Pour YMn_6Ge_6, la valeur expérimentale provient de la référence [5]. Valeurs calculées pour le champ hyperfin (en T) au noyau des atomes de germanium (H_{Ge}^{KKR}).

	μ_{Mn}^{KKR}	μ_{Mn}^{exp}	$H_{Ge(2c)}^{KKR}$	$H_{Ge(2d)}^{KKR}$	$H_{Ge(2e)}^{KKR}$
YMn_6Ge_6	1,85	1,98	-12,5	0	0
$ZrMn_6Ge_6$	1,81	2,15	-21,8	0	-5,9

d'appréhender la structure conique stable à 0 K. Pour effectuer ce calcul, il est nécessaire, comme pour $ZrMn_6Sn_6$ et $HfMn_6Sn_6$, d'utiliser une maille doublée suivant c contenant 26 atomes/maille.

Les courbes issues de ces calculs sont présentées sur la figure 3.8.

Comme pour $ZrMn_6Sn_6$ et $HfMn_6Sn_6$ (cf. chapitre 2), le niveau de Fermi tombe dans un minimum de la densité d'états totale. Cependant, la valeur de la densité d'états totale au niveau de Fermi par unité formulaire ($\approx$ 75 états/Ry pour R= Y et à $\approx$ 100 états/Ry pour R= Zr) est plus du double de celle calculée pour $ZrMn_6Sn_6$ ($\approx$ 34 états/Ry). D'ailleurs, la courbe de résistivité électrique du composé YMn_6Ge_6 publiée par Duijn et al. [21] est, contrairement à celle de $ZrMn_6Sn_6$ présentée au chapitre 2, caractéristique d'un comportement métallique.

Les calculs effectués dans l'état magnétique indiquent que les états d du manganèse sont fortement polarisés. L'intégration sur les états occupés conduit aux valeurs de moments magnétiques ($\mu_{Mn}^{KKR} \approx 1{,}8\ \mu_B$) rassemblées dans le tableau 3.6, valeurs légèrement inférieures à celles déterminées expérimentalement par diffraction des neutrons.

Compte tenu de l'arrangement magnétique Mn(+)-[R,Ge(2d)]-Mn(-)-Ge(2e)-Ge(2c)-Ge(2e)-Mn(-)-[R,Ge(2d)]-Mn(+), les états des sites Ge(2d) et R, situés au centre de la tranche antiferromagnétique, ne présentent aucune polarisation magnétique. On constate cependant que l'allure de la courbe de DOS des états d du site R a sensiblement évolué entre l'état non polarisé et l'état magnétique, ce point sera amplement discuté au chapitre 4.

En revanche, les états du site Ge(2c) situé au centre de la tranche ferromagnétique et du site Ge(2e) situé à proximité des plans (001) ferromagnétiques de manganèse présentent une polarisation de spin. La polarisation des états s est responsable de l'existence d'un champ hyperfin au noyau de ces atomes. Les valeurs calculées sont rassemblées dans le tableau 3.7. En gardant à l'esprit le modèle de Kanamori et al. (cf. annexe C) utilisé au chapitre précédent pour expliquer les champs hyperfins au noyau des atomes d'étain des composés RMn_6Sn_6, deux effets antagonistes vont influencer la valeur de ces champs hyperfins lors de la substitution de Sn par Ge. D'une part, les distances interatomiques réduites renforcent l'hybridation sd ce qui tend à augmenter la contribution négative des états liants, toutefois, cette diminution des distances interatomiques s'accompagne d'une réduction de l'extension des orbitales s du métalloïde (*4s* por Ge, *5s* pour Sn) ce qui tempère l'effet sur l'hybridation sd. D'autre part, les états s de Ge étant, comme on l'a vu, plus profonds que ceux de Sn, les états antiliants issus de l'hybridation sd sont également positionnés plus bas en énergie, ce qui tend à favoriser la contribution positive correspondante. Compte tenu des valeurs calculées H_{Ge}^{KKR}, négatives mais inférieures en valeur absolues à celles obtenues pour les stannures RMn_6Sn_6, on constate que c'est l'effet lié à la position en énergie des états s du métalloïde qui intervient de manière prépondérante.

Par ailleurs, on remarque également que les valeurs H_{Ge}^{KKR} calculées pour YMn_6Ge_6 sont inférieures en valeur absolues à celles de $ZrMn_6Ge_6$, ainsi, d'après les calculs, au site Ge(2e) de YMn_6Ge_6 correspond un champ hyperfin nul. Cette différence provient des distances interatomiques sensiblement plus élevées dans YMn_6Ge_6 que dans $ZrMn_6Ge_6$ qui atténuent l'hybridation sd et donc la contribution négative des états liants.

3.5 Bilan

En caractérisant les propriétés magnétiques du nouveau composé $ZrMn_6Ge_6$, nous avons montré que, comme pour la série RMn_6Sn_6, la température de mise en ordre magnétique du sous-réseau de Mn dans la famille RMn_6Ge_6 augmente avec la valence de R. Le comportement magnétique est analogue à celui de YMn_6Ge_6 [5] et, comme l'a montré la présente étude, à celui de $LuMn_6Ge_6$: la structure antiferromagnétique axiale + - - + transite vers une structure double-cône à basse température. Cette seconde transition a pour la première fois été détectée sur la courbe thermomagnétique de $ZrMn_6Ge_6$.

Notre étude a permis de corriger à $\mu_{Mn} \approx 2\,\mu_B$ la valeur du moment magnétique porté par le manganèse dans $LuMn_6Ge_6$ et $ScMn_6Ge_6$ et ainsi de montrer qu'elle est pratiquement constante dans la série RMn_6Ge_6.

Bien que nous n'ayons pas pu résoudre les structures magnétiques basse température de $ScMn_6Ge_6$ et $YbMn_6Ge_6$, l'interprétation qualitative du diffractogramme neutronique basse température de $ScMn_6Ge_6$ confirme la complexité du comportement magnétique du seul sous-réseau de Mn, dont la direction de facile aimantation ne semble pas être constante à basse température dans cette série.

Enfin, l'étude KKR a permis d'apprécier l'effet de la substitution de Sn par Ge sur la structure électronique et notamment sur les champs hyperfins au noyau du métalloïde.

Nous allons maintenant aborder l'étude des composés au fer. Nous verrons que, contrairement à ce que pouvait laisser présager les données bibliographiques, le sous-réseau de fer est également le siège de phénomènes magnétiques intéressants.

Bibliographie

1. B. Chafik El Idrissi, Thèse de l'Université Nancy I, 1994, Nancy.
2. G. Venturini, R. Welter, B. Malaman, J. Alloys Compd., 185 (1992) 99.
3. J.H.V.J. Brabers, V.H.M. Duijn, F.R. de Boer, K.H.J. Buschow, J. Alloys Compd., 198 (1993) 127.
4. M.T. Kelemen, P. Rösch, E. Dormann, K.H.J. Buschow, J. Magn. Magn. Mater, 188 (1998) 195.
5. G. Venturini, R. Welter, B. Malaman, E. Ressouche, J. Alloys Compd., 200 (1993) 51.
6. P. Schobinger-Papamantellos, F.B. Altorfer, J.H.V.J. Brabers, F.R. de Boer, K.H.J. Buschow, J. Alloys Compd., 203 (1994) 243.
7. B. Chafik El Idrissi, G. Venturini, B. Malaman, E. Ressouche, J. Alloys Compd., 215 (1994) 187.
8. G. Venturini, B. Chafik El Idrissi, E. Ressouche, B. Malaman, J. Alloys Compd., 216 (1994) 243.
9. P. Schobinger-Papamantellos, J.H.V.J. Brabers, K.H.J. Buschow, J. Magn. Magn. Mater, 139 (1995) 119.
10. P. Schobinger-Papamantellos, G. André, J. Rodriguez-Carvajal, K.H.J. Buschow, J. Alloys Compd., 219 (1995) 176.
11. P. Schobinger-Papamantellos, G. André, J. Rodriguez-Carvajal, J.H.V.J. Brabers, K.H.J. Buschow, J. Alloys Compd., 226 (1995) 113.
12. P. Schobinger-Papamantellos, J. Rodriguez-Carvajal, G. André, K.H.J. Buschow, J. Magn. Magn. Mater, 150 (1995) 311.
13. P. Schobinger-Papamantellos, G. André, J. Rodriguez-Carvajal, J.H.V.J. Brabers, K.H.J. Buschow, J. Alloys Compd., 226 (1995) 152.
14. F.M. Mulder, R.C. Thiel, J.H.V.J. Brabers, F.R. de Boer, K.H.J. Buschow, J. Alloys Compd., 190 (1993) L29.
15. P. Rösch, M.T. Kelemen, B. Plawa, E. Dormann, K.H.J. Buschow, J. Magn. Magn. Mater, 164 (1996) 175.
16. P. Rösch, J. Weizenecker, M.T. Kelemen, J. Ruf, C. Zobel, E. Dormann, J. Magn. Magn. Mater, 177-181 (1998) 1071.
17. P. Rösch, M.T. Kelemen, E. Dormann, G. Tomka, P.C. Riedi, J. Phys. : Condens. Matter 12 (2000) 1065.
18. J. Rossat-Mignod, Methods of Experimental Physics : Neutron Scattering (Part A), vol. 23, Academic Press, New-York, 1987.
19. S.F. Matar, V. Eyert, J. Magn. Magn. Mater., 166 (1997) 321.
20. S.F. Matar, F. Varagniat, B. Chevalier, J. Etourneau, Ann. Chim. Sci. Mat., 23 (1998) 33.

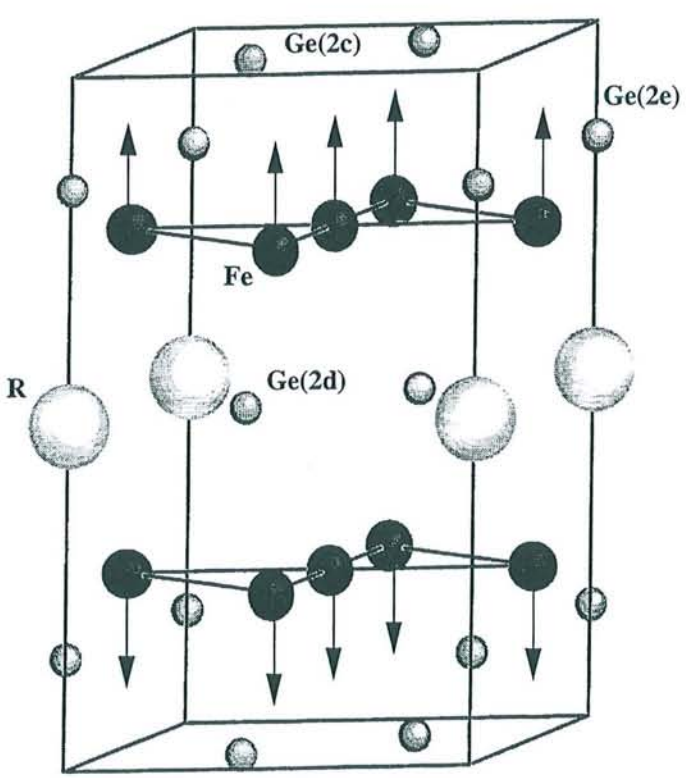
21. H.G.M. Duijn, E. Brück, K.H.J. Buschow, F.R. de Boer, J. Magn. Magn. Mater., 196-197 (1999) 691.

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique
54600 VILLERS-LES-NANCY

Tableau 4.1 : Types structuraux adoptés par les différents composés RFe_6Ge_6. Le terme "variante" est employé pour les composés dont les structures cristallines s'écartent des types structuraux décrits au chapitre 1 par l'existence d'un léger désordre dans la répartition des atomes R.

Composé	Type stuctural	Références
$MgFe_6Ge_6$	$HfFe_6Ge_6$	[1]
$ScFe_6Ge_6$	$HfFe_6Ge_6$	[2, 3]
YFe_6Ge_6	$TbFe_6Sn_6$ et variantes	[5, 7 et 11]
$GdFe_6Ge_6$	$GdFe_6Ge_6$	[3, 5, 7]
$TbFe_6Ge_6$	$TbFe_6Sn_6$ et variantes	[3, 5, 7 et 9-10]
$DyFe_6Ge_6$	$TbFe_6Sn_6$	[3]
$HoFe_6Ge_6$	$TbFe_6Sn_6$ et variantes	[3 et 14-15]
$ErFe_6Ge_6$	$HoFe_6Sn_6$ et variantes	[3, 5, 7 et 8]
$TmFe_6Ge_6$	$HoFe_6Sn_6$	[3, 7]
$YbFe_6Ge_6$	$HfFe_6Ge_6$ et YCo_6Ge_6	[3, 7 et 6]
$LuFe_6Ge_6$	$HfFe_6Ge_6$ et $SmMn_6Sn_6$	[3, 7 et 11]
$TiFe_6Ge_6$	$HfFe_6Ge_6$	[2, 13]
$ZrFe_6Ge_6$	$HfFe_6Ge_6$	[2]
$HfFe_6Ge_6$	$HfFe_6Ge_6$	[2, 11]
$NbFe_6Ge_6$	$HfFe_6Ge_6$	[2]
UFe_6Ge_6	YCo_6Ge_6	[4]

Figure 4. 1 : Arrangement antiferromagnétique uniaxial (+ - + -) du sous-réseau de fer dans les composés RFe_6Ge_6.



Chapitre 4

Les germaniures de fer

4.1 Données bibliographiques

Compte tenu des rayons atomiques, les sites d'accueil des atomes R définis par le sous-réseau FeGe de type B35 sont les plus petits rencontrés parmi les diverses familles RT_6X_6 étudiées dans ce mémoire (T= Mn ou Fe ; X= Ge ou Sn). Par conséquent, la famille RFe_6Ge_6 ne s'étend pas au-delà de $GdFe_6Ge_6$, alors que la limite d'existence des isotypes de $HfFe_6Ge_6$ se situe au niveau des éléments des terres rares les plus lourdes (tableau 4.1). Les données bibliographiques [1-15] montrent clairement que la répartition précise des plus gros des atomes R au sein des tranches Fe-Ge-Fe dépend de l'histoire thermique des échantillons (cf. notamment la référence 10). L'existence d'un léger désordre, dont l'ampleur dépend des conditions de préparation, a même été mise en évidence au sein des surstructures décrites au chapitre 1 [8-11, 14, 15].

Cette famille a de plus la particularité, par rapport aux composés au manganèse, de posséder de nombreux représentants à base d'éléments R non trivalents (R= Mg, Ti, Zr, Hf et Nb) [1-2].

Le magnétisme des composés RFe_6Ge_6 [3-5, 7-13, 15] est dominé par la mise en ordre antiferromagnétique du seul sous-réseau de fer à des températures élevées (de $T_N = 322\,K$ pour UFe_6Ge_6 [4] à $T_N = 510\,K$ pour $TiFe_6Ge_6$ [13]). Les températures de Curie paramagnétiques positives [3] (à l'exception de UFe_6Ge_6 [4]), mais plus petites que celles des composés au manganèse, indiquent la présence d'interactions ferromagnétiques fortes. L'arrangement magnétique du sous-réseau de fer, déduit d'expériences de diffraction des neutrons [8-13, 15] et/ou de spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe [4, 5, 7, 13], se décrit comme un empilement antiferromagnétique (+ - + -) de plans (001) ferromagnétiques de fer, les moments (de 1,0 μ_B à 2,2 μ_B) pointant suivant l'axe c (figure 4.1).

Cet arrangement conduit à un champ moléculaire nul sur le(s) site(s) R. Par conséquent, les deux sous-réseaux (R et Fe) se comportent de manière (quasi)indépendante et il n'est rapporté qu'une seule fois, pour l'un des composés $TbFe_6Ge_6$ étudiés par Zaharko et al. [10], l'existence d'une légère réorientation ($\approx 25°$) de la direction antiferromagnétique du fer à la mise en ordre magnétique du sous-réseau R. Seules les interactions R-R sont responsables de la mise en ordre magnétique de ce sous-réseau, qui, en conséquence, intervient à basse température (de 30 K pour R= Gd à 3 K pour R= Er) [7-10, 15].

Alors qu'il semble que la température de mise en ordre magnétique du sous-réseau R soit in-

Tableau 4.2 : Techniques employées et domaines de températures explorés lors des précédentes études pour la caractérisation des propriétés magnétiques des composés RFe_6Ge_6 impliquant un élément R non magnétique (R= Mg, Sc, Y, Lu, Ti, Zr, Hf et Nb).

R	Mesures Mag.	Diff. Neutrons	Möss. ^{57}Fe
Mg	-	-	-
Sc	100K- 600K [3]	-	-
Y	100K- 600K [3,5,7]	1,5K-300K [11, 12]	300K-623K [5]
Lu	100K- 600K [3,7]	122K-300K [11]	300K [7]
Ti	2K-1000K [13]	12K-610K [13]	15K-300K [13]
Zr	-	-	-
Hf	300K-700K [11]	1,5K-300K [11]	-
Nb	-	-	-

dépendante de la distribution des atomes R (i.e. du traitement thermique), il apparaît au contraire que l'arrangement magnétique adopté par ce sous-réseau dépend de cette distribution atomique [7-10, 15].

Le sous-réseau de Tm ne s'ordonne pas dans $TmFe_6Ge_6$ [7], alors que Gonçalves et al. suggèrent que la seconde transition (de type ferromagnétique) observée à 230 K dans UFe_6Ge_6 pourrait correspondre à la mise en ordre du sous-réseau d'uranium [4]. Enfin, signalons que le composé $YbFe_6Ge_6$ n'a été étudié qu'à température ambiante par spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe [7].

Les études des propriétés magnétiques des composés RFe_6Ge_6 impliquant un élément R non magnétique sont très incomplètes [3, 5, 7, 11-13]. En effet, comme le montre le tableau 4.2, seuls les composés Sc-, Lu-,Y-, Ti- et $HfFe_6Ge_6$ ont été étudiés, par mesures magnétiques, diffraction des neutrons ou spectrométrie Mössbauer ^{57}Fe, et ce dans des domaines de température souvent restreints. Il faut en outre signaler que l'unique information rapportée au niveau du comportement magnétique de $MgFe_6Ge_6$ est qu'il n'est pas ferromagnétique à la température ambiante [1].

Par ailleurs, les mesures effectuées à basse température par Nishihara et al. sur $TiFe_6$ Ge_6 montrent l'existence d'une seconde transition de type ferromagnétique vers 150 K [13], analogue à celle observée dans UFe_6Ge_6. Le spectre Mössbauer enregistré à 15 K présente des raies nettement élargies. Ces auteurs suggèrent que ces deux observations sont corrélées, sans pour autant proposer d'explication [13].

Compte tenu de ces constatations, une analyse systématique, dans des domaines de température élargis, des propriétés magnétiques des composés RFe_6Ge_6 impliquant un élément R non magnétique s'avérait nécessaire, afin notamment de :

- comprendre le comportement magnétique de $TiFe_6Ge_6$
- mettre à jour une éventuelle influence de la valence de l'élément R sur le comportement magnétique du sous-réseau de fer.

Dans cette optique, l'étude du composé à l'ytterbium, élément pouvant présenter plusieurs états de valence, apparaissait indispensable.

Nous avons donc entrepris une étude par diffraction X et diffraction des neutrons sur poudre, mesures magnétiques et spectrométrie Mössbauer ^{57}Fe des composés RFe_6Ge_6 pour lesquels R est soit un élément non magnétique de rayon atomique suffisamment petit pour conduire au type $HfFe_6Ge_6$, soit l'ytterbium.

4.2 Etude structurale et magnétique des composés RFe_6Ge_6 (R= Sc, Yb, Lu, Ti, Zr, Hf et Nb)

4.2.1 Synthèse et cristallochimie

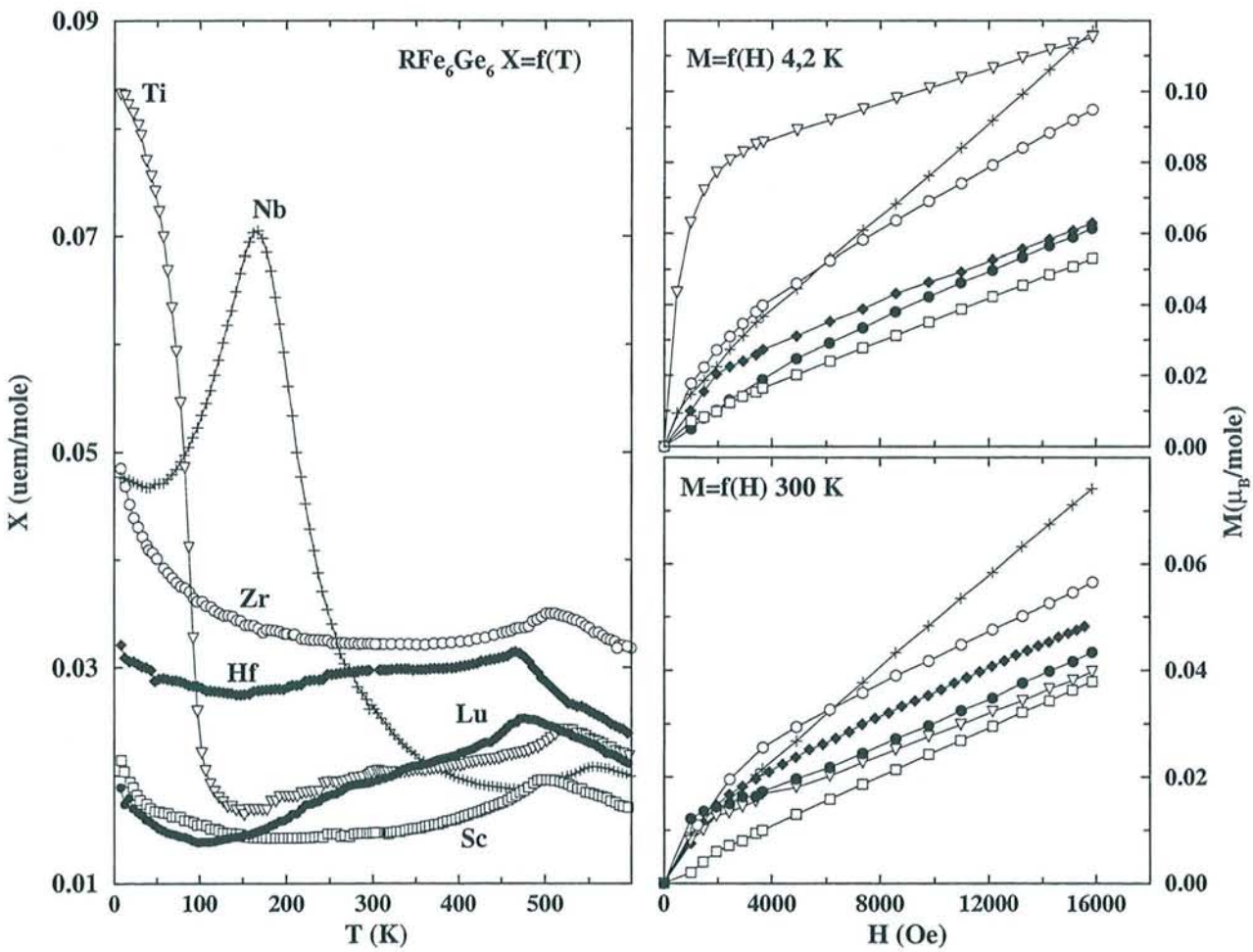
Les échantillons (R= Sc, Lu, Ti, Zr, Hf et Nb) ont été synthétisés à 950°C. Dans le cas du composé à l'ytterbium nous avons utilisé la composition initiale $Yb_{1,2}Fe_6Ge_6$ et effectué les recuits à 750°C. Il ne nous a pas été possible de préparer $MgFe_6Ge_6$.

Les clichés de diffraction X montrent que les échantillons R= Sc, Lu, Ti, Zr et Hf sont monophasés.

Tableau 4.3 : Types stucturaux, paramètres de maille et températures de Néel des composés RFe_6Ge_6 étudiés dans ce mémoire (R= Sc, Yb, Lu, Ti, Zr, Hf et Nb). Données relatives à FeGe-B35 et $MgFe_6Ge_6$ d'après, respectivement, les références [19] et [1].

Composé	type	a (Å)	c (Å)	$T_N \pm 5$ (K)
$ScFe_6Ge_6$	$HfFe_6Ge_6$	5,082(1)	8,075(2)	497
$YbFe_6Ge_6$	$SmMn_6Sn_6$	5,098(2)	8,094(3)	N.D
$LuFe_6Ge_6$	$HfFe_6Ge_6$	5,097(1)	8,083(2)	471
$TiFe_6Ge_6$	$HfFe_6Ge_6$	5,027(1)	8,026(2)	518
$ZrFe_6Ge_6$	$HfFe_6Ge_6$	5,065(1)	8,057(1)	508
$HfFe_6Ge_6$	$HfFe_6Ge_6$	5,059(1)	8,046(1)	464
$NbFe_6Ge_6$	$HfFe_6Ge_6$	5,032(1)	8,047(2)	561
FeGe	CoSn-B35	5,002	4,055	400
$MgFe_6Ge_6$	$HfFe_6Ge_6$	5,067	8,047	?

Figure 4.2 : Courbes magnétiques isochamps ($H_{appl} = 0,6\,T$) et isothermes (T= 300 K et 4,2 K) des composés RFe_6Ge_6 (R= Sc, Lu, Ti, Zr, Hf, Nb).



On détecte la présence d'oxyde d'ytterbium Yb_2O_3 dans l'échantillon $YbFe_6Ge_6$ et d'une phase qui s'indexe comme Fe_5Ge_3 (type Ni_2In, $P6_3/mmc$) au sein de l'échantillon $NbFe_6Ge_6$.

Tous les composés sont isotypes de $HfFe_6Ge_6$ à l'exception de $YbFe_6Ge_6$ isotype de $SmMn_6Sn_6$. Les paramètres de maille de ces composés sont répertoriés dans le tableau 4.3. Les dimensions de la maille de $YbFe_6Ge_6$, voisines de celles de $LuFe_6Ge_6$, suggèrent que l'ytterbium est trivalent (ou pratiquement) dans ce composé. Les paramètres de maille des composés FeGe-B35 [19] et $MgFe_6Ge_6$ [1] figurent également dans le tableau 4.3. Deux remarques s'imposent. Premièrement, on constate que l'insertion du métal R dans le sous-réseau FeGe de type B35 induit un accroissement des distances Fe-Fe intraplanaires ($= \frac{a}{2}$) et, phénomène plus remarquable, entraîne une diminution des distances Fe-Fe interplanaires ($= c_{FeGe} \approx \frac{c_{RFe_6Ge_6}}{2}$). Deuxièmement, les paramètres de maille de $MgFe_6Ge_6$ sont très voisins de ceux des composés base Sc, Ti, Zr, Hf et Nb. Il n'y a donc pas "d'anomalie paramétrique" semblable à celle rencontrée pour $MgMn_6Sn_6$ (cf. chapitre 2).

Les analyses réalisées à la microsonde montrent que dans tous les cas la composition de la phase majoritaire est, aux erreurs expérimentales près, homogène et de stoechiométrie 1-6-6. Ces analyses révèlent également la présence au sein de l'échantillon base Yb d'une très faible quantité de l'impureté $Fe_{\sim 1,6}Ge$, non détectée par diffraction X. La mise en évidence de cette impureté est primordiale puisque ce binaire est connu pour s'ordonner ferromagnétiquement vers 500 K [16]. En outre, ces analyses ont permis de déterminer la composition de la phase parasite détectée dans l'échantillon $NbFe_6Ge_6$, à savoir : $Fe_{\sim 3}Ge_{\sim 4}Nb_{\sim 2}$.

4.2.2 Mesures magnétiques macroscopiques

La figure 4.2 présente la variation de la susceptibilité entre 4,2 K et 600 K sous un champ appliqué de 0,6 T ainsi que la variation de l'aimantation en fonction du champ à 300 K et 4,2 K. Le domaine paramagnétique n'a pas été exploré. Compte tenu de la mise en ordre ferromagnétique de l'impureté $Fe_{\sim 1,6}Ge$ vers 530 K au sein de l'échantillon $YbFe_6Ge_6$, ce composé n'a pas été étudié.

Les températures de Néel obtenues pour R= Sc, Lu, Ti et Hf (tableau 4.3) sont très voisines des données de la littérature. Celles de $NbFe_6Ge_6$ et $ZrFe_6Ge_6$, déterminées pour la première fois, valent, respectivement, $T_N = 561 \pm 5\,K$ et $T_N = 508 \pm 5\,K$. A l'exception de $HfFe_6Ge_6$, on constate que, comme pour les composés au manganèse, les températures de mise en ordre magnétique augmentent avec la valence de R.

En dessous de T_N, l'allure des courbes thermomagnétiques s'avère surprenante (fig 4.2).

Pour $TiFe_6Ge_6$, nous observons vers 130 K la seconde transition mentionnée par Nishihara et al. [13]. Cette augmentation du signal est également observée, avec une plus faible amplitude, pour $ZrFe_6Ge_6$ et de façon nettement moins marquée pour R= Sc, Lu et Hf.

La courbe relative à l'échantillon au niobium se distingue par la présence vers 180 K d'une seconde transition, "de type antiferromagnétique", la remontée du signal se produisant dès 450 K. Cependant, compte tenu de la présence de l'impureté $Fe_{\sim 3}Ge_{\sim 4}Nb_{\sim 2}$ au sein de cet échantillon, on ne peut pas, à ce stade de l'étude, attribuer sans ambiguïté cette seconde transition à $NbFe_6Ge_6$.

Pour tous les composés étudiés, à l'exception de $TiFe_6Ge_6$ à 4,2 K, les courbes d'aimantation isotherme (4,2 K et 300 K) sont linéaires pour des champs suffisamment forts ($\approx$ 0,4 T), comporte-

Figure 4.3 : Diagrammes de diffraction neutronique de $YbFe_6Ge_6$ à 150 K et 1,5 K ($\lambda = 1,911$ Å).

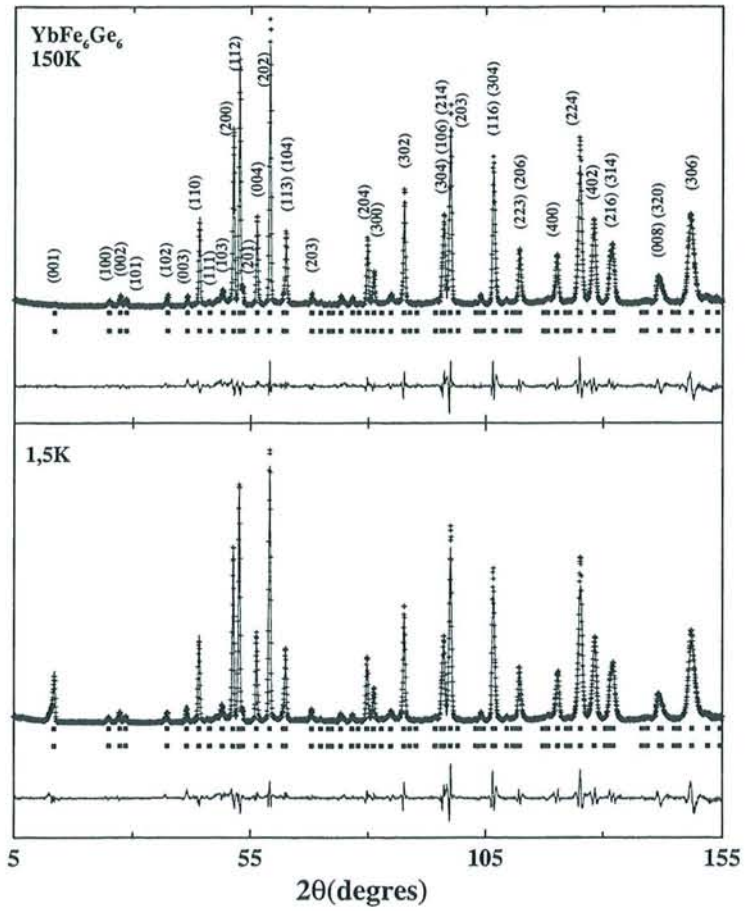


Tableau 4.4 : Résultats des affinements du diffractogramme neutronique de $YbFe_6Ge_6$ à 150 K. μ_{Fe}= 1,51(4)μ_B, a= 5,088(1)Å, c= 8,085(1)Å ; R_n= 5,32%, R_m= 22,4%, R_{wp}= 15,7%, R_e= 5,83%.

Atome	Position	x	y	z	Taux occup.	B_{iso} (Å^2)
Fe	(6i)	1/2	0	0,250(1)	1	0,11(3)
Ge_1	(2e)	0	0	0,153(1)	0,73(1)	0,28(6)
Ge'_1	(2e)	0	0	0,347(1)	0,27(1)	0,28(6)
Ge_2	(2c)	1/3	2/3	0	1	0,14(4)
Ge_3	(2d)	1/3	2/3	1/2	1	0,14(4)
Yb	(1b)	0	0	1/2	0,73(1)	0,42(7)
Yb'	(1a)	0	0	0	0,27(1)	0,42(7)

Figure 4.4 : Structure cristalline de $YbFe_6Ge_6$.

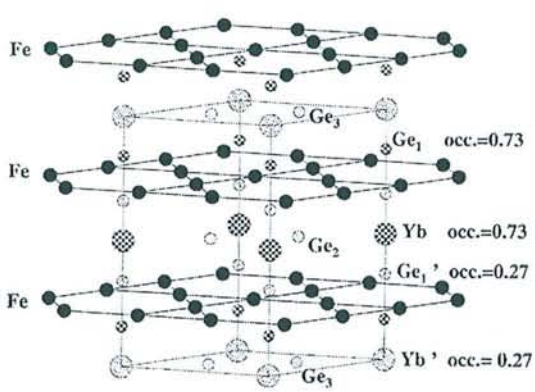


Tableau 4.5 : Résultats des affinements du diffractogramme neutronique de $YbFe_6Ge_6$ à 1,5 K.

a (Å)	c (Å)	z_{Fe}	z_{Ge_1}	$z_{Ge'_1}$	μ_{Fe} (μ_B)	Φ (deg.)	R_n ; R_m ; R_{wp} ; R_e (%)
5,082(1)	8,083(1)	0,250(1)	0,153(1)	0,347(1)	1,72(5)	56(3)	5,38 ; 13,7 ; 17,3 ; 5,30

ment typique de matériaux antiferromagnétiques. La petite courbure visible à bas champ indique la présence d'une très faible composante ferromagnétique ($0 - 0,02\ \mu_B$) intrinsèque aux composés RFe_6Ge_6 ou/et provenant d'une impureté ferromagnétique non détectée au cours des expériences de diffraction X et de microanalyse. De plus, on constate que pour ces composés la pente de la droite du domaine "hauts champs" est plus forte à 4,2 K qu'à 300 K, traduisant une augmentation de la susceptibilité à basse température.

Dans la cas de $TiFe_6Ge_6$, on observe à basse température, comme Nishihara et al. [13], l'apparition d'une composante ferromagnétique supplémentaire ($\approx 0,07\ \mu_B$). Il est intéressant de noter que leur échantillon a été préparé par fusion haute-fréquence à partir de la composition initiale $TiFe_6Ge_{6,1}$. Il semble donc que l'existence de ce phénomène soit inhérente à ce matériau et indépendante des conditions de synthèse.

4.2.3 Etude du composé $YbFe_6Ge_6$

4.2.3.1 Diffraction des neutrons

Des diffractogrammes neutroniques ont été collectés entre 300 K et 2 K avec le diffractomètre D1B ($\lambda = 2,520$ Å). Le thermogramme met en évidence l'existence d'une transition magnétique vers 85 K, caractérisée par un accroissement de l'intensité de la raie (001). Deux diagrammes (fig. 4.3) ont été enregistrés à 150 K et 1,5 K avec l'appareil haute-résolution D1A ($\lambda = 1,911$ Å) dans le but de déterminer avec précision la structure cristalline.

Structure cristalline Les données neutroniques confirment que ce composé est isotype de $SmMn_6Sn_6$. L'affinement de la structure cristalline, mené en conservant égaux les taux d'occupation Ge_1(2e)/Ge_1'(2e) et Yb(1b)/Yb'(1a), montre que 27% des atomes Yb et Ge(2e) s'écartent de $c/2$ par rapport à leurs positions idéales (fig. 4.4) et conduit aux positions atomiques figurant dans le tableau 4.4.

Structure magnétique pour T > 85 K A 150 K, les contributions magnétiques sont situées sous les raies nucléaires. La maille chimique et la maille magnétique sont identiques. D'autre part, l'absence de contributions magnétiques à la raie (001) indique que les moments sont situés à proximité de l'axe c. Les meilleurs affinements montrent que la structure magnétique se décrit comme un empilement de plans (001) ferromagnétiques de Fe, d'axe facile, couplés antiferromagnétiquement (+ - + -) le long de l'axe c. A 150 K la valeur affinée du moment magnétique porté par le fer est $\mu_{Fe} = 1,51(4)\ \mu_B$ (tableau 4.4). Cet arrangement du sous-réseau de fer est identique à celui rencontré pour tous les autres composés RFe_6Ge_6.

Structure magnétique pour T < 85 K En dessous d'environ 85 K, on observe sur la rampe thermique enregistrée sur D1B, une augmentation continue de l'intensité de la raie (001). Les meilleurs affinements sont obtenus en considérant que la direction de facile aimantation du sous-réseau de fer s'écarte de l'axe c lorsque la température décroît. Aucune mise en ordre du sous-réseau d'ytter-

Figure 4.5.a : Orientation des axes du tenseur GCE dans les composés RFe_6Ge_6.

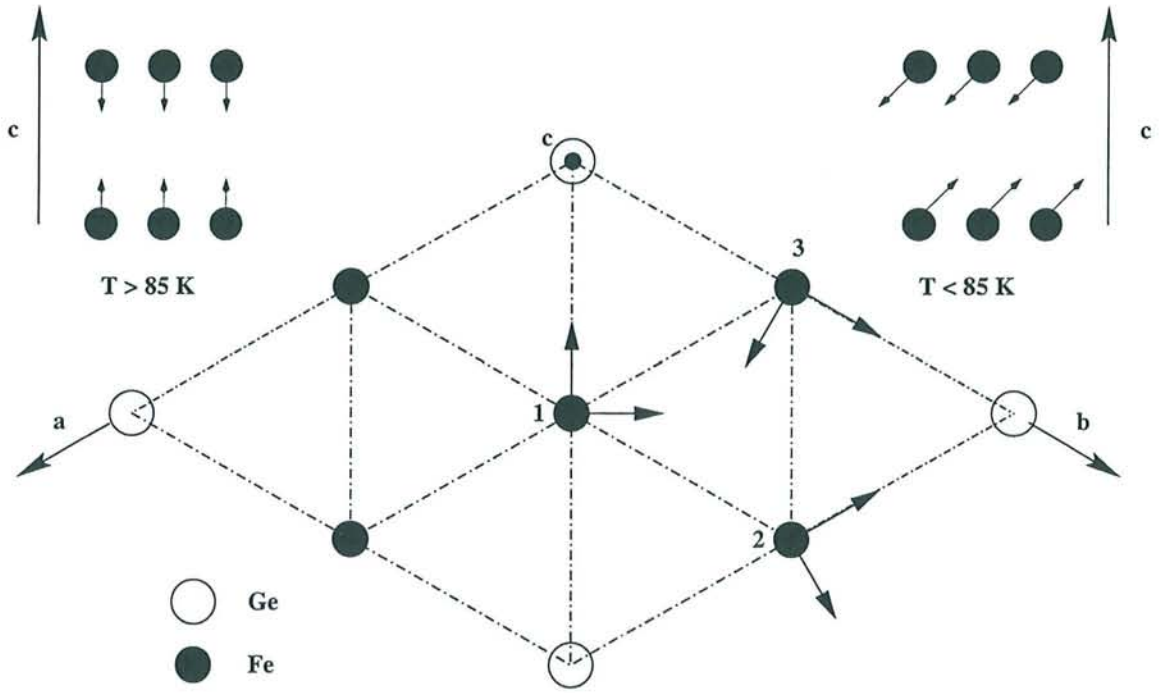
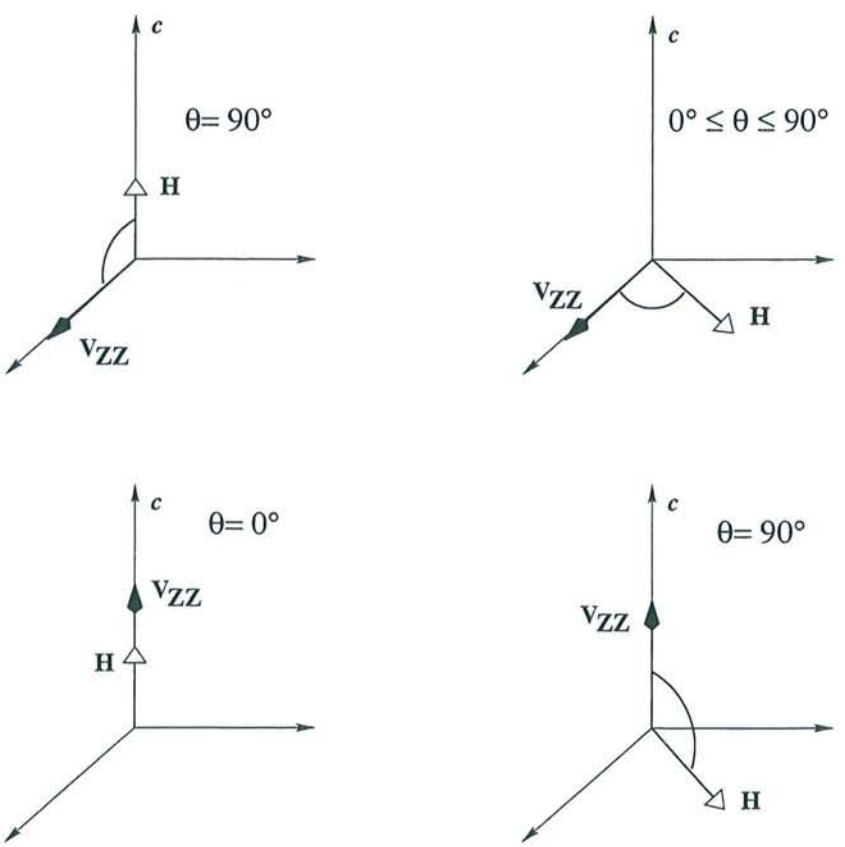


Figure 4.5.b : Orientations relatives possibles de la direction du champ hyperfin et de l'axe Z du tenseur GCE.



bium n'est observée jusqu'à 1,5 K. A cette température, les affinements montrent que les moments magnétiques s'écartent de l'axe c d'un angle $\Phi = 56(3)°$ avec $\mu_{Fe} = 1,72(5)\ \mu_B$ (tableau 4.5).

La variation thermique des paramètres de maille ne présente pas d'anomalie dans tout le domaine de température étudié (300 K-1,5 K).

4.2.3.2 Spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe

Remarques préliminaires. La symétrie ponctuelle du site de fer (6i) est 2mm. Par conséquent, comme dans le cas des binaires FeGe [19] et FeSn [18, 20-22] isotypes de CoSn B35, il existe trois systèmes d'axes principaux du tenseur gradient de champ électrique (GCE) pour les trois atomes de fer d'un plan (001) dans la maille unitaire. Ils sont situés, respectivement, le long de [110] [1$\bar{1}$0] [001], [100] [$\bar{1}\bar{2}$0] [001], [010] [210] [001] sans qu'il soit possible de définir *a priori* la direction de l'axe Z (fig. 4.5.a).

Pour FeGe et FeSn il a été montré que l'axe Z est situé dans le plan de base [18, 19]. D'après les calculs de charges ponctuelles de Wang et al. [5], cet axe serait également dans le plan de base dans le cas des composés RFe_6Ge_6.

Bien que la direction de l'axe Z du tenseur GCE ne puisse pas être spécifiée *a priori* à partir de la symétrie ponctuelle du site de fer, on peut néanmoins prévoir que lorsque la direction du champ hyperfin se trouve le long de l'axe c, θ vaut soit 90° soit 0° (fig. 4.5.b). Au contraire, si cette dernière est dans le plan de base, θ= 90° si l'axe Z est parallèle à c (fig. 4.5.b). Ou bien, θ est compris entre 0° et 90°, pour un site magnétique de fer donné, si l'axe Z est dans le plan de base (fig. 4.5.b).

Par conséquent, ces composés peuvent présenter des spectres distincts pour des atomes de fer cristallographiquement équivalents comme c'est le cas dans les phases de Laves RFe_2 [27-30], ou dans Fe_3Sn_2 [23] et FeSn [18, 20-22].

Résultats expérimentaux et interprétation Le spectre enregistré à T= 510 K dans l'état paramagnétique s'ajuste au moyen d'un doublet quadripolaire (figure 4.6), en accord avec l'existence d'un seul site de fer, et on trouve $\mid \Delta_p \mid = 0,29\ mm.s^{-1}$. Dans l'état magnétique, deux types de spectres sont obtenus (figure 4.6). Au-dessus de la température de réorientation de spins ($T_{SR} \approx 85K$) déduite de l'étude par diffraction des neutrons, on observe un seul sextuplet. En dessous de 85 K, on distingue six larges groupes de raies dont l'asymétrie évolue avec la température.

T>T_{SR}

Dans l'état magnétique, l'éclatement quadripolaire apparent (2ϵ) est donné au premier ordre par :

$$2\epsilon = \Delta \left[\frac{3\cos^2\theta - 1 + \eta \sin^2\theta \cos 2\phi}{2} \right] \tag{4.1}$$

où θ et ϕ sont respectivement les angles polaire et azimutal de la direction du champ hyperfin dans le repère des axes principaux du tenseur gradient de champ électrique, η est le paramètre d'asymétrie ($0 \leq \eta \leq 1$) et $\Delta = \frac{eQV_{zz}}{2}$.

En considérant, comme c'est généralement le cas, que Δ ne varie pas de manière significative à

Tableau 4.6 : Paramètres hyperfins de $YbFe_6Ge_6$ dans l'état paramagnétique et dans l'état antiferromagnétique au-dessus de la température de réorientation de spins ($T_{SR} \approx 85K$).

T(K)	$\Gamma \pm 0,01$ (mm/s)	IS$\pm$0,01 (mm/s)	$\lvert\Delta_p\rvert \pm 0,01/\Delta \pm 0,03$ (mm/s)	$\eta \pm 0,1$	H$\pm$0,1 (T)
510	0,29	0,22	+0,29	-	-
300	0,25	0,33	-0,26	0,7	14,8
240	0,26	0,37	-0,27	0,8	16,1
195	0,25	0,40	-0,25	0,8	16,7
150	0,28	0,42	-0,30	0,8	17,2
105	0,26	0,44	-0,26	0,8	17,3

Figure 4.6 : Spectres Mössbauer ^{57}Fe de $YbFe_6Ge_6$.

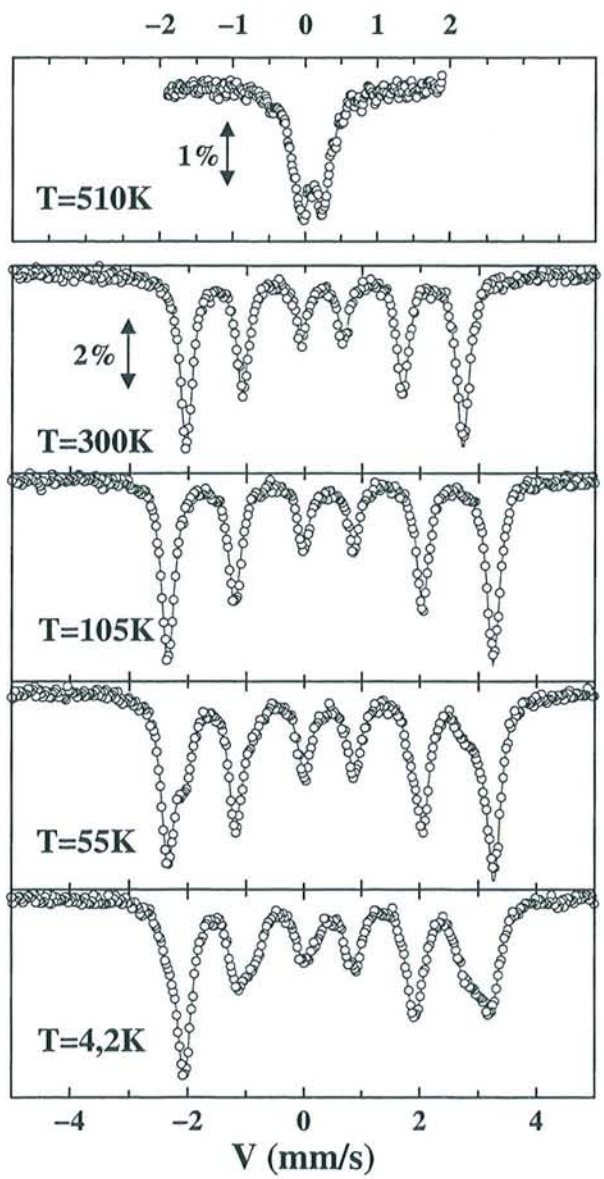


Tableau 4.7 : Paramètres hyperfins de $YbFe_6Ge_6$ à 4,2 K.

I(%)	$\Gamma \pm 0,01$ (mm/s)	IS$\pm$0,01 (mm/s)	$\Delta \pm 0,03$ (mm/s)	$\eta \pm 0,1$	$\theta \pm 8$ (deg.)	H$\pm$0,1 (T)
27,4	0,27	0,46	-0,25	0,7	77	16,4
27,4	0,27	0,46	-0,25	0,7	56	15,5
27,4	0,27	0,46	-0,25	0,7	17	14,8
17,8	0,27	0,46	-0,25	0,7	90	17,4

la transition magnétique, Δ_p et Δ sont liés par la relation :

$$\Delta_p = \Delta\sqrt{(1+\eta^2/3)}. \tag{4.2}$$

Les ajustements effectués à diverses températures comprises entre 300 K et 85 K indiquent que 2ϵ est constant et vaut $0,03 \pm 0,01 mm.s^{-1}$, en bon accord avec les résultats obtenus à température ambiante par Ryan et al. [7].

Au-dessus de 85 K, les moments magnétiques portés par le fer sont parallèles à l'axe c. Par conséquent, θ vaut soit 90° soit 0°. Alors que ϕ n'est pas défini pour θ= 0° (cf. équation (4.1)), il vaut 0° ou 90° lorsque θ= 90°.

La seule solution cohérente avec $2\epsilon = 0,03\, mm.s^{-1}$, $\mid \Delta_p \mid = 0,29\ mm.s^{-1}$ et les équations (4.1) et (4.2) est θ= 90° : l'axe Z est dans le plan de base.

En outre, la faible valeur de 2ϵ ne peut se justifier que si le terme angulaire de l'équation (4.1) est quasi nul et comme θ= 90°, ceci ne peut se produire que si η est proche de 1 et si ϕ= 0°. En résumé, les axes Y et Z du tenseur GCE diagonalisé se trouvent dans le plan de base alors que l'axe X est parallèle à c.

Enfin, ces résultats impliquent également que Δ_p et Δ sont négatifs comme c'est le cas dans FeGe [19], FeSn [18, 20-22] et Fe_3Sn_2[24].

Les ajustements des spectres collectés entre 300 K et 85 K, effectués en bloquant respectivement les angles θ et ϕ à 90° et 0°, conduisent à $\Delta \approx -0.25\, mm.s^{-1}$ et $\eta \approx 0.8$ (tableau 4.6).

T<T_{SR}

Etant donné que, d'après les résultats de l'étude neutronique, pour T < 85 K les moments s'écartent de l'axe c, il est logique, compte tenu de l'arrangement du tenseur GCE, d'ajuster les spectres correspondants avec 3 composantes hyperfines. Cependant, les essais d'ajustement du spectre enregistré à 4.2 K entrepris de cette manière n'étaient pas satisfaisants : largeurs à mi-hauteur trop importantes ($\Gamma \approx 0,34\, mm.s^{-1}$) et valeurs de χ^2 trop élevées.

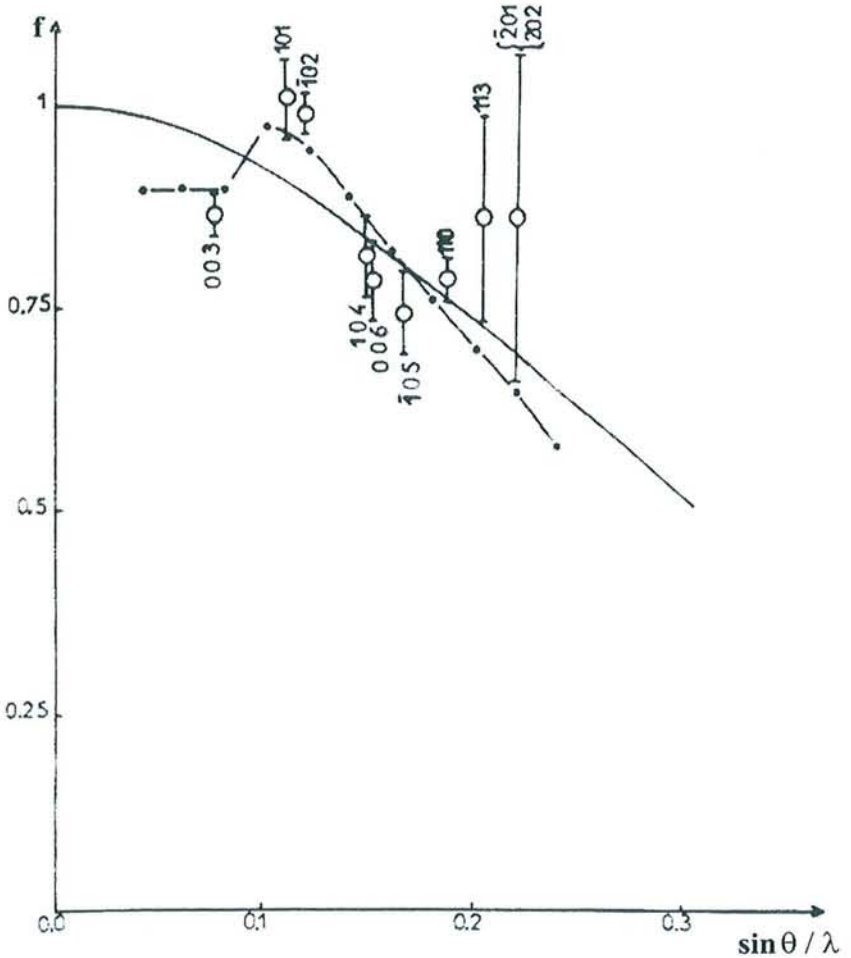
De bien meilleurs ajustements ont pu être obtenus en considérant quatre sous-spectres répartis en deux groupes. Dans cette dernière procédure d'ajustement, nous considérons que seule une fraction des atomes de fer a des moments qui dévient de l'axe c dans une direction à préciser. Dans ces conditions, en accord avec la structure cristallographique, nous avons utilisé une seule valeur de déplacements isomériques, largeurs de raies, Δ et η pour les quatre sous-spectres (tableau 4.7).

Pour ajuster la composante correspondant aux spins restant suivant l'axe c (le premier groupe), nous avons utilisé des paramètres hyperfins semblables à ceux trouvés au-dessus de T_{SR}, θ et ϕ étant évidemment bloqués, respectivement, à 90° et 0°.

Pour les trois autres composantes (le deuxième groupe) d'intensité égale, servant à prendre en compte les spins non axiaux, les paramètres angulaires et les champs hyperfins ont été ajustés de manière indépendante.

Par ailleurs, pour éviter d'introduire une distribution en ϕ, potentiellement impossible à déduire de tels spectres, nous avons également considérer que les moments magnétiques correspondant au deuxième groupe se trouvent dans le plan de base ; par conséquent les angles ϕ de ces composantes

Figure 4.7 : Modification possible du facteur de forme du fer dans Fe_3Sn_2 (D'après [25]).



ont été bloqués à 90°. Cette dernière hypothèse, discutée par la suite, n'a qu'un effet limité sur la valeur ajustée des divers paramètres hyperfins.

Les résultats de nos ajustements à 4,2 K sont rassemblés dans le tableau 4.7. Aux erreurs d'ajustements près, les valeurs de θ ainsi obtenues sont cohérentes avec une direction d'aimantation unique dans le plan de base et non colinéaire aux directions [100] ou [210].

Les ajustements effectués à des températures intermédiaires ($T_{SR} \geq T \geq 4,2\,K$) ont permis d'étoffer notre interprétation : seule une variation de l'intensité relative des deux groupes précédents est observée sans changement notable de la valeur des divers paramètres hyperfins.

Ces résultats s'interprètent de la manière suivante : en dessous de 85 K une fraction $\gamma(T)$ des atomes de fer a des moments qui s'écartent de manière abrupte de l'axe c vers une direction donnée située dans le plan de base (ou à proximité), bien qu'il ne soit pas possible de déterminer son orientation précise. Cette fraction $\gamma(T)$ augmente lorsque la température décroît ($\gamma(55) = 33\%$ et $\gamma(4,2) = 82\%$).

Un phénomène similaire a été précédemment mis en évidence au sein du composé Fe_3Sn_2 [24-26].

4.2.3.3 Discussion

La spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe apporte des informations complémentaires aux résultats issus de la diffraction neutronique. Elle montre que la rotation des moments s'effectue de manière abrupte pour une fraction $\gamma(T)$ des spins, alors que l'accroissement continu de l'intensité de la raie (001) observé sur les diffractogrammes en dessous de 85 K ne permettait pas de déduire *a priori* un tel phénomène.

Par ailleurs la spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe montre qu'à 4,2 K environ 18% des moments magnétiques n'ont pas quitté l'axe c. L'angle Φ entre l'axe c et la direction antiferromagnétique de 56(3)° à 1,5 K, déduit de l'affinement des données neutroniques mené en considérant une seule phase magnétique, est donc légèrement sous-estimé. En considérant qu'à 1,5 K, 15% des moments restent le long de l'axe c, la valeur "réelle" de l'angle Φ s'affine à 64(3)°. Cette dernière valeur reste néanmoins en désaccord avec l'hypothèse adoptée au cours de l'étude Mössbauer, hypothèse selon laquelle les spins ayant tourné se trouvent dans le plan de base de la structure.

Cependant, il convient de pondérer cette apparente contradiction. En effet, un problème équivalent existe dans le cas du composé Fe_3Sn_2 ($R\bar{3}m$), qui possède des plans (001) Fe-Sn cristallographiquement similaires [23] à ceux de $YbFe_6Ge_6$. La structure magnétique de Fe_3Sn_2 se décrit également à partir d'un empilement de plans (001) ferromagnétiques de fer, et présente le même type de réorientation de spins en dessous de 220 K [24-26]. Pour ce composé, la diffraction des neutrons sur poudre donne un angle Φ d'environ 60° entre la direction des moments et l'axe c, alors que les expériences de diffraction des neutrons sous champs magnétiques et de spectrométrie Mössbauer ^{119}Sn indiquent clairement que la direction des moments se trouve dans le plan de base [25]. Cette différence a été expliquée par une modification du facteur de forme magnétique conventionnel du fer employé pour les affinements (fig. 4.7), modification engendrée par la localisation des porteurs de spin le long de [001] et leur délocalisation dans le plan (001) [25].

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique
54600 VILLERS-LES-NANCY

Compte tenu des similitudes structurales existant entre Fe_3Sn_2 et $YbFe_6Ge_6$, il est fort probable qu'une certaine anisotropie du facteur de forme du fer existe dans $YbFe_6Ge_6$ et, par extension, pour l'ensemble de la série RFe_6Ge_6.

En conclusion, bien qu'il soit impossible d'affirmer qu'au sein de $YbFe_6Ge_6$, une large majorité des moments se trouvent ou non dans le plan de base, la diffraction des neutrons et la spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe permettent néanmoins de conclure que ces moments s'écartent de l'axe c d'un angle Φ d'au moins 65°.

Les quatre sites de fer nécessaires à l'ajustement des spectres Mössbauer en dessous de 85 K sont caractérisés par quatre valeurs différentes de champ hyperfin. Cette différence, observée pour des sites de fer pourtant cristallographiquement équivalents, s'explique par l'existence de contributions anisotropes au champ hyperfin total. Ces contributions anisotropes font légèrement dévier la direction du champ hyperfin de celle du moment magnétique.

Dans leur analyse des champs anisotropes, Kulshreshtha et Raj [21] montrent que, en considérant que le tenseur dipolaire hyperfin est diagonal dans le système d'axes du tenseur GCE, la composante du champ hyperfin total colinéaire au moment magnétique peut être exprimée, au premier ordre, par :

$$H = H_{iso} + H_a \left[\frac{3\cos^2\theta - 1 + \eta' \sin^2\theta \cos 2\phi}{2} \right] \tag{4.3}$$

où H_{iso} et H_a sont respectivement les contributions isotropes et anisotropes au champ hyperfin total H parallèle à la direction de l'aimantation alors que η' est un paramètre d'asymétrie lié à l'anisotropie du tenseur dipolaire hyperfin.

Dans le cas des métaux de transition magnétiques, la contribution principale au champ hyperfin, l'interaction de contact de Fermi, est dominée par la polarisation des électrons s du coeur. En raison de la nature attractive de l'interaction d'échange, cela conduit à une densité de spin négative au noyau et donc à un champ hyperfin négatif (cf. annexe C).

En conséquence, nous considérons que nos valeurs expérimentales sont également négatives. En utilisant la relation 4.3 et nos résultats expérimentaux on estime que : $H_{iso} \approx -16,0\,T$, $H_a \approx 2,5\,T$ et $\eta' \approx 0,3$. Une contribution anisotrope positive d'amplitude semblable a été précédemment observée dans le composé Fe_3Sn_2 [24] et au sein de la solution solide $Fe_{1-x}Mn_xSn$ ($0 \leq x \leq 0,2$) [22]. Ces champs anisotropes proviennent de contributions locales d'origine dipolaire et/ou orbitale.

Ces contributions anisotropes ne sont observables qu'en raison de la rotation de la direction des moments du fer. Comme indiqué dans la section 4.1, ce phénomène est (pratiquement) unique dans la série RFe_6Ge_6. En effet, il n'a été signalé qu'une seule fois, pour l'un des échantillons $TbFe_6Ge_6$ étudiés en référence [10], l'existence d'une faible réorientation ($\approx 25°$) de la direction antiferromagnétique du sous-réseau de fer à la mise en ordre du sous-réseau de terbium.

En considérant que la température de mise en ordre magnétique du sous-réseau R (de 30 K à 3 K de Gd au Er), indépendante de la distribution des atomes R, est proportionnelle au facteur de de Gennes, on ne s'attend pas à ce que le sous-réseau d'Yb s'ordonne dans $YbFe_6Ge_6$, conformément

Figure 4.8 : Diagrammes de diffraction neutronique des composés $TiFe_6Ge_6$ et $NbFe_6Ge_6$ à 300 K et 2 K ($\lambda = 2,52$ Å).

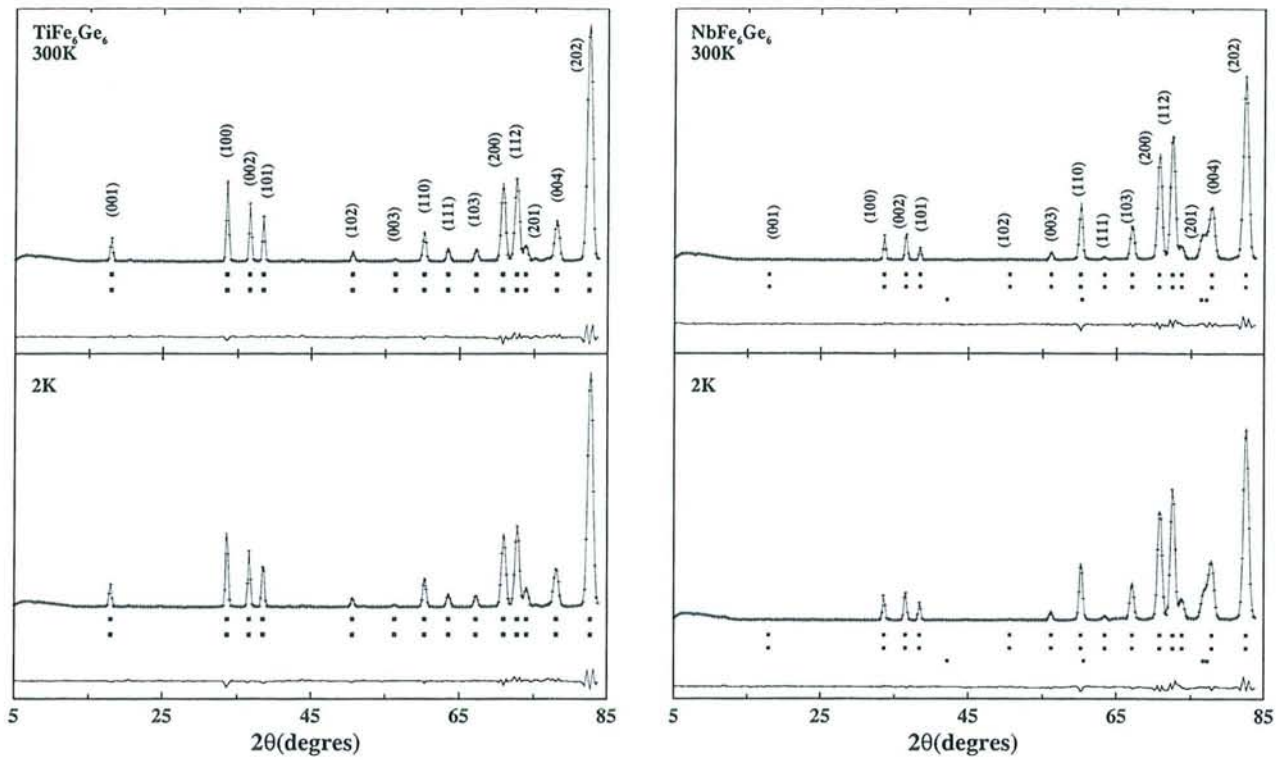


Tableau 4.8 : Paramètres affinés à partir des données neutroniques relatives aux composés RFe_6Ge_6 (R= Sc, Ti, Zr et Nb).

R	T(K)	a (Å)	c (Å)	z_{Fe}	z_{Ge}	μ_{Fe}	R_n; R_m; R_{wp}; R_e (%)
Sc	300	5,051(1)	8,040(2)	0,247(1)	0,181(2)	1,07(9)	7,56; 25,0; 13,8; 8,89
	2	5,043(1)	8,043(1)	0,251(1)	0,157(1)	1,52(4)	5,36; 13,6; 16,1; 7,12
Ti	300	5,012(1)	7,991(1)	0,252(2)	0,163(1)	1,30(9)	2,94; 5,04; 8,15; 1,00
	2	4,998(1)	7,987(1)	0,251(1)	0,164(1)	1,68(6)	3,15; 5,33; 7,46; 1,04
Zr	300	5,053(1)	8,028(1)	0,250(1)	0,155(1)	1,70(6)	3,85; 16,0; 6,98; 1,54
	2	5,041(1)	8,027(1)	0,249(1)	0,155(1)	1,96(4)	3,15; 16,9; 6,12; 1,45
Nb	300	5,013(1)	8,019(1)	0,251(1)	0,165(1)	1,68(6)	2,42; 9,40; 7,26; 1,01
	2	5,010(1)	8,013(1)	0,251(1)	0,167(1)	2,05(1)	3,21; 7,42; 8,08; 1,00

aux résultats de notre étude par diffraction des neutrons. Par conséquent, l'importante réorientation de spins observée dans ce composé ne peut pas être corrélée à une mise en ordre du sous-réseau d'Yb, d'autant plus que la rotation débute "dès" 85 K. Bien qu'on ne puisse pas conclure quant à l'origine de ce phénomène singulier dans la série RFe_6Ge_6, on peut facilement imaginer que les propriétés de valence particulières de l'Yb [36] n'y soient pas étrangères.

Dans les systèmes métalliques, l'anisotropie magnétocristalline des éléments de transition, généralement faible, est due au "résidu" orbital induit par la polarisation de spins via le couplage spin-orbite. Les calculs de structure électronique traitant de ce problème [31-36] montrent clairement que la direction d'anisotropie du métal d dépend des détails de la structure de bandes au niveau de Fermi. Ainsi, la direction d'anisotropie peut, entre autre, dépendre du nombre d'électrons de valence ou des contraintes internes [31, 34].

Ainsi, dans $YbFe_6Ge_6$, une légère diminution de la valence de Yb avec la température, du type $(4f)^{13}(5d6s)^3 \rightarrow (4f)^{13+\kappa}(5d6s)^{3-\kappa}$, pourrait dépeupler les états de valence et ainsi modifier le caractère orbital des électrons proches du niveau de Fermi. On peut aussi imaginer que l'hybridation des états $4f$ de Yb et des états $3d$ de Fe au niveau de Fermi affecterait le caractère orbital de ces derniers et que ce changement, qui différencierait $YbFe_6Ge_6$ des autres composés RFe_6Ge_6, ne deviendrait perceptible qu'à basse température, par diminution de l'activation thermique. D'ailleurs, la décroissance du champ hyperfin total avec la réorientation de spins pourrait être expliquée en partie par une augmentation de la valeur de la contribution orbitale (positive et donc opposée au champ hyperfin total). Enfin, la nature particulière de la réorientation (une fraction croissante $\gamma(T)$ des spins tourne de manière abrupte depuis l'axe c en direction du plan de base) pourrait être reliée à la microstructure de l'échantillon et notamment aux contraintes internes, différentes d'un grain à l'autre.

Pour élucider l'éventuelle corrélation entre la réorientation de spins et la valence de l'ytterbium il est nécessaire d'entreprendre des expériences d'absorption X (seuil L III) et/ou de spectrométrie Mössbauer du ^{170}Yb.

4.2.4 Etude des composés RFe_6Ge_6 (R= Sc, Lu, Ti, Zr, Hf et Nb)

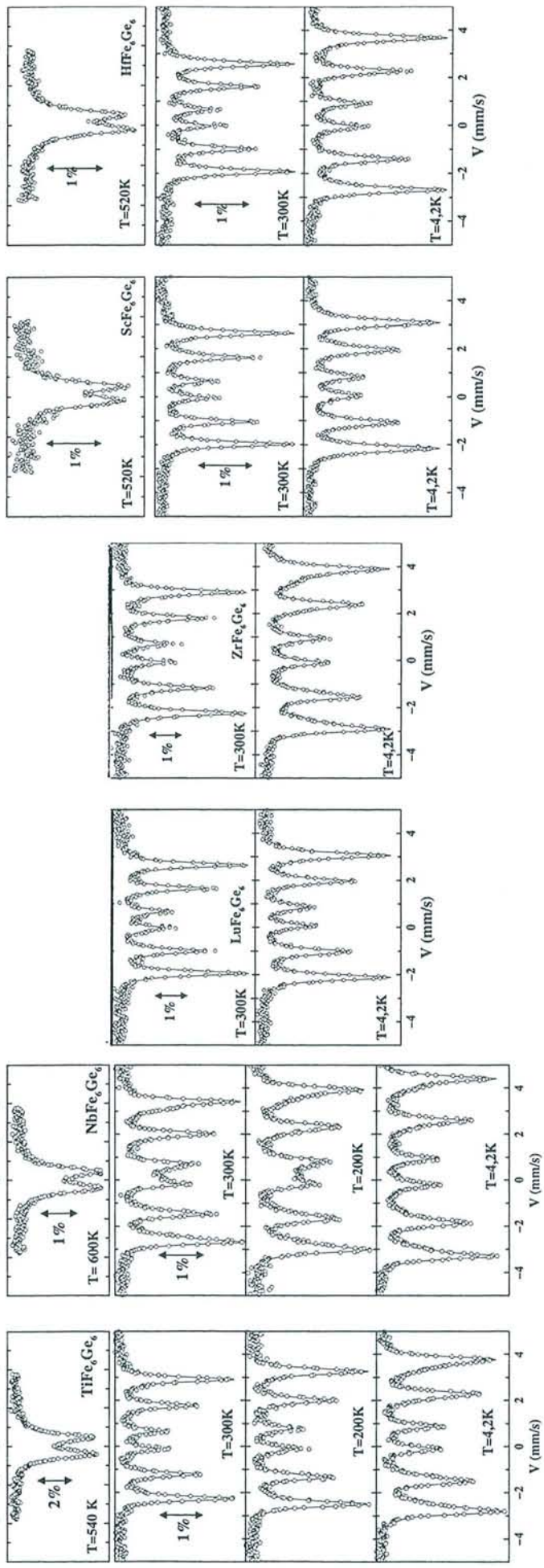
La structure magnétique de tous ces composés a été étudiée entre 300 K et 2 K à la fois par diffraction des neutrons sur échantillons pulvérulents (sauf pour $LuFe_6Ge_6$ et $HfFe_6Ge_6$ qui avaient déjà été étudiés de manière détaillée par Schobinger-Papamentellos et al. [11]) et par spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe.

4.2.4.1 Diffraction des neutrons

Les diffractogrammes obtenus sont, quel que soit R, semblables à ceux de $TiFe_6Ge_6$ et $NbFe_6Ge_6$ présentés figure 4.8. Tous les composés sont isotypes de $HfFe_6Ge_6$, comme le confirment les faibles valeurs de $R_{nucl.}$ ($\approx 3\%$) obtenues en utilisant ce modèle structural. Pour $NbFe_6Ge_6$, l'impureté $Fe_{\sim 3}Ge_{\sim 4}Nb_{\sim 2}$ isotype de Ni_2In ($P6_3/mmc$) a été prise en compte lors des affinements.

D'autre part, la contribution magnétique à la raie (001) étant nulle dans tout le domaine de tem-

Figure 4.9 : Spectres Mössbauer ^{57}Fe des composés RFe_6Ge_6 (R= Sc, Lu, Ti, Zr, Hf et Nb).



pérature étudié, la structure magnétique moyenne est identique à celle généralement observée dans cette série : empilement antiferromagnétique (+ - + -) le long de l'axe c de plans (001) ferromagnétiques de Fe, les moments pointant suivant c.

Quel que soit R, on ne détecte pas l'apparition de raies supplémentaires ou de modifications notables de l'intensité des raies déjà existantes dans les intervalles de température correspondant aux transitions détectées au cours des mesures thermomagnétiques (seules les raies (101), (111) et (201) ont une contribution magnétique appréciable). L'ensemble des paramètres affinés est rassemblé dans le tableau 4.8.

4.2.4.2 Spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe

Allure des spectres

Les spectres enregistrés dans le domaine paramagnétique pour R= Sc, Ti, Nb et Hf montrent l'existence d'un doublet quadripolaire parfois très légèrement asymétrique (fig. 4.9). Cette faible asymétrie peut avoir pour origine l'anisotropie du facteur f ou des effets de textures [17]. Toutefois, les spectres s'ajustent aisément à l'aide d'un doublet quadripolaire. Les valeurs de $|\Delta_p|$ sont toutes de l'ordre de $0,40\, mm.s^{-1}$ (tableau 4.9).

Les spectres obtenus dans l'état antiferromagnétique (figure 4.9) font apparaître trois types de comportements :

- pour R= Sc, Lu et Hf, les spectres enregistrés à 300 K et 4,2 K sont de simples sextuplets, les raies s'élargissent légèrement à basse température ($\approx 0,05\, mm.s^{-1}$ pour les raies les plus externes) mais restent globalement symétriques.

- pour R= Ti et Zr, les spectres obtenus à 300 K sont aussi de simples sextuplets, mais l'élargissement à 4,2 K est plus important ($\approx 0,12\, mm.s^{-1}$) et les raies les plus externes présentent de nettes asymétries qui rappellent celles observées précédemment pour $YbFe_6Ge_6$ en dessous de 85 K. En effet, en numérotant les raies de 1 à 6 par vitesse croissante, on constate que les raies 6 et 2 sont systématiquement plus larges (Γ) et moins profondes (P) que, respectivement, les raies 1 et 5. L'allure de ces spectres ne peut se justifier que si le champ hyperfin et l'effet quadripolaire apparent évoluent simultanément. Elle est caractéristique de l'anisotropie du tenseur dipolaire hyperfin et ne peut être observée que si au moins une partie des spins des atomes de fer s'écarte de l'axe c. Cet élargissement des raies à basse température avait déjà été observé par Nishihara et al. [13] pour $TiFe_6Ge_6$.

- pour $NbFe_6Ge_6$ ces caractéristiques sont présentes dès la température ambiante.

Par ailleurs, les spectres relatifs à $NbFe_6Ge_6$ obtenus à 300 K et 200 K se caractérisent par l'existence d'un doublet quadripolaire supplémentaire que nous attribuons à l'impureté $Fe_{\sim 3}Ge_{\sim 4}Nb_{\sim 2}$. Ce doublet s'atténue vers 150 K et est totalement absent du spectre enregistré à 4,2 K, preuve que l'impureté s'est mise en ordre magnétiquement à ces températures. Par conséquent, l'accroissement de la susceptibilité, qui débute dès 450 K, et la transition basse température (vers 180 K) observés pour cet échantillon sont dus à une évolution de l'ordre magnétique du composé $NbFe_6Ge_6$.

Tableau 4.9 : Paramètres hyperfins des composés RFe_6Ge_6 (R= Sc, Lu, Ti, Zr, Hf, et Nb).

R	T(K)	$\Gamma \pm 0,01$ (mm/s)	IS$\pm 0,01$ (mm/s)	$\lvert\Delta_p\rvert$; $2\epsilon \pm 0,02$ (mm/s)	H$\pm 0,1$ (T)	H_{SR} (T)	γ (%)
Sc	520	0,28	0,19	0,36	-	-	-
	300	0,24	0,31	0,04	14,4	-	-
	4,2	0,32	0,45	0,02	16,3	-	-
Lu	300	0,25	0,33	0,03	14,3	-	-
	4,2	0.30	0,46	0,00	16,1	-	-
Ti	550	0,28	0,16	0,43	-	-	-
	300	0,26	0,30	0,05	16,1	-	-
	200	0,30	0,36	0,06	17,9	-	-
	4,2	0,29	0,43	0,10	20,6	18,5	40
Zr	300	0,27	0,32	0,02	16,0	-	-
	4,2	0,28	0,46	0,08	21,2	19,0	30
Hf	520	0,28	0,20	0,36	-	-	-
	300	0,26	0,33	0,00	14,0	-	-
	4,2	0,30	0,46	0,06	19,8	-	-
Nb	600	0,28	0,13	0,42	-	-	-
	300	0,25	0,31	0,10	19,1	17,7	30
	200	0,30	0,39	0,13	21,7	19,8	30
	4,2	0,30	0,46	0,19	24,0	21,5	30

Pour $TiFe_6Ge_6$, les raies des spectres restent fines jusqu'à environ 150 K (i.e au voisinage de la transition basse température correspondant à l'apparition d'une faible aimantation spontanée).

Enfin, pour tous les autres composés (R= Sc, Lu, Zr et Hf), l'élargissement des raies Mössbauer à basse température suit grossièrement l'accroissement de la susceptibilité magnétique : faible pour R= Sc, Lu et Hf, plus marqué dans le cas de $ZrFe_6Ge_6$.

Il apparaît donc clairement que ces élargissements sont corrélés aux variations thermiques de la susceptibilité magnétique (cf. section 4.2.2), bien qu'aucune modification de la structure magnétique n'ait pu être mise en évidence à partir des diagrammes neutroniques dans les intervalles de température correspondants.

Dépouillement des spectres

A l'exception de celui de $NbFe_6Ge_6$, tous les spectres obtenus à 300 K ont été ajustés en ne considérant qu'un seul sextuplet, en accord avec l'existence d'un seul site cristallographique pour les atomes de fer. Les éclatements quadripolaires apparents (2ϵ) sont compris entre $0,00$ et $0,05\ mm.s^{-1}$ (tableau 4.9). Par conséquent, comme les moments magnétiques sont suivant c, on arrive aux mêmes conclusions que pour $YbFe_6Ge_6$: V_{xx} est suivant c, V_{zz} et V_{yy} sont dans le plan de base et le paramètre d'asymétrie η est proche de 1.

Les spectres enregistrés à 4,2 K pour R= Sc, Lu et Hf peuvent également être ajustés avec un seul sextuplet.

En revanche, l'utilisation d'un seul sextuplet pour ajuster les spectres obtenus à 4,2 K pour R= Ti et Zr et entre 300 K et 4,2 K pour $NbFe_6Ge_6$ conduit à des ajustements médiocres. Compte tenu des similitudes existant avec les spectres basse température de $YbFe_6Ge_6$, nous avons utilisé une procédure d'ajustement équivalente à celle employée pour ce composé (cf. 4.2.3.2). Mais, en raison du fort recouvrement des différents sous-spectres et de la faiblesse de l'interaction quadripolaire ($\frac{eQV_{zz}}{2}$) par rapport à l'interaction magnétique, il n'est pas envisageable d'aller "au-delà" d'une approximation du premier ordre (2ϵ) pour le traitement de l'interaction quadripolaire. En conséquence, et contrairement au cas de $YbFe_6Ge_6$, aucune information sur l'orientation des spins non axiaux ne peut être obtenue.

Ainsi, en faisant l'hypothèse qu'une fraction γ des spins s'écarte de l'axe c, nous avons utilisé quatre sextuplets d'IS et Γ identiques : un premier sextuplet pour prendre en compte les spins suivant l'axe c, et, compte tenu de l'arrangement particulier du système d'axes principaux du tenseur GCE, trois autres sextuplets, de même intensité, correspondant aux spins ayant tourné (ce qui revient à considérer que tous ces spins s'écartent de l'axe c avec le même angle). Ce modèle conduit à des ajustements de bonne qualité (figure 4.9). Les valeurs des champs hyperfins et des éclatements quadripolaires apparents correspondant aux spins non colinéaires à l'axe c sont effectivement inférieures à celles relatives aux spins n'ayant pas tourné (2ϵ et H). Cependant, l'incertitude existant sur les paramètres hyperfins des composantes non axiales est importante et nous ne présentons dans le tableau 4.9 que la valeur moyenne des champs hyperfins correspondants (H_{SR}) et les valeurs approximatives de γ.

Pour R= Nb l'impureté $Fe_{\sim 3}Ge_{\sim 4}Nb_{\sim 2}$ a été prise en compte au moyen d'un doublet quadripolaire lors de l'ajustement des spectres obtenus à 300 K et 200 K.

Résumé

Comme dans le cas du composé $YbFe_6Ge_6$, la spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe permet une analyse plus approfondie de la structure magnétique des composés RFe_6Ge_6 (R= Sc, Lu, Ti, Zr, Hf et Nb) en mettant en évidence l'existence de déviations au simple arrangement uniaxial déduit de la diffraction des neutrons. D'après nos ajustements, seule une fraction γ des atomes de fer est affectée par ce phénomène dont l'apparition a pu être corrélée aux variations thermiques de la susceptibilité magnétique.

Nous allons maintenant discuter ces résultats.

4.2.4.3 Discussion

Arrangements magnétiques

Bien qu'on ne puisse connaître avec précision la direction des spins ayant tourné pour les alliages base Ti, Zr et Nb, les valeurs des champs hyperfins H_{SR}, environ 2 T inférieures à celles des composantes axiales, suggèrent néanmoins que ces moments s'écartent significativement de l'axe *c*. D'après nos ajustements, cette désorientation concerne environ $\gamma \approx 30\%$ des atomes de fer. Il est alors surprenant que ce phénomène ne soit pas détecté par diffraction des neutrons sur poudre (absence de contributions magnétiques aux raies (*00l*)). L'absence de cohérence pour la composante planaire du moment magnétique, due à une la faible extension spatiale des zones de désorientation magnétique et/ou à l'absence de périodicité pour cette composante, peut constituer une explication

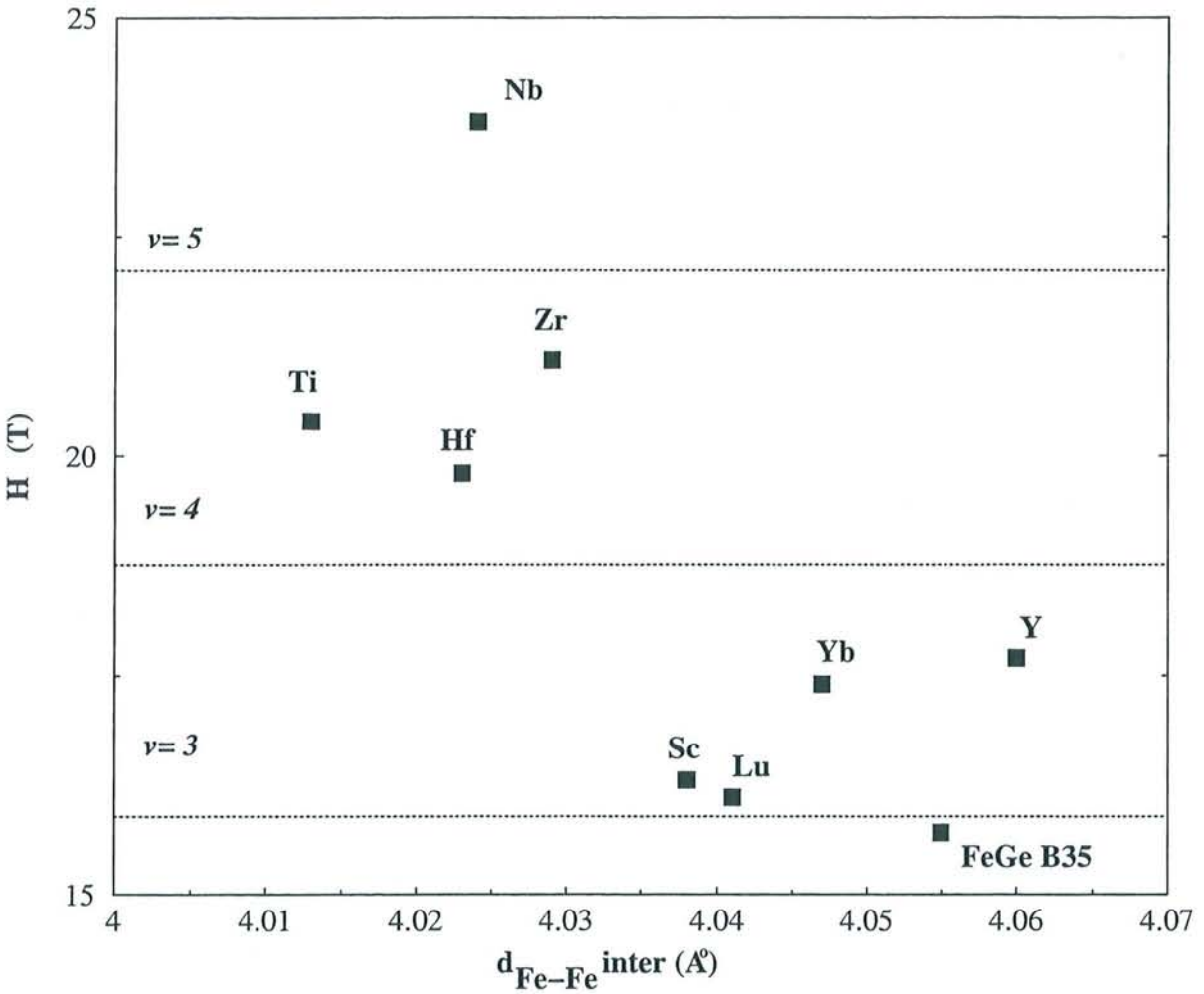
Il est difficile de se prononcer sur l'origine de la désorientation d'une petite fraction des spins portés par les atomes de fer. On peut par exemple imaginer l'existence de défauts structuraux (substitutions, lacunes, ...) qui modifieraient localement les forces d'échange et/ou l'anisotropie magnétocristalline entraînant l'existence de zones magnétiquement frustrées où les spins pointent aléatoirement dans des directions distribuées autour de l'axe *c*. Cette distribution aléatoire des moments déviant de l'axe *c* justifierait que les épaulements des pics Mössbauer soient moins marqués pour ces composés (R= Ti, Zr et Nb) que pour $YbFe_6Ge_6$ au sein duquel les spins sont orientés le long d'une direction bien définie. Une telle distribution serait bien évidemment indétectable par diffraction des neutrons.

Ce type d'arrangement peut entraîner l'apparition d'une faible composante ferromagnétique (cf. $TiFe_6Ge_6$) ou bien se traduire pas une augmentation de la susceptibilité magnétique (cf. $ZrFe_6Ge_6$ et $NbFe_6Ge_6$).

De la même manière, en ce qui concerne R= Sc, Lu et Hf, le petit élargissement des raies observé à 4,2 K et la faible augmentation de la susceptibilité à basse température indiquent probablement une petite dispersion dans la direction des moments.

D'ailleurs, en examinant de manière détaillée l'ensemble des spectres Mössbauer on remarque que, même à 300 K, l'asymétrie précédemment décrite ($\Gamma_{15} < \Gamma_{62}$ et $P_{15} > P_{62}$) est présente de

Figure 4.10 : Influence de la valence de R sur le champ hyperfin du fer : champ hyperfin basse température dans FeGe-B35 et dans les composés RFe_6Ge_6 en fonction de la distance Fe-Fe interplanaire.



manière systématique. Cette asymétrie, caractéristique de l'existence de champs anisotropes, suggère que dans tous les cas une fraction plus ou moins importante des spins du fer s'écarte de l'axe *c*. Ceci pourrait expliquer les très faibles composantes ferromagnétiques présentes pour tous les échantillons étudiés dans ce chapitre. Elles seraient alors intrinsèques aux ternaires RFe_6Ge_6 (R= Sc, Lu, Ti, Zr, Hf et Nb).

Cette dispersion plus ou moins marquée de la direction des spins du fer est à rapprocher du comportement des composés RMn_6Ge_6 (R= Y, Zr et Lu) à basse température (cf. chapitre 3) ou de celui du binaire apparenté FeGe B35. Ce composé antiferromagnétique ($T_N = 400\,K$) a été étudié, sous forme monocristalline, par Bernhard et al. [38] au moyen de la diffraction des neutrons et de mesures de susceptibilité magnétique. Entre T_N et $\sim$ 55 K, la structure magnétique est un simple arrangement antiferromagnétique (+ - + -) uniaxial de plans (001) ferromagnétiques. En dessous de 55 K, cette structure magnétique évolue vers un arrangement conique avec un demi-angle de cône de 14° à 4,2 K. Cette transition induit des anomalies dans les variations thermiques de $\chi_{\|}$ et $\chi_{\perp}$. Elle n'avait pas été détectée au cours d'expériences antérieures de diffraction des neutrons sur poudre (cf. réf. [19]).

FeGe-35 a également été étudié par spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe sur un échantillon polycristallin [19] (*donc un échantillon différent*). Dans tout le domaine de température étudié (403 K - 10 K) les raies sont plutôt larges : $\Gamma \approx 0,37\,mm.s^{-1}$.

Amplitude du moment magnétique

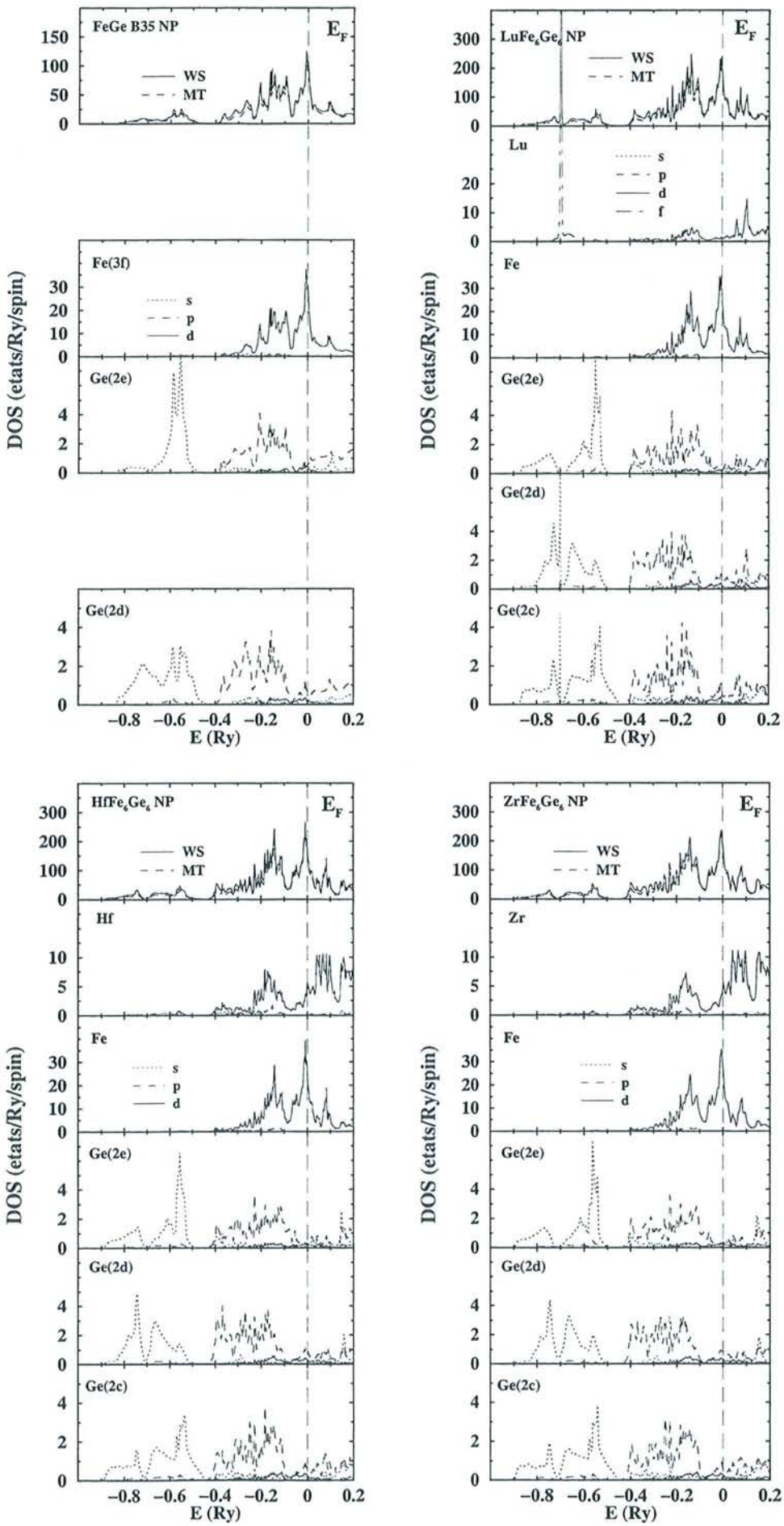
Deux effets n'ont pas été pris en compte lors de la détermination de l'amplitude des moments magnétiques à partir des données neutroniques : la distribution dans l'orientation des moments mise en évidence par spectrométrie Mössbauer (R= Ti, Zr et Nb) et la probable anisotropie du facteur de forme du fer, analogue à celle observée dans Fe_3Sn_2 (cf. fig. 4.7), proposée au cours de l'étude de $YbFe_6Ge_6$. Le phénomène de désorientation des spins doit entraîner une perte d'information au niveau de l'intensité des pics magnétiques et donc une légère sous-estimation du moment du fer. Inversement, l'anisotropie du facteur de forme, résultant de la localisation des spins suivant *c* et de leur délocalisation dans le plan de base, conduit à légèrement surestimer l'amplitude du moment magnétique lorsque celui-ci est dirigé suivant *c*.

Il est impossible de quantifier ces deux effets car, d'une part, le facteur de forme du fer dans les composés RFe_6Ge_6 n'est pas connu exactement et, d'autre part, l'orientation des spins non axiaux n'est pas déterminée avec précision. Ces deux effets ne doivent cependant pas modifier profondément la valeur affinée du moment du fer. Par conséquent, la valeur "réelle" de μ_{Fe} ne doit pas s'écarter significativement de l'intervalle d'erreurs issu des affinements.

Effet de la valence de R

L'étude expérimentale des composés RFe_6Ge_6 à base d'éléments R tri- (Sc et Lu), tétra- (Ti, Zr et Hf) ou pentavalents (Nb) permet également de mettre en évidence l'influence de la valence de l'élément R sur la densité d'aimantation des atomes de fer. Lorsque la valence de R croît, on observe une augmentation du moment magnétique du fer (tableau 4.8) et, plus perceptiblement, de la valeur du champ hyperfin (tableau 4.9).

Figure 4.11.a : Courbes de densité d'états (calculs non polarisés) de FeGe-B35 et des composés RFe_6Ge_6 (R= Lu, Hf et Zr).



La figure 4.10 montre l'évolution de la valeur des champs hyperfins axiaux à 4,2 K en fonction de la distance Fe-Fe interplanaire pour FeGe B35 et l'ensemble des composés RFe_6Ge_6 impliquant un sous-réseau R non ordonné magnétiquement. Trois domaines correspondant à une valence de R égale à 3, 4 ou 5 apparaissent clairement sur cette figure.

A l'exception de R= Yb (*cas particulier en raison de la probable interférence des états* $4f$), on remarque également que, parmi des composés isovalents, les champs hyperfins du fer des composés à base d'éléments $5d$ (R= Lu et Hf) sont plus faibles que ceux attendus pour une variation linéaire du champ hyperfin avec les distances interatomiques. Le composé $HfFe_6Ge_6$ présente en outre une température de mise en ordre magnétique "anormalement basse" (cf. 4.2.2) par rapport à celle des autres composés RFe_6Ge_6 à base d'éléments R tétravalents (R= Ti, Zr).

Les calculs KKR vont maintenant nous permettre une analyse plus fine des résultats expérimentaux.

4.3 Structure électronique des composés RFe_6Ge_6

Nous avons entrepris, à l'aide de la méthode KKR décrite en annexe B, l'étude systématique de la structure électronique des composés RFe_6Ge_6 isotypes de $HfFe_6Ge_6$ étudiés dans ce mémoire, pour lesquels R est un élément non magnétique du début de la série de transition (R= Sc, Lu, Ti, Zr, Hf et Nb). Pour appréhender le plus largement possible l'influence de l'élément R sur les propriétés électroniques nous avons également calculé les propriétés électroniques de $MgFe_6Ge_6$ et du binaire apparenté FeGe-B35, qui en première approximation peut être considéré comme un ternaire sans élément R inséré.

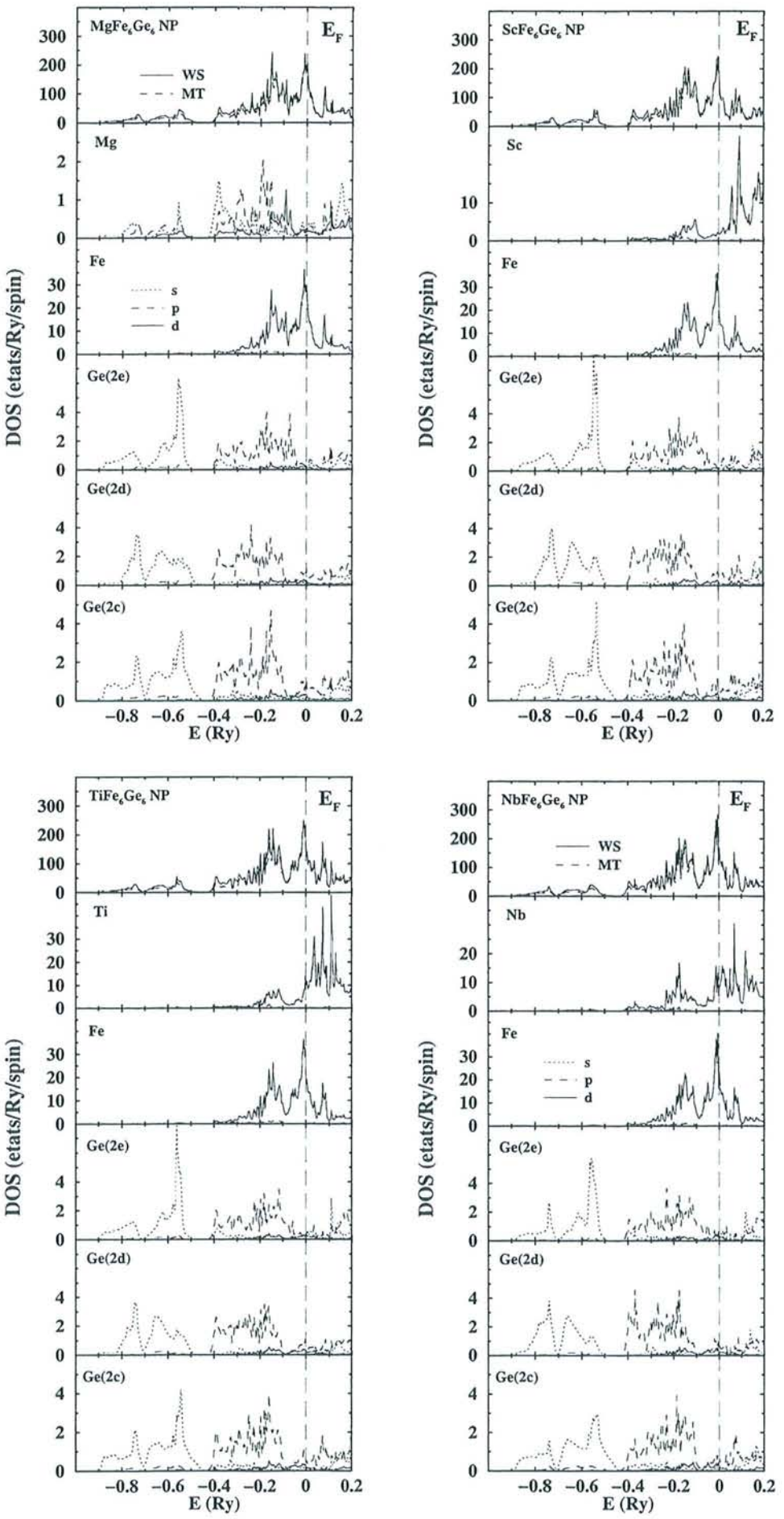
Les paramètres de maille (a, c) ainsi que la côte $z_{Ge(2e)}$ utilisés pour les calculs sont issus des données expérimentales obtenues à basse température. Quel que soit le composé considéré, les calculs ont été effectués pour $z_{Fe} = 0,25$. Pour $MgFe_6Ge_6$ et FeGe-B35 nous avons utilisé les paramètres figurant dans la littérature [1, 19].

Pour les composés RFe_6Ge_6, le remplissage optimal de la cellule de Wigner-Seitz ($\approx 62\%$) par des sphères qui ne se recouvrent pas a été obtenu en utilisant des sphères "muffin-tin" de rayons : $R_{MT} \approx 2,8\, u.a.$ pour le site R, $R_{MT} \approx 2,55\, u.a.$ pour le site Fe et $R_{MT} \approx 2,35\, u.a.$ pour les trois sites de germanium. Pour un composé donné, les rayons des sphères "muffin-tin" des trois sites de germanium ont été choisis strictement égaux. Pour FeGe-B35, un remplissage de 56% de la cellule de Wigner-Seitz a été obtenu en utilisant des rayons "muffin-tin" de $2,36\, u.a.$ et $2,34\, u.a.$ pour, respectivement, Fe et Ge.

Pour le calcul de $LuFe_6Ge_6$, il a été nécessaire d'inclure les états $4f$ du lutécium ($l_{max.} = 3$) parmi les états de la bande afin d'atteindre une bonne convergence.

Dans cette section, le zéro des énergies est pris au niveau de Fermi.

Figure 4.11.b : Courbes de densité d'états (calculs non polarisés) des composés RFe_6Ge_6 (R= Mg, Sc, Ti et Nb).



4.3.1 Calculs non polarisés

Les courbes de DOS relatives à chacun des composés examinés sont présentées sur les figures 4.11.a et 4.11.b.

Les courbes de DOS totale sont similaires quel que soit le composé considéré et présentent d'étroites analogies avec celles des composés au manganèse. Ceci s'explique par la proximité chimique des éléments impliqués et, surtout par le type structural $HfFe_6Ge_6$ commun à tous ces matériaux. On peut séparer ces courbes en quatre régions :

- une zone de faible DOS à basse énergie ($-0.9\,Ry \leq E \leq -0,5\,Ry$) composée quasi exclusivement des états s du germanium,

- deux régions de fortes DOS, dues principalement aux états d de Fe, l'une située vers $-0.4\,Ry \leq E \leq -0,1\,Ry$ et l'autre, plus intense, dont le maximum est situé au voisinage du niveau de Fermi,

- enfin, au-dessus de E_F une zone de faible DOS ou l'on note cependant l'existence d'une structure vers $+0,1\,Ry$, d'autant plus marquée que la valence de R augmente (i.e. qu'on se déplace vers la droite de la classification périodique).

La principale différence entre les structures électroniques des divers composés RFe_6Ge_6 (R= Mg, Sc, Lu, Ti, Zr, Hf et Nb) se situe évidemment au niveau des états électroniques de R.

Les courbes de DOS des états R présentent des caractéristiques identiques à celles déjà soulignées dans les chapitres précédents. Pour R$\neq$ Mg, elles sont principalement de symétrie d et caractérisées par la présence d'un pic occupé à basse énergie (états liants de la liaison $R-Fe$) séparé, par une zone de faible DOS, d'une région de forte DOS (états antiliants la liaison $R-Fe$) qui débute au voisinage du niveau de Fermi. C'est l'existence de cette liaison $d(R)-3d(Fe)$ qui doit expliquer la contraction des distances Fe-Fe interplanaires avec l'insertion de R dans les sous-réseau FeGe de type B35 (cf. 4.2.1).

Pour les éléments trivalents (R= Sc et Lu), seuls les états liants sont occupés. Lorsqu'on se déplace vers la droite de la série de transition (de R= Sc à R= Nb) le nombre d'électrons de valence augmente et les niveaux d atomiques de R deviennent de plus en plus profonds [39]. En conséquence, pour les éléments tétra- (R= Ti, Zr et Hf) ou pentavalents (R= Nb), les états antiliants $d(R)-3d(Fe)$ se peuplent progressivement. Pour $MgFe_6Ge_6$, les états sur Mg sont principalement de symétries s et p, la contribution des états d n'étant cependant pas négligeable.

Cette évolution de la nature chimique de R se traduit, en raison des liaisons $3d(Fe)-d(R)$, par de subtiles modifications de la DOS des états $3d$ du fer. Lorsque la valence de R augmente, la région correspondant aux états antiliants ($E \approx +0,10\,Ry$) de la liaison $3d(Fe)-d(R)$ est de plus en plus marquée. Cependant, pour FeGe-B35 et $MgFe_6Ge_6$, cette structure ($E \approx +0,10\,Ry$) n'est pas totalement absente des courbes de DOS des états d du fer. En observant les courbes de DOS relatives à FeGe-B35, il est clair que les petits pics au-dessus de E_F résultent partiellement d'interactions avec les états du germanium (états antiliants de la liaison $4p(Ge)-3d(Fe)$).

Les courbes de DOS des trois sites de germanium présentent les mêmes caractéristiques que celles décrites au chapitre précédent. Les états s sont pour la plupart confinés dans les états de plus basse énergie. D'après les calculs, ces états s'hybrident faiblement avec le pic très intense

Figure 4.12.a : Courbes de densité d'états (calculs polarisés) de FeGe-B35 et des composés RFe_6Ge_6 (R= Lu, Hf et Zr).

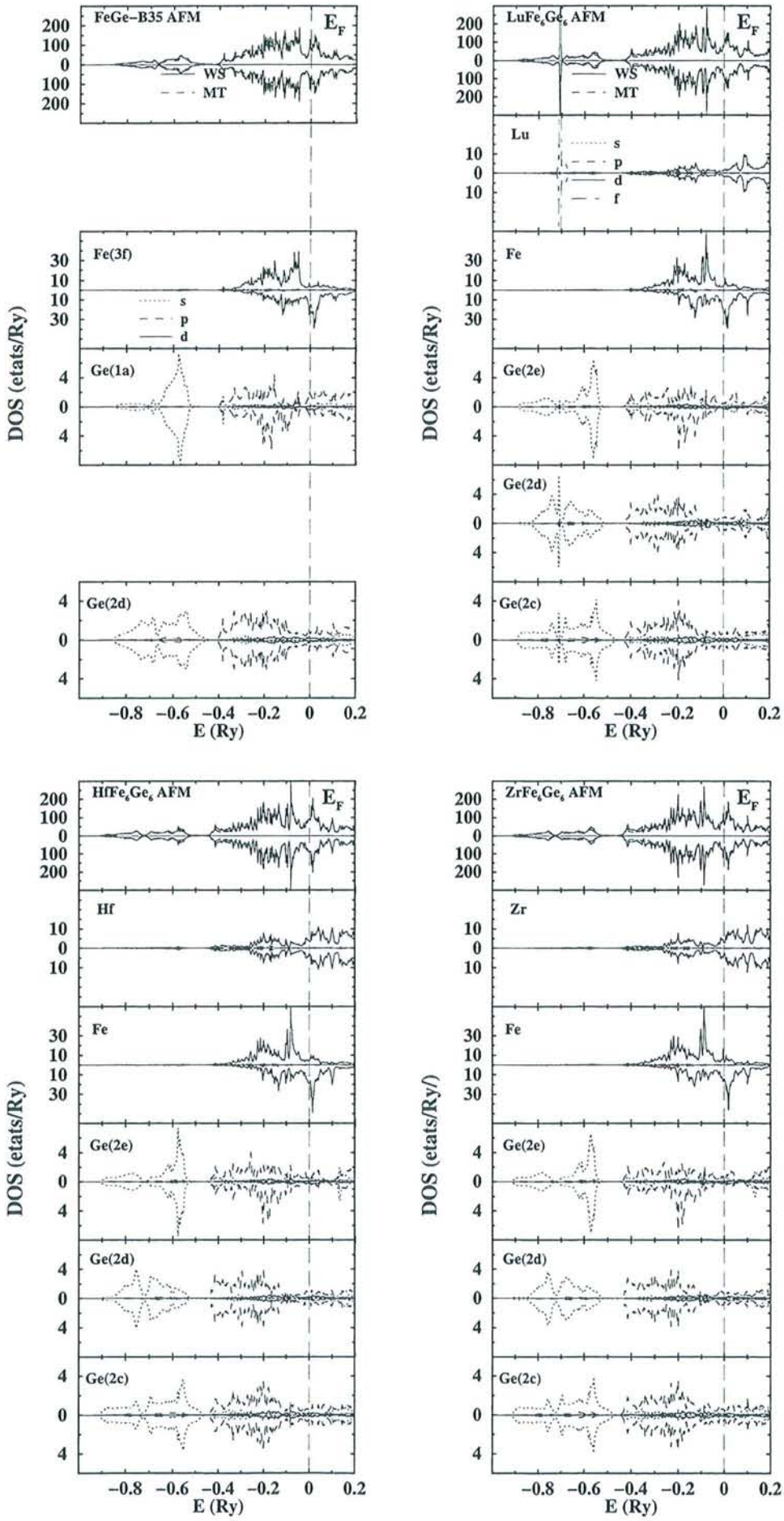


Figure 4.12.b : Courbes de densité d'états (calculs polarisés) des composés RFe_6Ge_6 (R= Mg, Sc, Ti et Nb).

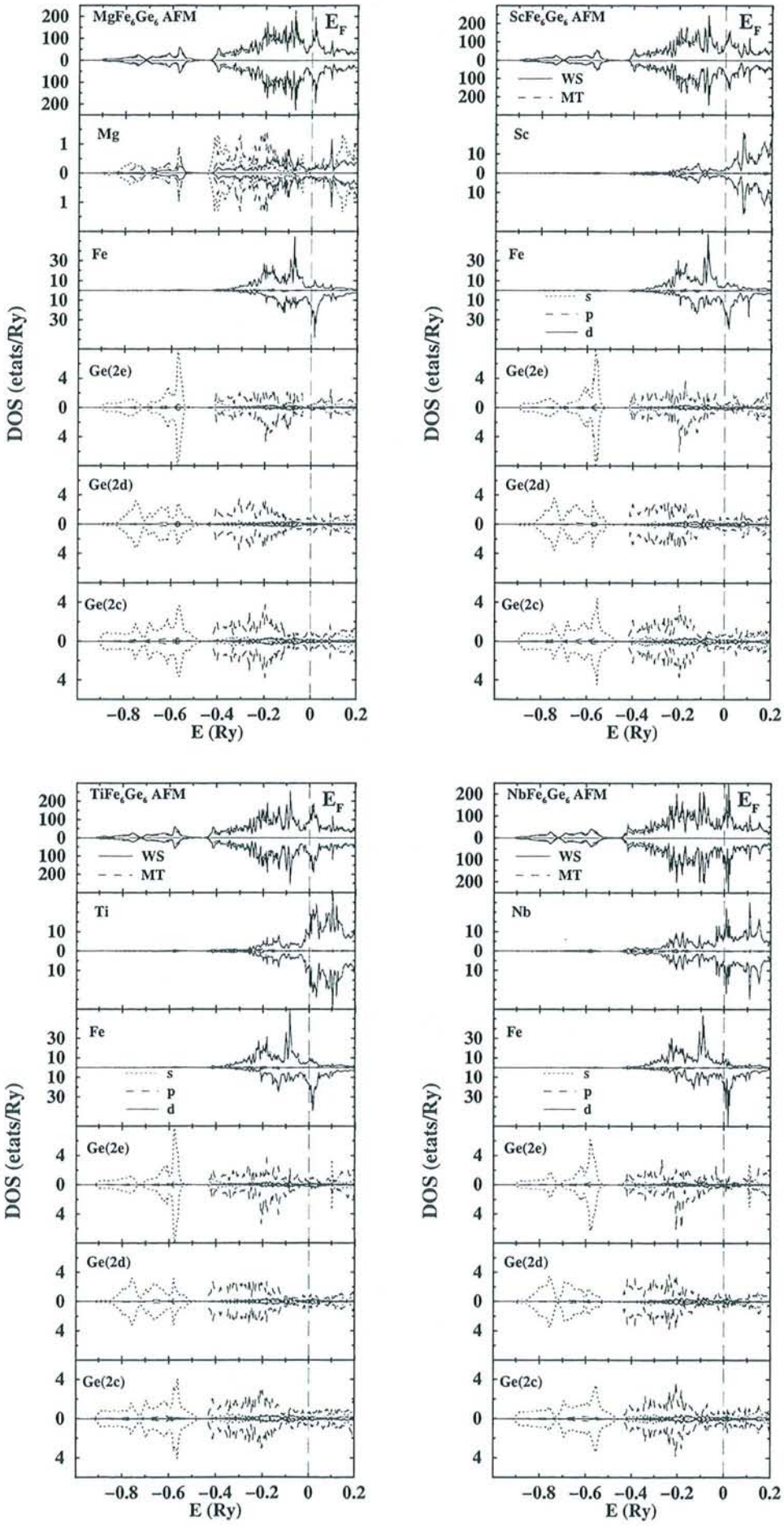
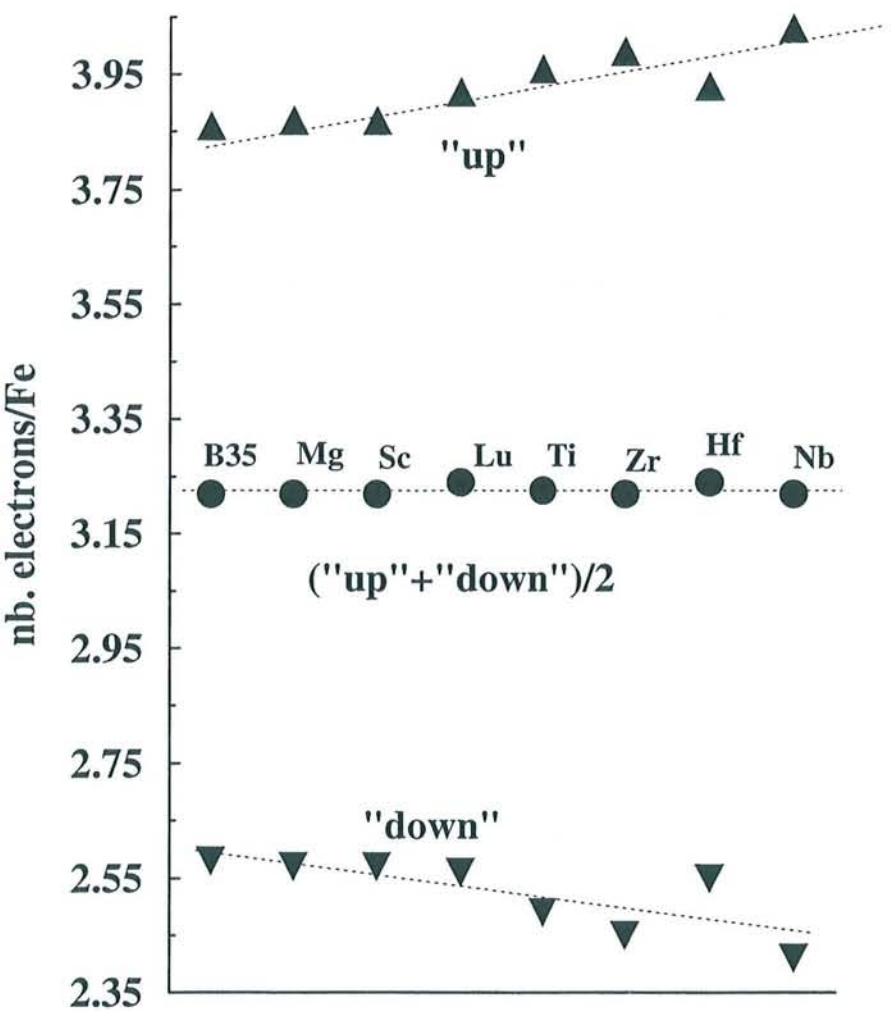


Tableau 4.10 : Comparaison entre la valeur expérimentale et la valeur calculée du moment du fer dans FeGe-B35 et dans les composés RFe_6Ge_6 (R= Mg, Sc, Lu, Ti, Zr, Hf, et Nb). Les valeurs expérimentales pour $HfFe_6Ge_6$ (à 1,5 K) et $LuFe_6Ge_6$ (à 300 K) sont issues de la référence [11], celle relative à FeGe-B35 (77 K) provient de la référence [19].

Composé	$\mu_{Fe}^{KKR}(\mu_B)$	$\mu_{Fe}^{exp}(\mu_B)$
FeGe-B35	1,28	1,67
$MgFe_6Ge_6$	1,31	-
$ScFe_6Ge_6$	1,31	1,52
$LuFe_6Ge_6$	1,36	1,45
$TiFe_6Ge_6$	1,48	1,68
$ZrFe_6Ge_6$	1,56	1,96
$HfFe_6Ge_6$	1,38	1,90
$NbFe_6Ge_6$	1,64	2,05

Figure 4.13 : Redistribution des électrons "up" et "down" à l'intérieur de la bande *d* du fer des composés RFe_6Ge_6 au fur et à mesure que la valence de R augmente. Les lignes pointillées sont un guide pour l'oeil.



correspondant aux états $4f$ de Lu dans $LuFe_6Ge_6$.

Les états p occupés, qui incluent les états liants issus de l'hybridation $4p(Ge) - 3d(Fe)$, sont, quant à eux, localisés entre $-0.4\,Ry \leq E \leq -0,1\,Ry$. Au niveau de Fermi, la contribution des états $4p$ des atomes de germanium est faible. Les états correspondant aux états antiliants de la liaison $4p(Ge) - d(Fe)$ sont situés au-dessus du niveau de Fermi. En accord avec les environnements chimiques différents, la structure de la DOS du site Ge(2e) diffère de celle des sites Ge(2c) et Ge(2d).

4.3.2 Calculs polarisés

Les calculs polarisés en spin ont été effectués pour l'arrangement antiferromagnétique colinéaire (+ - + -) déduit des expériences de diffraction des neutrons. Les déviations à cette structure colinéaire, mises en évidence par spectrométrie Mössbauer ^{57}Fe, n'ont pas été prises en compte. Pour $MgFe_6Ge_6$, dont la structure magnétique n'est pas connue, mais dont on sait qu'il n'est pas ferromagnétique à la température ambiante [1], nous avons également calculé les propriétés de l'état fondamental pour cet arrangement antiferromagnétique.

Toutes les courbes de densité d'états sont rassemblées sur les figures 4.12.a et 4.12.b.

4.3.2.1 Amplitude du moment magnétique du fer

Pour tous les composés, les calculs polarisés en spin convergent vers un état magnétique. La densité d'états sur le site de fer est fortement polarisée (figures 4.12.a , 4.12.b et 4.18) et l'intégration sur les états occupés conduit aux moments magnétiques rassemblés dans le tableau 4.10.

Les résultats théoriques reproduisent assez bien l'augmentation du moment du fer avec la valence de R observée expérimentalement (tableau 4.10). Cependant, les valeurs théoriques sont systématiquement sous-évaluées d'environ 30% par rapport aux valeurs expérimentales. Bien que ces valeurs expérimentales ne soient pas très précises, en raison de la non-considération lors de l'analyse des données neutroniques de la probable anisotropie du facteur de forme du fer et des déviations à l'arrangement colinéaire, cette différence marquée entre valeurs théoriques et expérimentales doit avoir une signification physique.

Remarque : Des calculs ont été effectués pour des paramètres cristallins (a, c, z_{Fe}, $z_{Ge(2e)}$) légèrement différents, mais toujours situés à l'intérieur des barres d'erreurs expérimentales. Les résultats indiquent que l'écart entre valeurs théoriques et valeurs expérimentales persiste quels que soient les paramètres utilisés.

Nous différons la discussion sur l'origine de cet écart et nous allons, dans un premier temps, essayer de comprendre l'augmentation du moment du fer avec la valence de R.

Evolution de μ_{Fe} avec la valence de R

L'accroissement de μ_{Fe} avec la valence de R ne peut pas être expliqué comme résultant simplement d'un transfert des électrons de valence de R (élément le plus électropositif) en direction des états inoccupés du fer (élément plus électronégatif). En effet, on constate premièrement, en considérant la DOS des états $3d$ du site Fe dans le binaire FeGe-B35, qu'un ajout d'électrons dans la bande

Figure 4.14 : Illustration schématique de la distinction entre a) le "magnétisme de Stoner" et b) le *magnétisme covalent.*

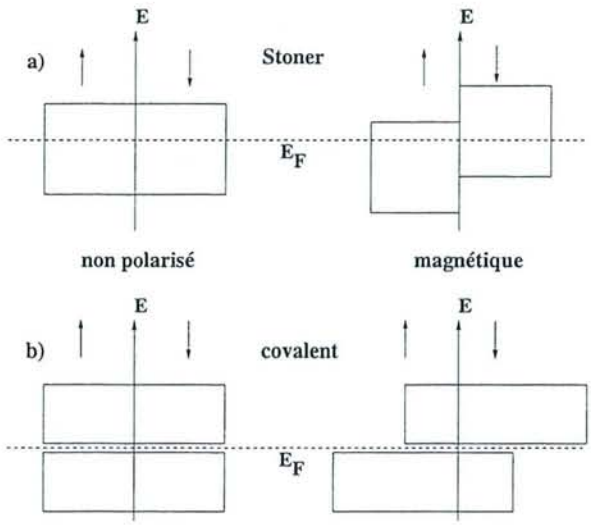


Figure 4.15 : Le modèle diatomique.

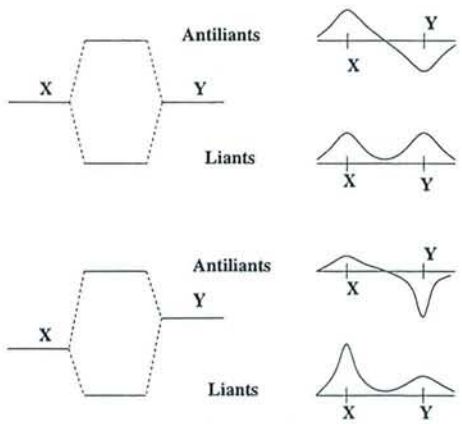
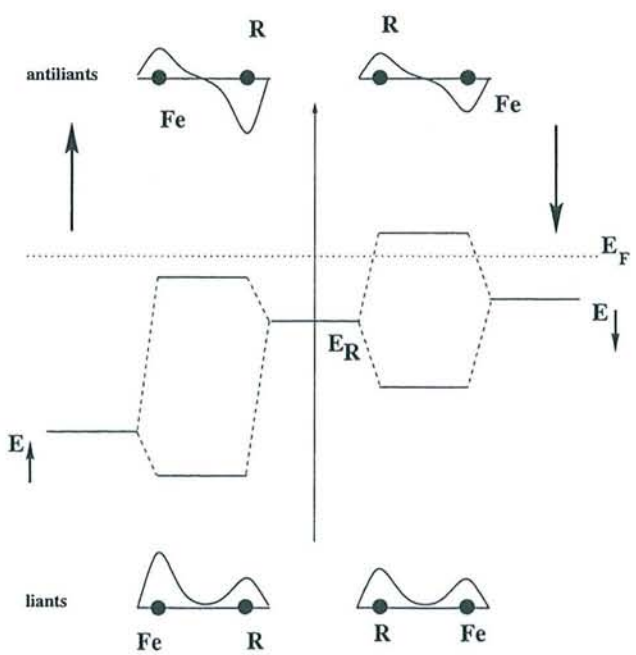


Figure 4.16 : Représentation schématique de l'effet du *magnétisme covalent* pour les composés RFe_6Ge_6.



$3d$ du fer conduirait, dans un modèle de bande rigide, à une diminution de μ_{Fe}, étant donné que juste au-dessus du niveau de Fermi la contribution des états "down" domine. Deuxièmement, l'analyse de l'ensemble des résultats indique que, quel que soit R, le nombre d'électrons de symétrie d à l'intérieur de la sphère "muffin-tin" du site de fer reste constant ($\approx 6,5\, e^-/atome$), et que l'évolution de μ_{Fe} provient uniquement d'une redistribution de la population des états "up" et "down" de la bande d du fer (figure 4.13).

L'analyse des résultats indique également que cette évolution dans la population des sous-bandes $3d$ "up" et "down" du fer s'effectue par déplacement du *poids spectral* vers les énergies situées en dessous de E_F pour les états "up" et au-dessus de E_F pour les états "down". Cette évolution se manifeste notamment par le passage d'un petit pic de la DOS des états "up" au travers du niveau de Fermi au fur et à mesure que la valence de R augmente (figures 4.12.a, 4.12.b et 4.18). Ce pic a été associé, lors de l'étude de l'état non polarisé, aux états antiliants des liaisons $d(R) - 3d(Fe)$ et $p(Ge) - 3d(Fe)$. Par ailleurs, on constate que, quel que soit R, la structure des deux sous-bandes "up" et "down" du fer n'est pas identique : le passage de l'état non magnétique à l'état magnétique ne s'effectue pas par un simple décalage de deux sous-bandes rigides comme dans le modèle de Stoner.

On peut tenter d'expliquer à la fois cette différence de structure des sous-bandes "up" et "down" et l'évolution du moment du fer avec la valence de R, en faisant appel à la notion de *magnétisme covalent* introduite par Williams et al. [40-41]. La distinction entre le *magnétisme covalent* et le "magnétisme de Stoner" est illustrée de manière schématique sur la figure 4.14.

Williams et al. [40] expliquent ce phénomène de déplacement du *poids spectral* des sous-bandes "up" et "down" entre l'état non magnétique et l'état magnétique à partir d'un modèle diatomique illustré figure 4.15. 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 énergétiquement proches, plus le mélange d'états est important et plus la séparation entre les états liants et antiliants est réduite (figure 4.15). Lorsque le champ d'échange intervient, il déplace les niveaux d'énergie des électrons "up" et "down" et, en conséquence, l'effet illustré figure 4.15 diffère pour les deux directions de spin. Ce mécanisme est en fait équivalent à celui, dû à Kanamori et al., employé pour expliquer le signe et l'amplitude des champs hyperfins au noyau du métalloïde.

Dans les composés RFe_6Ge_6 la structure polarisée des états $3d$ du fer peut donc être expliquée par la superposition d'un mécanisme de type Stoner qui décale les deux sous-bandes, et par des effets de *magnétisme covalent* liés aux interactions Fe-Fe, Fe-Ge et Fe-R qui modifient la structure des courbes de DOS différemment pour les spins "up" et "down". Ces interactions sont bien évidemment présentes pour l'ensemble des composés RT_6X_6 (T= Mn ou Fe ; X= Ge ou Sn), justifiant que dans l'état magnétique les structures des deux-sous bandes d "up" et "down" de T ne soient jamais strictement identiques.

Dans les composés RFe_6Ge_6, c'est l'augmentation du nombre d'électrons d de R et l'évolution concomitante de l'interaction d(R)-$3d$(Fe) qui explique l'augmentation de μ_{Fe} de R= Mg à R= Nb.

On peut expliquer de manière simplifiée l'origine de la redistribution des états d "up" et "down" de Fe en s'inspirant de l'analyse effectuée en référence [42] .

Sur la figure 4.16 est représentée, de manière schématique, la hiérarchisation de la position des niveaux d'énergie des états $3d$ "up" et "down" sur le site Fe ($E_{Fe\uparrow}$ et $E_{Fe\downarrow}$) d'une part, et des états d sur le site R (E_R), d'autre part. Les états $3d$ "up" du fer sont plus profonds que les états d de R. Les états d de R sont voisins des états $3d$ "down" de Fe, pour simplifier la discussion nous les considérerons légèrement plus profonds que les états $3d$ "down" du fer. Lorsque la liaison covalente $3d(Fe) - d(R)$ est établie, elle n'opère pas de la même manière pour les deux directions de spin (fig. 4.16) :

- pour les électrons "up" (majoritaires) $E_{Fe\uparrow}$ étant plus bas que E_R, les états liants "up" seront principalement localisés sur le site de fer et, inversement, les états antiliants "up" se concentreront sur le site R,
- pour les électrons "down" (minoritaires), E_R est légèrement inférieure à $E_{Fe\downarrow}$ et les états liants "down" seront majoritairement sur le site R, les états antiliants sur le site Fe.

En raison de l'arrangement antiferromagnétique (+ - + -) des composés RFe_6Ge_6, la situation est inversée d'un plan (001) de fer à l'autre. En conséquence les états électroniques de R ne sont pas polarisés.

Lorsque l'on se déplace vers la droite de la classification périodique (i.e. lorsque la valence de R augmente), le nombre d'électrons de valence augmente et les niveaux d de R sont de plus en plus profonds en énergie (i.e. E_R diminue). Cette diminution de E_R aura pour effets :

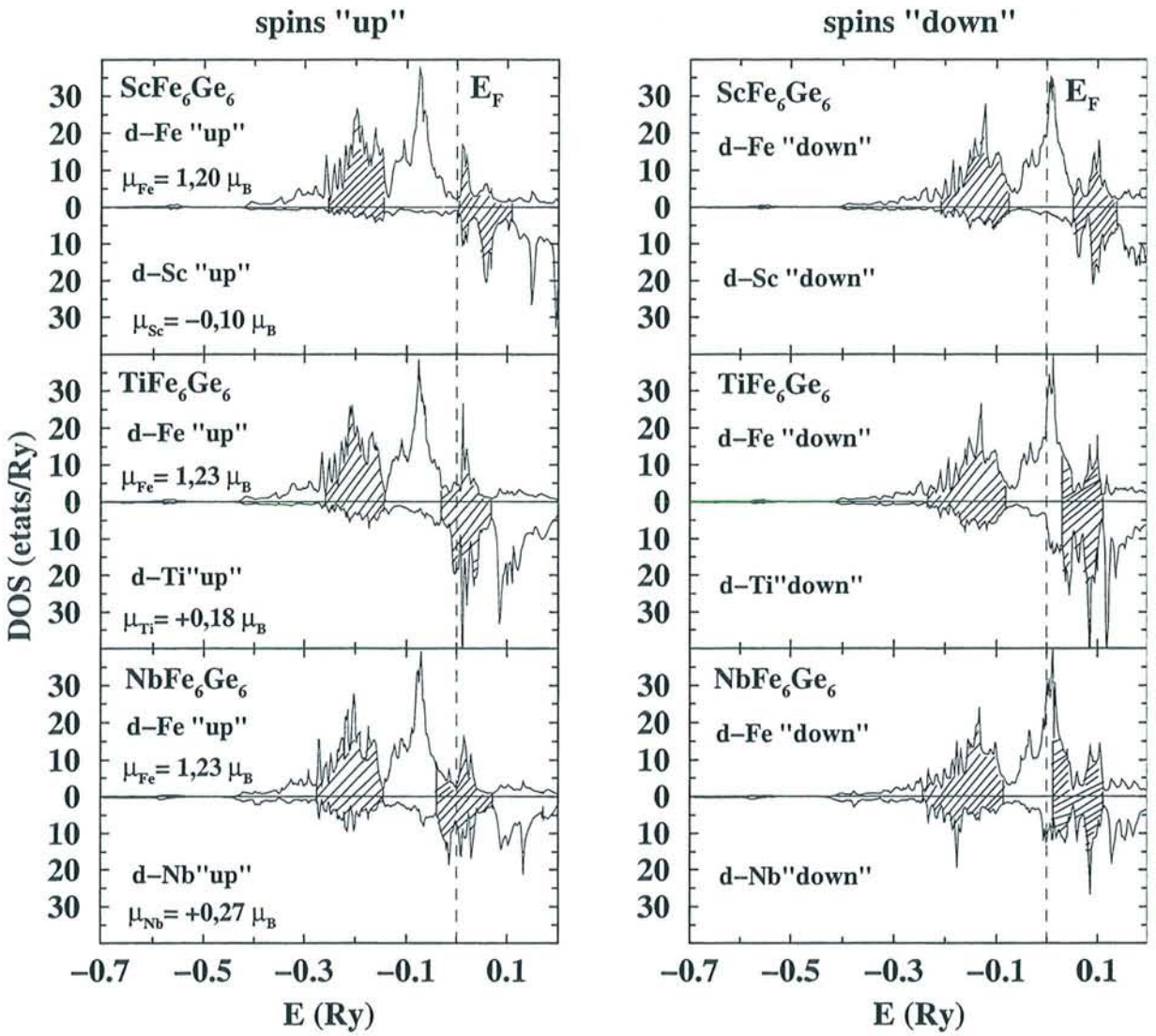
- une localisation de plus en plus importante des états liants "down" sur le site R, donc une diminution du nombre d'états $3d$ "down" sur Fe,
- une répartition plus homogène des états liants et antiliants "up" sur Fe et R et un abaissement des niveaux antiliants "up".

Puisqu'à cet abaissement de E_R est associée une augmentation de la concentration en électrons de valence, les états antiliants "up", situés plus bas en énergie que les états "down", commencent à se peupler. Cela apparaît sur les courbes de DOS des états d de Fe (figures 4.12.a, 4.12.b et 4.18), où, au fur et à mesure que la valence de R augmente, on assiste au passage du petit pic de DOS "up" (états antiliants des liaisons $d(R) - 3d(Fe)$ et $p(Ge) - 3d(Fe)$) au travers du niveau de Fermi.

Le résultat net de ces divers effets est une augmentation du nombre d'états $3d$ "up" occupés sur Fe, une diminution du nombre d'électrons $3d$-"down" sur Fe et donc un accroissement du moment magnétique μ_{Fe}.

Dans les composés RFe_6Ge_6, compte tenu de l'environnement antiferromagnétique des atomes R, il est difficile de distinguer sur les courbes de DOS les états liants des états antiliants. Alors, pour illustrer encore plus clairement l'effet du *magnétisme covalent*, nous présentons sur la figure 4.17, les courbes de densité d'états de $ScFe_6Ge_6$, $TiFe_6Ge_6$ et $NbFe_6Ge_6$ obtenues pour des calculs effectués dans l'état fictif ferromagnétique. Pour chaque composé, nous avons représenté séparément les états d "up" de R et du fer, d'une part, et les états d "down" de R et du fer, d'autre part. On distingue clairement (régions hachurées), pour chaque direction de spin, les états liants et antiliants issus de

Figure 4.17 : Courbes de densité d'états d au site R et au site Fe dans l'état ferromagnétique fictif des composés RFe_6Ge_6 (R= Sc, Ti et Nb). La partie gauche correspond aux spins "up", celle de droite aux spins "down". Les zone hachurées repèrent les régions où doit être située la majorité des états liants et antiliants de la liaison $3d(Fe) - d(R)$.



l'hybridation $d(R) - 3d(Fe)$. Le remplissage progressif des états antiliants "up" avec l'augmentation de la valence de R se traduit au niveau des valeurs calculées du moment magnétique de R (indiquées sur la figure 4.17). Pour le scandium, seuls états liants sont occupés, et, puisqu'au site R= Sc ils sont majoritairement de spin "down", le moment magnétique porté par le scandium est négatif. En revanche, pour R= Ti puis R= Nb, les états antiliants, majoritairement de spin "up" au site R, sont de plus en plus peuplés, en conséquence le moment magnétique de R est de plus en plus positif. Enfin, on constate que, quel que soit R (= Sc, Ti ou Nb), la valeur du moment magnétique du fer calculée pour cet état ferromagnétique (également indiquée sur la figure 4.17) est à peu près constante $\approx 1,20\ \mu_B$. Elle est donc d'autant plus éloignée de sa valeur dans l'état antiferromagnétique que la valence de R est élevée.

On constate donc que la dépendance en spin des "liaisons" se manifeste au travers de divers phénomènes : signe et amplitude du champ hyperfin au noyau du métalloïde, évolution du moment du fer dans la série RFe_6Ge_6. Elle justifie également le changement de l'allure de la DOS au site R, déjà souligné dans les chapitres précédents, qui s'opère lors du passage de l'état non polarisé à l'état polarisé. Plus généralement, elle explique le signe et l'amplitude des moments magnétiques portés par les atomes non magnétogènes dans les composés intermétalliques (cf. tableau 2.13 et l'analyse de la réf. [42]).

Remarque : Le fait que, dans les composés RFe_6Ge_6, le moment magnétique porté par le fer est plus petit pour un élément R $5d$ que pour les éléments $3d$ et $4d$ de la même colonne de la classification périodique (cf. fig. 4.10) est bien reproduit par les calculs dans le cas de $HfFe_6Ge_6$. Pour R= Lu, cette "anomalie" n'est pas reproduite par le calcul, elle est cependant expérimentalement moins marquée que pour R= Hf, et il est possible qu'elle soit "masquée" par le choix des paramètres cristallins utilisés pour effectuer le calcul.

On peut tenter d'expliquer cette différence de comportement, manifeste du point de vue expérimental, entre les éléments R $5d$, d'une part, et $3d$ et $4d$, d'autre part, à la lumière du modèle que nous venons de présenter. L'augmentation de μ_{Fe} avec la valence de R, est en partie liée à la propension qu'ont les électrons "up" de la liaison $d(R) - 3d(Fe)$ à se localiser à proximité des atomes de fer (i.e. elle est corrélée à la composante ionique de la liaison covalente hétéropolaire $d(R) - 3d(Fe)$). Or, bien que l'extension spatiale des fonctions d'onde $5d$ soit supérieure à celle des fonctions d'onde $4d$ et $3d$, la capacité d'un élément $5d$ à céder ces électrons est inférieure à celle des éléments $4d$ et $3d$ de la même colonne en raison du mauvais "écrantage" (blindage) de la charge nucléaire par les électrons $4f$ internes.

Origines possibles de l'écart entre valeurs expérimentales et valeurs théoriques

Les valeurs théoriques sont systématiquement inférieures aux valeurs expérimentales. Cette sous-estimation doit trouver son origine dans les approximations utilisées lors des calculs.

Premièrement, ces calculs non relativistes négligent la contribution orbitale au moment magnétique, ce qui peut expliquer cet écart [43]. Cette contribution est généralement faible, souvent

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique
54600 VILLERS-LES-NANCY

Tableau 4.11 : Valeur expérimentale (H_{Fe}^{exp}) et calculée [totale H_{tot}^{KKR} ; contribution de valence H_{val}^{KKR} et contribution de coeur H_{coeur}^{KKR}] du champ hyperfin du fer dans FeGe-B35 et dans les composés RFe_6Ge_6 (R= Mg, Sc, Lu, Ti, Zr, Hf, et Nb). La valeur expérimentale pour FeGe-B35 (10 K) provient de la référence [19]. La dernière colonne donne les valeurs calculées pour le champ hyperfin au site Ge(2e) (site Ge(1a) dans FeGe-B35).

Composé	$H_{coeur}^{KKR}(T)$	$H_{val}^{KKR}(T)$	$H_{tot}^{KKR}(T)$	$H_{Fe}^{exp}(T)$	$H_{Ge(2e)}^{KKR}(T)$
FeGe-B35	-12,6	+2,6	-10,0	15,7	-1,8
$MgFe_6Ge_6$	-12,9	+1,8	-11,1	-	+5,4
$ScFe_6Ge_6$	-12,9	+1,8	-11,1	16,3	+11,1
$LuFe_6Ge_6$	-13,4	+2,5	-11,1	16,1	+11,5
$TiFe_6Ge_6$	-14,6	+3,2	-11,4	20,6	+16,7
$ZrFe_6Ge_6$	-15,4	+3,3	-12,1	21,2	+15,9
$HfFe_6Ge_6$	-13,6	+3,0	-10,6	19,8	+14,4
$NbFe_6Ge_6$	-16,2	+3,6	-12,6	24,0	+18,8

inférieure à $0,1\,\mu_B$, mais peut parfois prendre une ampleur plus significative comme dans YCo_5 pour lequel il a été montré, expérimentalement [44] et théoriquement [34], que la contribution orbitale au moment magnétique est, pour les deux sites de Co de la structure, supérieure à $0,20\,\mu_B$. Comme nous l'avons souligné au chapitre 1, les composés RFe_6Ge_6 présentent d'étroites relations structurales avec les composés RCo_5. Par conséquent, il est possible que la contribution orbitale au moment magnétique du fer, étroitement corrélée à l'arrangement cristallin [45], soit également importante dans les composés RFe_6Ge_6, et pourrait expliquer, au moins partiellement, la différence entre les valeurs KKR et les valeurs expérimentales. D'ailleurs, les contributions anisotropes au champ hyperfin du fer mises en évidence expérimentalement dans la série RFe_6Ge_6 proviennent, au moins pour partie, du champ hyperfin d'origine orbitale.

Deuxièmement, les calculs ont été effectués dans l'approximation du potentiel "muffin-tin" et par conséquent ils "ignorent" toute anisotropie de la densité de spin (et de charge). Ceci pouvant constituer une autre cause du désaccord entre valeurs expérimentales et valeurs théoriques. Cette anisotropie de la densité de spin est directement reliée à l'anisotropie du facteur de forme. Or, nous avons montré, au cours de l'étude expérimentale, qu'il est probable qu'une telle anisotropie existe pour Fe dans les composés RFe_6Ge_6.

4.3.2.2 Champ hyperfin du fer

Les valeurs calculées sont rassemblées dans le tableau 4.11 en compagnie des valeurs expérimentales. Le désaccord important a deux origines évidentes.

Premièrement, comme cela est rappelé dans l'annexe C, les calculs effectués dans l'approximation de la densité locale (LDA) sous-estiment d'environ 30 % l'effet de polarisation des états s de coeur par les états d de valence. Le rapport $\frac{H_{coeur}}{\mu_{Fe}}$ issu de nos calculs est de $10\,T/\mu_B$, en parfait accord avec les données de la littérature en ce qui concerne les calculs LDA (cf. annexe C).

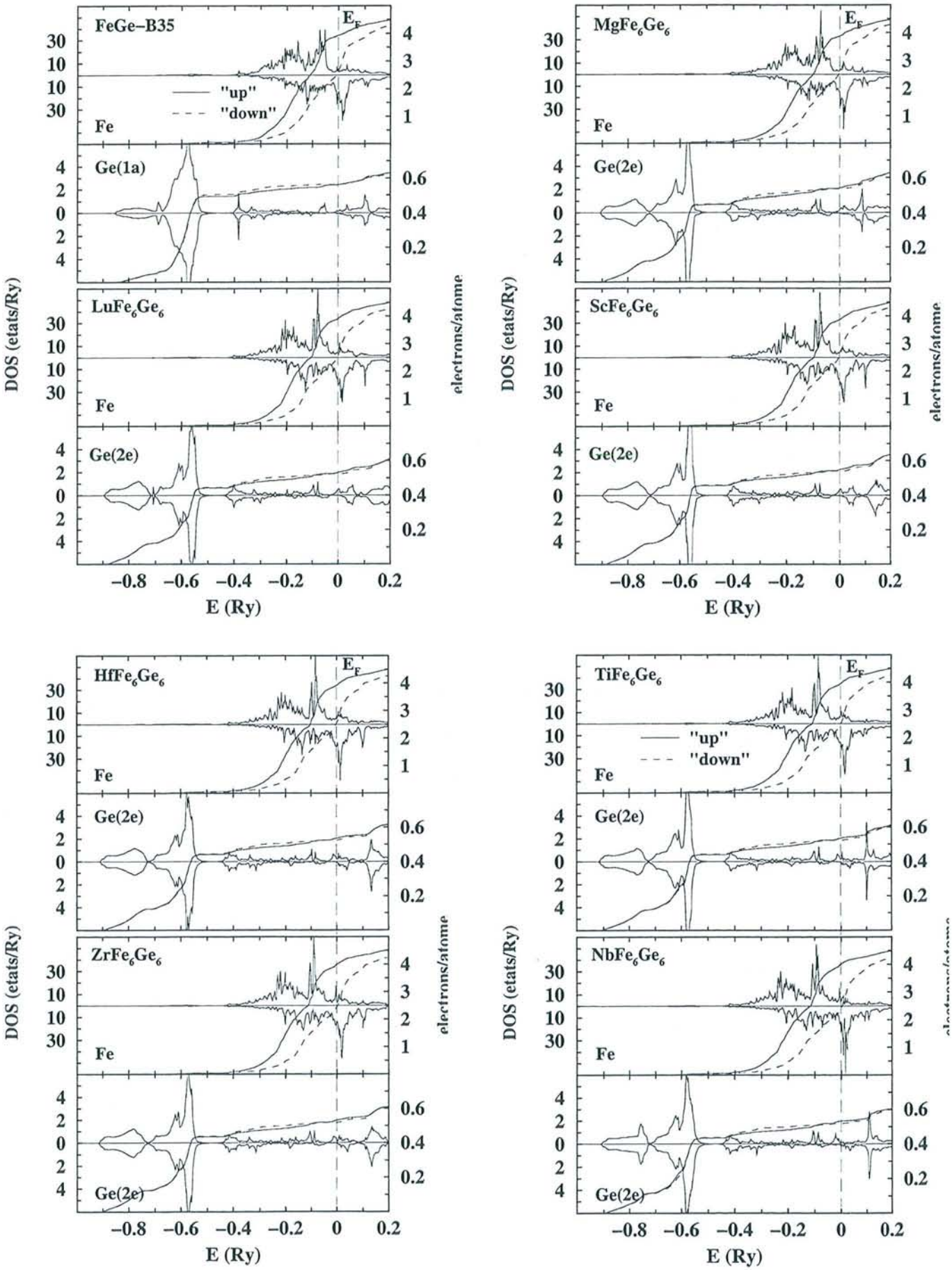
Deuxièmement, dans notre cas, ce désaccord est accentué par la sous-estimation des valeurs calculées de μ_{Fe} et par la sous-évaluation de l'effet de polarisation des états s de coeur qui en découle. En outre, cette mauvaise estimation du moment du fer doit également affecter la faible contribution des états de valence au champ hyperfin du fer. D'après nos calculs, cette contribution de valence H_{val} est positive (de même signe que le moment local et donc opposée à la contribution de coeur) et son amplitude évolue le long de la série RFe_6Ge_6 de $H_{val} = +1,8\,T$ pour R= Mg à $H_{val} = +3,6\,T$ pour R= Nb.

4.3.2.3 Champ hyperfin transféré au site Ge(2e)

Compte tenu de l'arrangement antiferromagnétique (+ - + -) du sous-réseau de fer, les sites Ge(2c) et Ge(2d) situés au centre des tranches Fe(↑)-Fe(↓) ont des champs transférés nuls, et seul le site Ge(2e) situé à proximité des plans (001) ferromagnétiques peut présenter un champ hyperfin non nul. Comme prévu pour des éléments *sp*, ce champ provient exclusivement des états de valence.

Lorsque la valence de R augmente dans la série RFe_6Ge_6, les résultats théoriques mettent en évidence un effet assez spectaculaire (tableau 4.11) au niveau de la valeur du champ hyperfin du

Figure 4.18 : Densité d'états *d* sur le site Fe et *s* sur le site Ge(2e) (Ge(1a) pour FeGe-B35) dans les composés RFe_6Ge_6 en compagnie des courbes correspondantes de remplissage des états électroniques pour les deux directions de spin.



site Ge(2e), que nous ne pouvons pas vérifier expérimentalement avec les techniques dont nous disposons au laboratoire.

D'après les calculs, le champ hyperfin sur le site Ge(1a) de FeGe-B35 (correspondant au site Ge(2e) des 166) est très faible et négatif. Au fur et à mesure que la valence de R augmente dans la série RFe_6Ge_6, le champ au site Ge(2e) devient positif dès R= Mg puis augmente continuement et atteint son maximum pour R= Nb.

Etant donné que pour les composés RFe_6Ge_6 étudiés les distances Fe-Ge(2e) sont équivalentes, ce phénomène est bien entendu une conséquence directe de la redistribution des états "up" et "down" dans la bande $3d$ du fer. On peut l'expliquer qualitativement en s'appuyant à nouveau sur le modèle de Kanamori et al. (cf. annexe C et chapitre 2). Nous avons vu que lorsque la valence de R croît, les états d-"up" du fer deviennent de plus en plus nombreux et profonds en énergie alors qu'inversement les états d-"down"sont de plus en plus hauts en énergie et de moins en moins occupés. En conséquence, la contribution négative des états liants s(Ge)-d(Fe) est de moins en moins importante et, parallèlement, la contribution positive des états antiliants augmente.

Sur la figure 4.18 sont représentées à la fois les densités d'états s sur le site Ge(2e) et les courbes correspondantes de remplissage des états électroniques. On constate que le fort accroissement de $H_{Ge(2e)}$ est relié au passage d'un pic de la densité d'états s-"up" de Ge(2e) au travers du niveau de Fermi. Cette dernière observation est à rapprocher de l'évolution de la sous-bande "up" des états $3d$ du fer et indique que le pic de la DOS totale qui traverse le niveau de Fermi implique également des états antiliants résultant de l'hybridation $s(Ge) - 3d(Fe)$.

En résumé, dans la série RFe_6Ge_6, l'évolution de la valeur des paramètres magnétiques μ_{Fe}, H_{Fe} et $H_{Ge(2e)}$ avec l'augmentation de la valence de R est corrélée au passage d'un pic de DOS impliquant des états antiliants des liaisons $R - Fe$ et $Fe - Ge$.

4.4 Bilan

Nous avons montré que, contrairement à ce qui figurait jusqu'alors dans la littérature, l'arrangement antiferromagnétique (+ - + -) uniaxial du sous-réseau de fer dans le série RFe_6Ge_6 n'est pas immuable.

Premièrement, l'étude du composé $YbFe_6Ge_6$, depuis sa température de mise en ordre magnétique jusqu'à 1,5 K, a permis de mettre en évidence l'existence d'un phénomène de réorientation de spins de l'axe c vers le plan de base. D'après les résultats de la spectrométrie Mössbauer ^{57}Fe, le mécanisme de cette réorientation est quelque peu inhabituel : les spins s'écartent de manière abrupte de l'axe c et seule une fraction $\gamma(T)$ d'entre eux est concernée. Cette fraction $\gamma(T)$ augmente lorsque la température diminue. L'origine de ce phénomène n'a pas été déterminée, mais elle est probablement liée à l'état de valence de l'ytterbium.

Deuxièmement, la spectrométrie Mössbauer a également révélé l'existence de déviations à cet arrangement uniaxial, importantes lorsque R= Ti, Zr et Nb. L'apparition de ces composantes non axiales induit des anomalies sur les courbes thermomagnétiques et peut même engendrer l'apparition d'une composante ferromagnétique pour $TiFe_6Ge_6$ au-dessous de 150 K. Notre étude expérimentale

a également permis de mettre en évidence l'influence de la valence de R sur l'amplitude du moment magnétique μ_{Fe} porté par le fer et sur les températures de mise en ordre magnétique qui, à l'exception de $HfFe_6Ge_6$, augmentent avec la valence de R.

Les calculs KKR ont permis d'expliquer cette évolution de μ_{Fe} avec la valence de R. Cet effet est directement relié aux modifications des liaisons $d(R) - d(Fe)$ avec la nature chimique de R et au remplissage des états antiliants correspondants. D'après les calculs KKR, l'évolution de R affecte aussi l'amplitude du champ transféré au site Ge(2e), qui devient de plus en plus positif au fur et à mesure que la valence de R augmente en raison notamment d'une occupation de plus en plus importante des états antiliants de la liaison $s(Ge) - d(Fe)$.

Bibliographie

1. W. Bucholz and H.U. Schuster, Z. Naturf., b33 (1978) 877.
2. R.R. Olenitch, L.G. Aksel'rud and Ya.P. Yarmoliuk, Dopov. Akad. Nauk. RSR, A2 (1981) 84.
3. G. Venturini, R. Welter and B. Malaman, J. Alloys and Compd., 15 (1992) 99.
4. A.P. Gonçalves, J.C. Waerenborgh, G. Bonfait, A. Amaro, M.M. Godinho, M. Almeida and J.C. Spirlet, J. Alloys and Compd., 204 (1994) 59.
5. Y.B. Wang, D. Wiarda, D.H. Ryan, J.M. Cadogan, IEEE Trans. Mag., 30 (1994) 4951.
6. R.B. Dzyanyi, O.I. Bodak, L.G. Aksel'rud and V.V. Pavlyuk, Inorg. Mater., 31 (1995) 987.
7. D.H. Ryan and J.M. Cadogan, J. Appl. Phys. 79 (1996) 6005.
8. O. Oleksyn, P. Schobinger-Papamantellos, J. Rodriguez-Carvajal, G. André, E. Brück, K.H.J. Buschow, J. Alloys and Compd., 257 (1997) 36.
9. P. Schobinger-Papamantellos, O. Oleksyn, J. Rodriguez-Carvajal, G. André, E. Brück, K.H.J. Buschow, J. Magn. Magn. Mater., 182 (1998) 96.
10. O. Zaharko, P. Schobinger-Papamantellos, C. Ritter, J. Rodriguez-Carvajal, K.H.J. Buschow, J. Magn. Magn. Mater., 187 (1998) 293.
11. P. Schobinger-Papamantellos, K.H.J. Buschow, F.R. de Boer, C. Ritter, O. Isnard, P. Fauth, J. Alloys ans Compd., 267 (1998) 59.
12. J.M. Cadogan, D.H. Ryan, I.P. Swainson and O. Moze, J. Phys. : Condens. Matter, 10 (1998) 5383.
13. R. Nishihara, M. Akimitsu, T. Hori, H. Niida, K. Ohoyama, M. Ohashi, Y. Yamaguchi, Y. Nagawa, J. Magn. Magn. Mater., 196-197 (1999) 665.
14. O. Oleksyn, H.U. Nissen and R. Wessicken, Phil. Mag. Lett., 77 (1998) 275.
15. O. Zaharko, P. Schobinger-Papamantellos, J. Rodriguez-Carvajal, K.H.J. Buschow, J. Alloys and Compd., 288 (1999) 50.
16. B. Malaman, Thèse de Doctorat ès Sciences, 1978, Nancy.
17. V.I. Goldanskii, E.F. Makarov and V.V. Khrapov, Phys. Lett., 3 (1963) 344.
18. L. Häggström, T. Ericsson, R. Wäppling and K. Chandra, Phys. Script., 11 (1975) 47.
19. L. Häggström, T. Ericsson, R. Wäppling and E. Karlsson, Phys. Script., 11 (1975) 55.
20. S.K. Kulshreshtha and P. Raj, J. Phys. F : Metal Phys., 10 (1980) 1841.
21. S. K. Kulshreshtha and P. Raj, J. Phys. F : Metal Phys., 11 (1981) 281.
22. S. K. Kulshreshtha and P. Raj, J. Phys. F : Metal Phys., 12 (1982) 377.
23. B. Malaman, B. Roques, A. Courtois and J. Protas, Acta Crystallogr., B32 (1976) 1348.
24. G. Le Caër, B. Malaman and B. Roques, J. Phys. F : Metal Phys., 8 (1978) 323.
25. B. Malaman, D. Fruchart and G. Le Caër, J. Phys. F : Metal Phys., 8 (1978) 2389.

26. G. Le Caër, B. Malaman, L. Häggström and T. Ericsson, J. Phys. F : Metal Phys., 9 (1979) 1905.

27. G.J. Bowden, D.ST.P. Bunbury, A.P. Guimarães and R.E. Snyder, J. Phys. C (Proc. Phys. Soc.), 1 (1968) 1376.

28. P. Raj and S.K. Kulshreshtha, J. Physique 41 (1980) 1487.

29. C. Meyer, F. Hartmann-Boutron, Y. Gros, Y. Berthier and J.L. Buevoz, J. Physique 42 (1981) 605.

30. A. Mougin, Doctorat de l'UHP-Nancy I, (1999), Nancy.

31. P. Strange, J.B. Staunton and H. Ebert, Europhys. Lett., 9 (1989) 169.

32. G.H.O. Daalderop, P.J. Kelly, M.F.H. Schuurmans, Phys. Rev., B41 (1990) 11919.

33. O. Eriksson, L. Nordström, A. Pohl, L. Severin, A.M. Boring, B. Johansson, Phys. Rev., B41 (1990) 11807.

34. B. Johansson, O. Eriksson, L. Nordström, L. Severin, M.S.S. Brooks, Physica, B172 (1991) 101.

35. G.H.O. Daalderop, P.J. Kelly, M.F.H. Schuurmans, Phys. Rev., B44 (1991) 12054.

36. I.V. Solovyev, P.H. Dederichs, I. Mertig, Phys. Rev., B52 (1995) 13419.

37. C. M. Varma, Rev. Mod. Phys., 48 (1976) 219.

38. J. Bernhard, B. Lebech and O. Beckman, J. Phys. F : Metal Phys., 14 (1984) 2379.

39. W.A. Harrison, Electronic Structure and the Properties of Solids, Dover, New York, 1989.

40. A.R. Williams, R. Zeller, V.L. Moruzzi, C.D. Gelatt Jr., J. Kübler, J. Appl. Phys., 52 (1981) 2067.

41. A.R. Williams,V.L. Moruzzi, C.D. Gelatt Jr., J. Kübler, K. Schwarz, J. Appl. Phys., 53 (1982) 2019.

42. A. Bansil, S. Kaprzyk, P.E. Mijnarends, J. Tobola, Phys. Rev., B60 (1999) 13396.

43. R. Coehoorn, J. Magn. Magn. Mater., 99 (1991) 55.

44. J. Schweizer, F. Tasset, J. Phys. F : Metal Phys., 10 (1980) 2799.

45. D. Gignoux, D. Schmitt, J. Magn. Magn. Mater., 100 (1991) 99.

Chapitre 5

Les stannures de fer

5.1 Données bibliographiques

Cette famille, avant cette étude, se limitait aux éléments R trivalents des terres rares lourdes (R= Gd-Tm et Lu) ainsi qu'à R= Sc et Y [1-4]. Les composés R= Y, Gd-Er adoptent les différentes surstructures du type YCo_6Ge_6 décrites au chapitre 1, en fonction à la fois de la taille de R et des températures de recuit [2-4]. Seuls les composés Sc-, Lu,- et $TmFe_6Sn_6$ sont isotypes de $HfFe_6Ge_6$ [2-3].

Ces composés (R= Y, Gd-Tm) sont signalés antiferromagnétiques avec des températures de Néel d'environ 400 K, bien que celles-ci n'aient jamais été mesurées précisément [5]. Des expériences de diffraction X et de spectrométrie Mössbauer du fer 57 sur échantillons pulvérulents orientés magnétiquement (R= Y, Gd-Tm) ont permis de montrer que les moments magnétiques du fer sont dirigés le long de l'axe c [5]. L'allure des spectres Mössbauer enregistrés à 25 K ne permet pas de conclure quant à une éventuelle mise en ordre magnétique du sous-réseau R. A 25 K, le champ hyperfin au noyau de fer est de l'ordre de 22 T, quel que soit R [5].

Par ailleurs, la structure électronique de YFe_6Sn_6 a été calculée en utilisant la méthode LMTO [6]. Les calculs ont été effectués en considérant une maille type $HfFe_6Ge_6$, ils montrent que dans ce composé le fer a un caractère *ferromagnétique fort* et porte un moment magnétique de l'ordre de 2,2 μ_B. Des calculs effectués pour des mailles plus ou moins dilatées indiquent que le moment magnétique du fer diminue avec le volume de la maille.

Les propriétés magnétiques de $ScFe_6Sn_6$ et $LuFe_6Sn_6$ n'avaient jamais été étudiées.

5.2 Structures cristallines et propriétés magnétiques des composés RFe_6Sn_6 (R= Sc, Tm, Yb, Lu et Zr)

Afin de rester cohérent avec notre étude systématique de l'influence de la valence de R sur les propriétés magnétiques du sous-réseau de métal de transition T dans la série RT_6X_6 (T= Mn ou Fe ; X= Ge ou Sn), tout en limitant, autant que possible, la complexité structurale des composés étudiés, nous avons d'une part examiné les composés déjà connus à base d'éléments R trivalents isotypes de

Figure 5.1 : Résultats de dix analyses microsonde effectuées sur les composés RFe_6Sn_6. Les deux lignes horizontales repèrent la stoechiométrie 166.

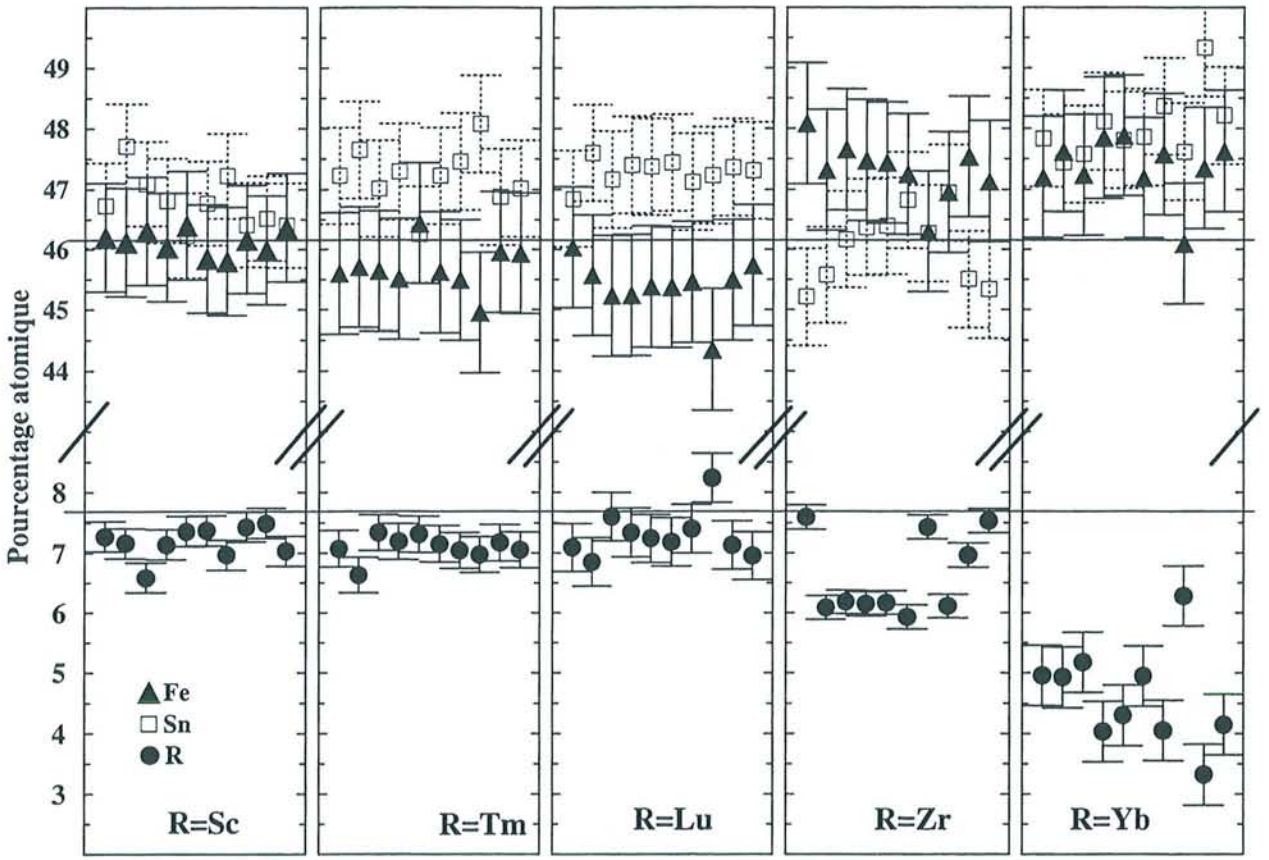


Tableau 5.1 : Types structuraux, paramètres de maille et températures de mise en ordre magnétique des composés $R_{1-\delta}Fe_6Sn_6$ (R= Sc, Tm, Yb, Lu et Zr) ; données relatives au composé FeSn-B 35 [8].

Composé	type	a (Å)	c (Å)	T_N ±5 (K)
$Sc_{\sim 0,9}Fe_6Sn_6$	$HfFe_6Ge_6$	5,344(1)	8,865(2)	572
$Tm_{\sim 0,9}Fe_6Sn_6$	$HfFe_6Ge_6$	5,383(1)	8,884(2)	566
$Yb_{\sim 0,6}Fe_6Sn_6$	$SmMn_6Sn_6$	5,357(2)	8,905(2)	ND
$Lu_{\sim 0,9}Fe_6Sn_6$	$HfFe_6Ge_6$	5,380(1)	8,879(1)	559
$Zr_{\sim 0,8}Fe_6Sn_6$	$HfFe_6Ge_6$	5,324(1)	8,870(2)	598
FeSn	CoSn-B35	5,300	4,449	370

$HfFe_6Ge_6$ (R= Sc, Tm et Lu) et d'autre part nous avons tenté d'étendre cette famille aux éléments R non trivalents.

De nombreux essais de synthèse nous ont permis de stabiliser les nouveaux composés à base d'ytterbium et de zirconium.

5.2.1 Synthèse et cristallochimie

Pour R= Sc, Tm, Lu et Zr, les échantillons ont été préparés à 850°C. Le composé à l'ytterbium a été synthétisé à 700°C à partir de la composition initiale $Yb_{1.1}Fe_6Sn_6$.

L'analyse par diffraction des rayons X montre que pour R= Sc, Tm, Lu et Zr les composés sont isotypes de $HfFe_6Ge_6$ (tableau 5.1). On note la présence de petits pics de diffraction correspondant à de l'étain β. Les paramètres de maille de ces composés sont rassemblés dans le tableau 5.1 en compagnie de ceux de FeSn-B35 figurant dans la référence [8]. Comme pour les germaniures, l'insertion du métal R dans le sous-réseau de type B35 s'accompagne d'une diminution des distances Fe-Fe interplanaires et d'une augmentation des distances Fe-Fe intraplanaires.

Le composé à l'ytterbium est isotype de $SmMn_6Sn_6$ en accord avec la faible intensité des raies (*hkl, l impair*). En dépit de nombreuses tentatives, il n'a pas été possible d'obtenir d'échantillons purs. En effet, le cliché X de l'échantillon le plus pur recèle de nombreux pics de diffraction attribués à des impuretés identifiées comme étant Yb_2O_3, $YbSn_3$, Fe_α et Sn_β. Bien que la présence de ces impuretés complique l'analyse des résultats fournis par les diverses techniques expérimentales, l'étude de cette phase s'avèrera importante pour une meilleure compréhension de la famille RFe_6Sn_6.

Tous ces échantillons ont été analysés à la microsonde. Les résultats appellent plusieurs commentaires.

Premièrement, ces mesures précisent la nature des impuretés détectées par diffraction X. Ainsi, on remarque que l'étain β a dissout quelques pour-cent d'éléments R, alors que le Fe_α de l'échantillon à l'ytterbium contient environ 4,5% d'étain.

Deuxièmement, les analyses montrent que tous les composés sont sous-stoechiométriques en éléments R (fig. 5.1). Ce phénomène est particulièrement marqué pour R= Yb. En outre, ces phases présentent un petit domaine d'homogénéité. Par conséquent, les compositions moyennes réelles sont $R_{1-\delta}Fe_6Sn_6$, avec $\delta \approx 0{,}10$ (R= Sc, Tm et Lu), $\delta \approx 0{,}15$ (R= Zr) et $\delta \approx 0{,}40$ (R= Yb).

Ces écarts à la stoechiométrie ne semblent pas dépendre des conditions de préparation. Ainsi, quelques synthèses effectuées à partir de mélanges initialement enrichis en éléments R n'ont pas permis de modifier significativement la composition finale.

De telles sous-stoechiométries en éléments R ont été précédemment rapportées pour d'autres représentants de la série RT_6X_6 (T= Fe et X=Sn ; T= Co et X= Ge) [4, 7].

Enfin, ces mesures suggèrent l'existence de possibles substitutions R $\leftrightarrow$ Sn (R= Sc, Tm et Lu) et R $\leftrightarrow$ Fe (R= Zr).

Compte tenu du remplissage partiel du site R (1b), il n'est pas possible d'estimer l'état de valence de l'ytterbium dans $Yb_{\sim 0,6}Fe_6Sn_6$ à partir des paramètres de maille.

Figure 5.2 : Courbes magnétiques isochamps ($H_{appl} = 0,6\,T$) et isothermes (300 K et 4,2 K) des composés $R_{1-\delta}Fe_6Sn_6$ (R= Sc, Tm, Lu et Zr).

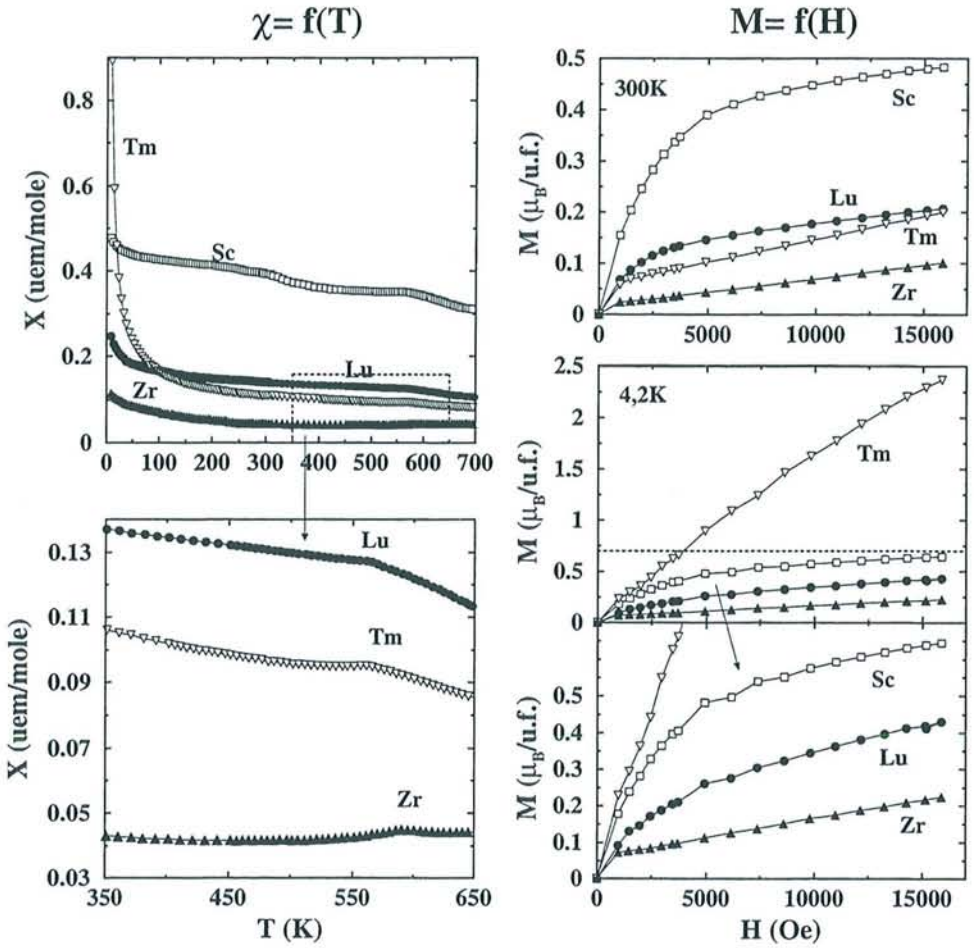
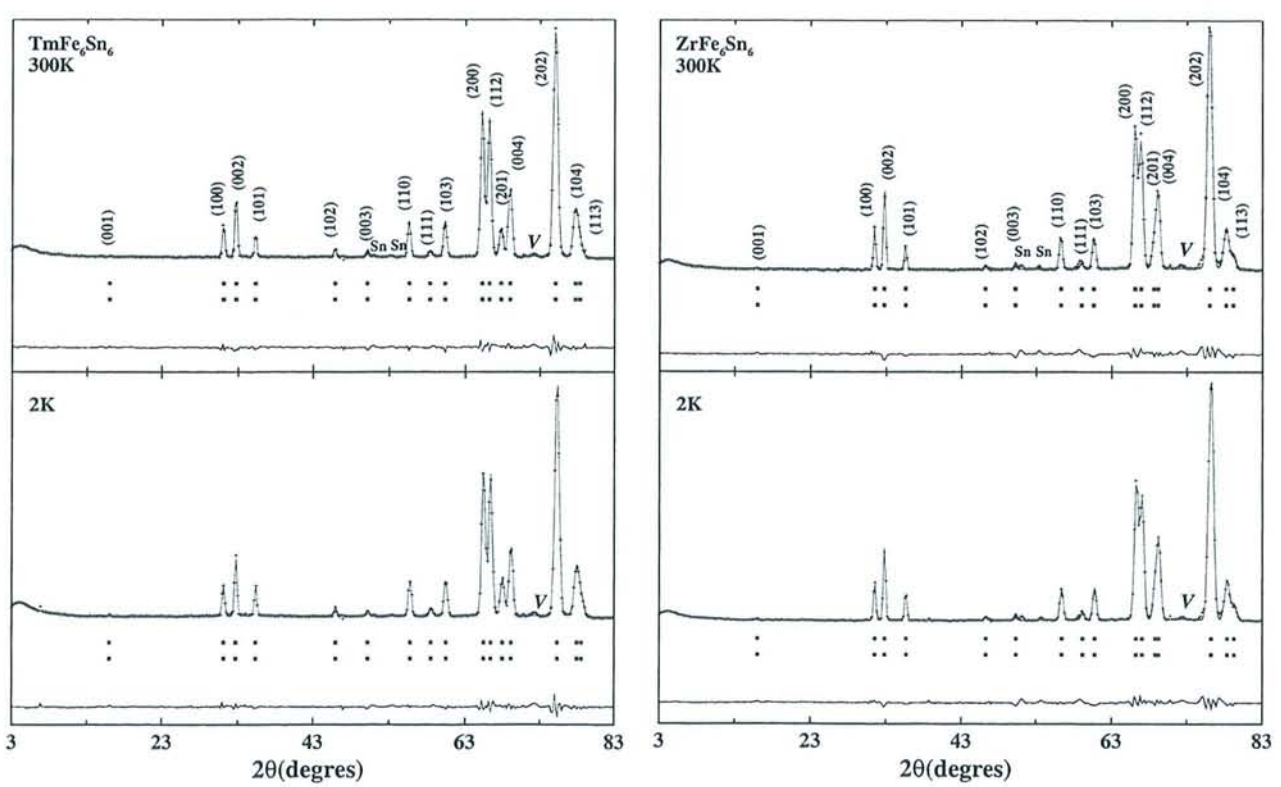


Figure 5.3 : Diagrammes de diffraction neutronique des composés $Tm_{\sim 0,9}Fe_6Sn_6$ et $Zr_{\sim 0,8}Fe_6Sn_6$ à 300 K et 2 K ($\lambda = 2,52$ Å).



5.2.2 Mesures magnétiques macroscopiques

La variation thermique de la susceptibilité magnétique de chacun des composés a été mesurée entre 4,2 K et 700 K (figure 5.2), hormis celle de $Yb_{\sim 0,6}Fe_6Sn_6$ en raison de la présence de Fe_α. Les courbes ont une allure assez particulière. La courbe de $Zr_{\sim 0,8}Fe_6Sn_6$ présente un point de Néel bien défini à $T_N = 598$ K, puis à plus basse température (≈ 300 K) le signal augmente de manière monotone. Les courbes correspondant à R= Sc, Tm et Lu ne présentent pas de points de Néel bien marqués mais plutôt des ruptures de pentes vers ≈ 560 K que nous attribuons à la mise en ordre magnétique du sous-réseau de fer. En dessous de cette température, la susceptibilité continue de croître. A partir de ≈ 150 K, la susceptibilité de $Tm_{\sim 0,9}Fe_6Sn_6$ augmente de manière beaucoup plus marquée. Ces températures de mises en ordre magnétiques sont nettement supérieures à celles mentionnées dans la littérature ($\approx 400\,K$ [5]). A nouveau, elles sont d'autant plus importantes que la valence de R est élevée (tableau 5.1). On note enfin que pour les phases RFe_6X_6, et contrairement aux composés au manganèse, les températures de mise en ordre magnétique sont plus importantes dans les stannures (560 K - 600 K) que dans les germaniures (470 K -560 K).

Les courbes d'aimantation isotherme (300 K et 4,2 K) montrent l'existence de petites composantes ferromagnétiques (de $\approx 0,05\,\mu_B$ à $\approx 0,35\mu_B$), en particulier pour R= Sc et Lu.

Il est délicat de déterminer sans ambiguïté l'origine de ces faibles composantes ferromagnétiques. Au sein du diagramme Fe-Sn, outre le Fe_α (T_C= 1044 K), trois binaires sont également ferromagnétiques : Fe_3Sn (T_C= 743 K) [9] ; Fe_5Sn_3 (T_C= 583 K) et Fe_3Sn_2 (T_C= 657 K) [8].

Etant donné que, d'une part nous n'avons détecté aucune de ces impuretés ferromagnétiques au sein des échantillons, que ce soit par diffraction X ou par microanalyse, et que d'autre part, les valeurs des aimantations maximales mesurées, pour un élément R donné, sur différents échantillons sont reproductibles aux erreurs expérimentales près, il est raisonnable de penser que ces composantes ferromagnétiques sont intrinsèques aux composés $R_{1-\delta}Fe_6Sn_6$.

Enfin, la courbe d'aimantation de $Tm_{\sim 0,9}Fe_6Sn_6$ à 4,2 K présente une pente beaucoup plus forte que celle des autres composés. Ceci est probablement lié à la présence d'un moment magnétique localisé sur le Tm.

5.3 Diffraction des neutrons

Les spectres ont été enregistrés entre 300 K et 2 K sur le diffractomètre D1B ($\lambda = 2,520$ Å).

5.3.1 Les composés RFe_6Sn_6 (R= Sc, Tm, Lu et Zr)

Quels que soient l'élément R considéré et la température de mesure, tous les diffractogrammes sont semblables (figure 5.3) et similaires à ceux des germaniures. En conséquence la structure magnétique se décrit, comme celle des composés RFe_6Ge_6, à partir d'un empilement antiferromagnétique de plans (001) ferromagnétiques de fer, en outre l'absence de contribution magnétique à l'intensité des raies (*00l*) indique que les moments sont situés au voisinage de l'axe *c*.

Tableau 5.2 : Résultats des affinements des diffractogrammes neutroniques des composés $R_{1-\delta}Fe_6Sn_6$ (R=Sc, Tm, Lu et Zr).

R	T (K)	a (Å)	c (Å)	z_{Fe}	z_{Sn}	occ.$_R$	μ_{Fe} (μ_B)	R_n; R_m; R_{wp}; R_e (%)
Sc	300	5,339(1)	8,852(2)	0,253(1)	0,166(1)	0,82(2)	2,08(5)	2,88; 10,4; 7,77; 2,08
	2	5,323(1)	8,832(2)	0,253(1)	0,165(1)	0,82(1)	2,35(5)	2,61; 6,95; 7,64; 1,56
Tm	300	5,376(1)	8,868(2)	0,252(1)	0,164(1)	0,87(2)	2,08(4)	2,19; 6,03; 7,78; 2,21
	2	5,356(1)	8,843(2)	0,252(1)	0,163(1)	0,88(2)	2,40(4)	1,65; 4,99; 7,00; 1,58
Lu	300	5,379(1)	8,869(2)	0,251(1)	0,167(1)	0,85(2)	2,07(4)	3,58; 6,44; 9,59; 3,45
	2	5,360(1)	8,848(2)	0,250(1)	0,167(1)	0,85(2)	2,32(4)	2,76; 7,10; 8,32; 1,01
Zr	300	5,314(1)	8,847(2)	0,251(1)	0,174(1)	0,76(3)	2,03(6)	3,37; 16,7; 9,65; 1,87
	2	5,301(1)	8,833(2)	0,251(1)	0,174(1)	0,76(3)	2,31(5)	2,83; 10,7; 9,04; 1,60

Figure 5.4 : Diagrammes de diffraction neutronique de $Yb_{\sim 0,6}Fe_6Sn_6$ à 300 K et 2 K ($\lambda = 2,52$ Å) ; a≡ $YbSn_3$; b≡ Yb_2O_3 et c≡ Fe_α.

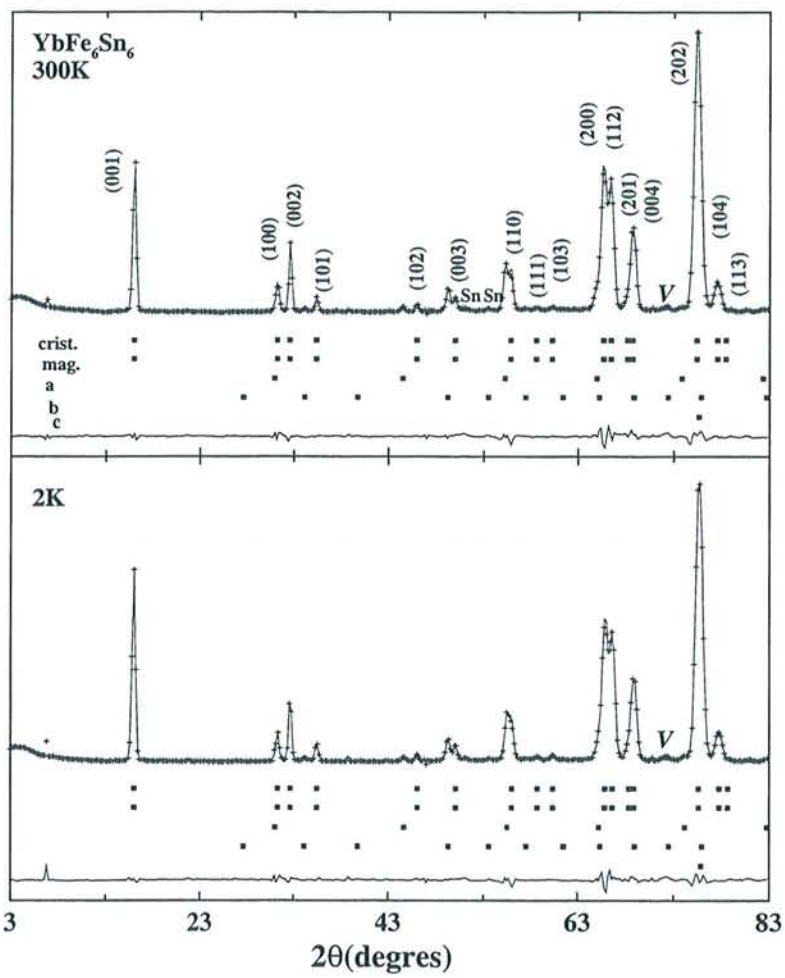


Tableau 5.3 : Résultats des affinements des diffractogrammes neutroniques de $Yb_{\sim 0,6}Fe_6Sn_6$.

T (K)	a (Å)	c (Å)	z_{Fe}	z_{Sn}	$z_{Sn'}$	occ.$_{Yb}$	occ.$_{Yb'}$	μ_{Fe} (μ_B)	R_n; R_m; R_{wp}; R_e (%)
300	5,341(1)	8,886(1)	0,256(3)	0,180(1)	0,320(1)	0,40(4)	0,21(4)	1,58(2)	2,42; 4,86; 8,13; 1,68
2	5,327(1)	8,870(1)	0,255(3)	0,180(1)	0,320(1)	0,41(4)	0,20(4)	1,87(2)	1,99; 2,10; 7,28; 1,56

Au cours de la première étape de la procédure d'affinement, nous avons utilisé la structure cristalline "idéale" type $HfFe_6Ge_6$. Les affinements finaux ont été effectués en libérant le taux d'occupation ($occ._R$) du site 1(b) des atomes R. Cela conduit à de meilleurs facteurs résiduels (les valeurs de R_n diminuent de $\approx 6\%$ à $\approx 3\%$) et les taux d'occupation ainsi obtenus (tableau 5.2) sont en bon accord avec les résultats fournis par la microanalyse. L'impureté Sn_β n'a pas été prise en compte lors des affinements.

Quel que soit R, la valeur du moment du fer μ_{Fe} est d'environ 2,3 μ_B à 2 K (tableau 5.2). Enfin, les données expérimentales ne mettent pas en évidence de mise en ordre magnétique à longue distance du sous-réseau de Tm dans $Tm_{\sim 0,9}Fe_6Sn_6$.

Remarques : Les données expérimentales ne permettent de tenir compte ni de la relaxation atomique du sous-réseau Fe-Sn attendue pour des sites R 1(b) vides, ni des possibles substitutions suggérées par les résultats microsonde. D'autre part, le facteur de forme du fer des composés RFe_6Sn_6 peut présenter une anisotropie analogue à celle observée dans Fe_3Sn_2 ou à celle suggérée lors de l'étude des composés RFe_6Ge_6, ce qui peut conduire à une très légère surévaluation de μ_{Fe} lorsque celui-ci est dirigé suivant c.

5.3.2 Le composé $YbFe_6Sn_6$

Les diffractogrammes neutroniques obtenus à 300 K et 2 K pour ce composé sont présentés sur la figure 5.4.

Les meilleurs affinements de la structure cristalline confirment que ce composé est un isotype de $SmMn_6Sn_6$ lacunaire. En effet, toutes les tranches Fe-Sn-Fe sont peuplées à moins de 50% par les atomes R, mais de manière inégale. La structure cristalline de $Yb_{\sim 0,6}Fe_6Sn_6$ doit donc être regardée comme résultant de l'empilement alterné le long de l'axe c de deux types de tranches l'une peuplée à $\approx 20\%$, l'autre à $\approx 40\%$ (tableau 5.3). La composition chimique issue de ces affinements ($Yb_{\sim 0,6}Fe_6Sn_6$) est très voisine de celle déduite des analyses microsonde. Toutes les impuretés, hormis Sn_β, ont été prises en compte lors des affinements.

Les diffractogrammes obtenus entre 300 K et 2 K se caractérisent par la présence d'une contribution magnétique sous la raie (001) qui croît sensiblement lorsque la température diminue.

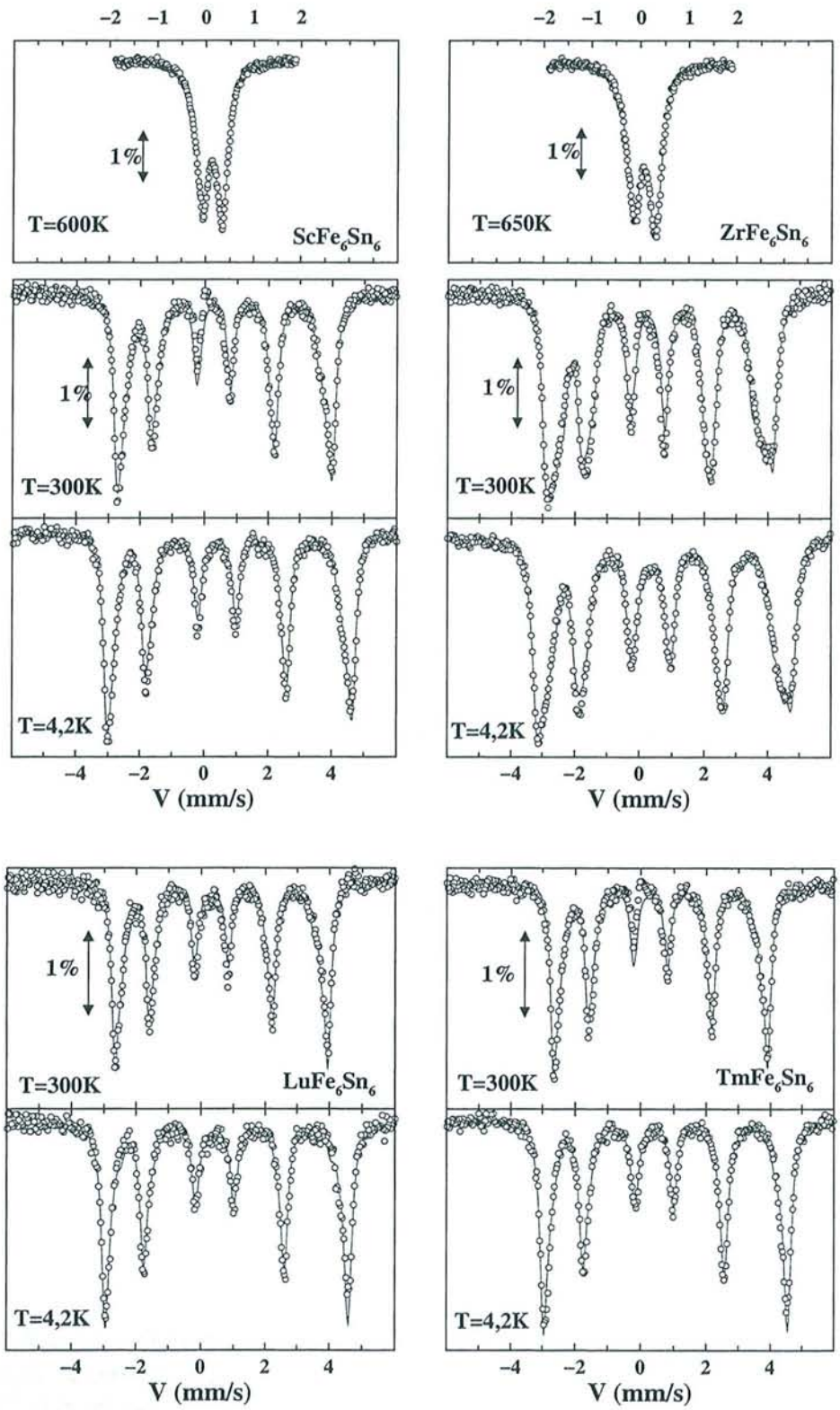
Dans tout le domaine de température étudié, les meilleurs affinements conduisent à placer la direction de facile aimantation dans le plan de base, sans mise en ordre du sous-réseau d'ytterbium. Par conséquent, hormis la direction de facile aimantation planaire, la structure magnétique est identique à celle des autres composés $R_{1-\delta}Fe_6Sn_6$. A 2 K, la valeur du moment magnétique porté par le fer s'affine à $\mu_{Fe} = 1.87(2)\ \mu_B$ (tableau 5.3).

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique
54600 VILLERS-LES-NANCY

Tableau 5.4 : Probabilité pour un atome de fer d'avoir n ($n = 0,\ 1,\ 2$) atomes R premiers voisins dans les composés $R_{1-\delta}Fe_6Sn_6$.

nb. atomes R premiers voisins	$\delta = 0,1$ (≈Sc, Lu, Tm)	$\delta = 0,2$ (≈Zr)	$\delta = 0,4$ (≈Yb)
0	1%	4%	16%
1	18%	32%	48%
2	81%	64%	36%

Figure 5.5 : Spectres Mössbauer ^{57}Fe des composés $R_{1-\delta}Fe_6Sn_6$ (R= Sc, Tm, Lu et Zr).



5.4 Spectrométrie Mössbauer du fer 57

5.4.1 Remarques préliminaires

Bien qu'en toute rigueur il y ait une perte de symétrie en raison du désordre induit par la non-stoechiométrie, nous considérerons néanmoins, qu'au sein de ces composés, les déductions effectuées au chapitre précédent en ce qui concerne l'orientation des trois repères du tenseur GCE restent valables (cf. 4.2.2.2).

Dans les isotypes de $HfFe_6Ge_6$, chaque atome de fer a deux atomes R premiers voisins. Pour les composés $R_{1-\delta}Fe_6Sn_6$, on peut calculer, à l'aide d'une loi de distribution binomiale, la probabilité ($p(nR) = C_2^n\,\delta^{2-n}(1-\delta)^n$) pour qu'un atome de fer des composés $R_{1-\delta}Fe_6Sn_6$ ait, respectivement, n= 0, 1, 2 atomes R premiers voisins, en supposant une répartition aléatoire des lacunes (tableau 5.4).

5.4.2 Résultats expérimentaux

Domaine paramagnétique

Des spectres enregistrés, pour R= Sc et R= Zr, au-dessus de la température ambiante confirment les températures de transition magnétique déduites des courbes de susceptibilité.

Pour R= Sc, Yb et Zr, les spectres enregistrés dans l'état paramagnétique sont présentés sur les figures 5.5 et 5.6. Le doublet quadripolaire qui les caractérise présente une légère asymétrie qui doit s'expliquer par l'existence de plusieurs sites de fer résultant des divers environnements chimiques induits par la non-stoechiométrie. Cependant, ces spectres peuvent être correctement ajustés en ne considérant qu'une seule composante avec, dans tous les cas, $|\Delta_p| = \left|\frac{eQV_{zz}}{2}\sqrt{(1+\eta^2/3)}\right| \approx 0,40\,mm.s^{-1}$ (tableaux 5.5 et 5.6).

Pour tous les composés, des spectres ont été enregistrés dans l'état ordonné à 300 K et 4,2 K (figures 5.5 et 5.6). Ces spectres sont constitués de 6 groupes de raies larges et asymétriques, et leur allure n'évolue pas de manière appréciable avec la température.

***Orientation des axes du tenseur* GCE**

Intéressons nous, dans un premier temps, aux spectres des composés Sc-, Tm-, Lu- et $ZrFe_6Sn_6$. Pour ces composés, la diffraction des neutrons a montré que les spins du fer pointent suivant c. En considérant, en première approximation, ces spectres comme de simples sextuplets, on constate que pour ces quatre composés :

$$2\epsilon = \frac{eQV_{zz}}{2}\left(\frac{3\cos^2\theta - 1 + \eta\sin^2\theta\cos 2\phi}{2}\right) \approx +0,40\,mm.s^{-1}$$

(où η, θ et ϕ sont définis comme au chapitre précédent).

Compte tenu des valeurs de $|\Delta_p|$ et 2ϵ, et en considérant que $\frac{eQV_{zz}}{2}$ n'évolue pas de manière importante à la transition magnétique, il faut envisager deux possibilités :

Tableau 5.5 : Paramètres hyperfins ^{57}Fe des composés $R_{1-\delta}Fe_6Sn_6$ (R= Sc, Tm, Lu et Zr).

R	T (K)	$\Gamma \pm 0,01$(mm/s)	IS $\pm 0,01$(mm/s)	$\lvert\Delta_p\rvert$; $2\epsilon \pm 0,02$(mm/s)	H $\pm 0,1$(T)	H_{SR} (T)	γ (%)
Sc	600	0,29	0,25	0,39	-	-	-
	300	0,26	0,45	0,37	21,0	19,5	40
	4,2	0,27	0,59	0,42	23,9	22,5	40
Tm	300	0,24	0,47	0,34	20,4	19,0	30
	4,2	0,28	0,61	0,39	23,3	21,5	30
Lu	300	0,24	0,47	0,33	20,6	19,0	30
	4,2	0,27	0,61	0,39	23,5	22,0	30
Zr	650	0,31	0,21	0,42	-	-	-
	300	0,29	0,43	0,41	22,0	19,5	60
	4,2	0,33	0,57	0,45	24,7	22,5	60

Figure 5.6 : Spectres Mössbauer ^{57}Fe de $Yb_{\sim 0,6}Fe_6Sn_6$.

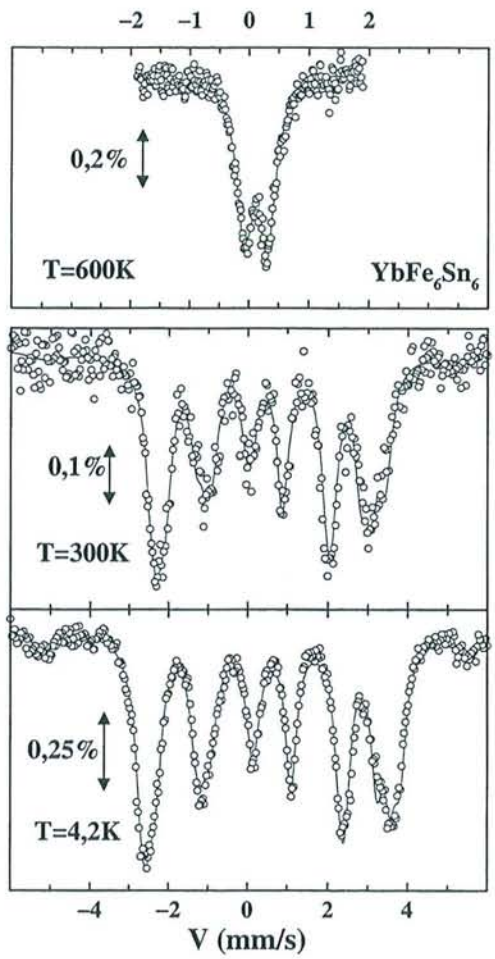


Tableau 5.6 : Paramètres hyperfins ^{57}Fe de $Yb_{\sim 0,6}Fe_6Sn_6$.

T (K)	I (%)	$\Gamma \pm 0,02$ (mm/s)	IS$\pm$0.02 (mm/s)	$\lvert\Delta_p\rvert$; $2\epsilon\pm$0.03 (mm/s)	H$\pm$0.2 (T)
600	100	0,33	0,24	0,36	-
300	0,33	0,38	0,45	+0,08	18,2
	0,33	0,38	0,45	-0.08	16,7
	0,33	0,38	0,45	-0,17	15,2
4,2	0,33	0,36	0,57	+0,01	20,2
	0,33	0,36	0,57	-0,11	19,0
	0,33	0,36	0,57	-0,24	17,2

- soit $\frac{eQV_{zz}}{2} > 0$ et $\theta = 0$ (V_{zz} est suivant c),
- soit $\frac{eQV_{zz}}{2} < 0$, $\eta \approx 1$ (pour η strictement égale à 1, le signe de V_{zz} n'est plus défini), $\theta = 90°$ et $\phi = 90°$ (V_{zz} et V_{xx} sont dans le plan de base, V_{yy} est suivant c).

Nous sommes amené à choisir la deuxième possibilité, car :

- pour les composés possédant des plans (001) Fe-Sn (ou Fe-Ge) cristallographiquement équivalents (FeSn, FeGe, Fe_3Sn_2, RFe_6Ge_6), $\frac{eQV_{zz}}{2}$ est toujours négatif avec V_{zz} dans le plan de base,
- les spectres du composé à l'ytterbium (fig. 5.6), pour lequel la diffraction des neutrons a montré que les spins du fer sont dans le plan de base, ont une allure caractéristique de l'existence de sites de fer magnétiquement non équivalents, ce qui implique que V_{zz} ne peut pas être suivant c.

En résumé, dans les composés $R_{1-\delta}Fe_6Sn_6$, $\frac{eQV_{zz}}{2}$ est négatif (de l'ordre de $-0,40\, mm.s^{-1}$), V_{zz} et V_{xx} sont dans le plan de base, V_{yy} est suivant c et η est proche de 1. Des résultats semblables ont été obtenus pour le binaire FeSn : même disposition des axes du tenseur GCE, $\eta \approx 0,8$ et $\frac{eQV_{zz}}{2} \approx -0,50\, mm.s^{-1}$ [14, 15], ce qui souligne l'influence limitée de l'insertion du métal R (et de la non-stoechiométrie) sur le tenseur GCE.

Revenons à présent à l'ajustement des différents spectres.

R= Sc, Tm, Lu et Zr

Il est clair que le désordre induit par la non-stoechiométrie (les petites modifications de IS, η, $\frac{eQV_{zz}}{2}$ et de la contribution de Fermi au champ hyperfin qui en découlent) est en partie responsable de l'élargissement des raies des spectres des composés R= Sc, Tm, Lu et Zr. Mais, en outre, on constate que l'asymétrie décrite au chapitre 4 est encore présente. En effet, en indexant les groupes de raies de 1 à 6 par vitesse croissante et en ajustant les spectres au moyen de six Lorentziennes indépendantes, on constate que les raies 1 et 5 sont systématiquement plus étroites que, respectivement, les raies 6 et 2. Cette observation met clairement en évidence, même pour des alliages désordonnés [10-11], l'existence de champs anisotropes de signe opposé au champ hyperfin total. Par conséquent, il est nécessaire de considérer qu'au moins une partie des spins du fer n'est plus strictement suivant c pour expliquer l'allure de ces spectres.

Pour ajuster ces spectres, nous avons utilisé une procédure semblable à celle employée au chapitre précédent, en considérant que seule une fraction γ des atomes de fer a des spins qui s'écartent de l'axe c. Nous avons utilisé quatre sous-spectres avec des valeurs de déplacement isomérique et de largeur à mi-hauteur respectivement égales. Le premier pour tenir compte des atomes de fer ayant des spins orientés le long de l'axe c, les trois derniers (de même intensité) correspondant aux spins non axiaux. En toute rigueur, cette dernière hypothèse suppose que tous les spins non axiaux s'écartent de l'axe c avec le même angle. Par ailleurs, cette procédure, qui conduit à des ajustements de bonne qualité (figure 5.5), ne tient pas compte de manière explicite du désordre induit par la non-stoechiométrie, c'est à dire des légères modifications de IS (*à 300 K IS= 0,41 mm.s^{-1} dans FeSn [14]*), $\frac{eQV_{zz}}{2}$, η et de la contribution isotrope au champ hyperfin attendues pour différents environnements des atomes de fer.

Dans ces conditions, les valeurs de γ obtenues en utilisant ce modèle (tableau 5.5) surévaluent probablement la fraction des spins non axiaux (particulièrement dans le cas de $Zr_{\sim 0,8}Fe_6Sn_6$), mais constituent *a priori* une bonne mesure du pourcentage d'atomes de fer dont les paramètres hyperfins sont perturbés (magnétiquement et chimiquement) par la sous-stoechiométrie en élément R. On remarque que ces valeurs de γ sont supérieures aux pourcentages théoriques d'atomes de fer ayant moins de deux atomes R premiers voisins (tableau 5.4). Ce résultat suggère que la perturbation induite par la sous-stoechiométrie au niveau des paramètres hyperfins s'étend au-delà des atomes de fer premiers voisins.

En outre, il est évident que, en ce qui concerne les composantes non axiales, les paramètres hyperfins issus des ajustements n'ont qu'une signification limitée et nous ne présentons (tableau 5.5) que la valeur moyenne des champs hyperfins correspondants (H_{SR}).

Le composé $Yb_{\sim 0,6}Fe_6Sn_6$

La diffraction des neutrons a montré que dans ce composé les moments du fer sont dans le plan de base. Par conséquent, les spectres enregistrés dans l'état ordonné (300 K et 4,2 K) ont été ajustés à l'aide de trois sextuplets (tableau 5.6) de même intensité, de même déplacement isomérique (IS) et de même largeur à mi-hauteur (Γ). Les raies situées à $\approx \pm 5,3\, mm.s^{-1}$ correspondent à l'impureté ($Fe_\alpha + 4,5\% Sn$) qui a été prise en compte lors des ajustements. Compte tenu de l'inhomogénéité du composé et du désordre engendré par la non-stoechiométrie, qui se reflètent au travers des valeurs élevées de Γ, les paramètres hyperfins issus des ces ajustements ne sont qu'approximatifs.

Pour un arrangement des spins dans le plan de base, et comme V_{xx} est situé dans ce plan, $\phi = 0°$ pour les trois sites magnétiques de fer. Alors, le signe et l'amplitude de Δ_p étant connus ($\Delta_p = -0,37\, mm.s^{-1}$), on peut, en considérant que $0,6 \leq \eta \leq 1$ et à partir des valeurs de 2ϵ issues de l'ajustement du spectre basse température, estimer très approximativement (à $\pm$ 10° près) les intervalles de θ pour les trois sites magnétiques en utilisant les tables de Le Caër et al. [12] : $26° \leq \theta_1 \leq 28°$; $51° \leq \theta_2 \leq 54°$ et $72° \leq \theta_3 \leq 90°$. Ces intervalles sont cohérents avec une orientation unique des moments dans le plan, située entre les directions [100] et [210]. En outre, ils s'accordent avec la hiérarchisation des trois valeurs ajustées de champs hyperfins liée à l'existence de champs anisotropes positifs (opposés au champ isotrope).

5.5 Discussion

La diffraction des neutrons a montré que dans les composés $R_{1-\delta}Fe_6Sn_6$ (R= Sc, Tm, Lu et Zr) la structure magnétique moyenne est identique à celle des composés RFe_6Ge_6 : plans (001) ferromagnétiques de facile aimantation axiale empilés antiferromagnétiquement (+ - + -) le long de l'axe c.

Comme dans le cas des composés RFe_6Ge_6 (R= Ti, Zr et Nb), la spectrométrie Mössbauer met en évidence l'existence, au sein des composés $R_{1-\delta}Fe_6Sn_6$, de déviations à cet arrangement uniaxial : une fraction des atomes de fer a des spins qui s'écartent significativement de l'axe c. Comme cela a été discuté au chapitre précédent, ce phénomène et la possible anisotropie du facteur de forme du fer

peuvent légèrement affecter la valeur de μ_{Fe} déduite de la diffraction des neutrons.

Par ailleurs, les mesures d'aimantation indiquent la présence d'une composante ferromagnétique, plus ou moins importante selon le composé. En supposant que cette composante est intrinsèque aux produits, par analogie avec le comportement de $TiFe_6Ge_6$ à basse température, ces composés peuvent être considérés comme des ferromagnétiques faibles [13]. Dans le cas des composés $R_{1-\delta}Fe_6Sn_6$, la désorientation de spins et la composante ferromagnétique sont présentes dès la température ambiante. Il est possible que ces phénomènes soient liés à la non-stoechiométrie et aux effets d'anisotropie locale qu'elle engendre.

L'influence de la sous-stoechiométrie en élément R peut être analysée de la façon suivante. Pour les composés $R_{1-\delta}Fe_6Sn_6$ (R= Sc, Tm, Lu et Zr), la direction de facile aimantation se trouve le long de l'axe *c*, alors que le binaire FeSn B35 ($\cong RFe_6Sn_6$ avec 100 % de lacunes en métal R) présente, comme $Yb_{\sim 0,6}Fe_6Sn_6$, un plan de facile aimantation [14 -16]. L'insertion du métal R influence donc de manière prépondérante l'anisotropie magnétocristalline du sous-réseau de fer.

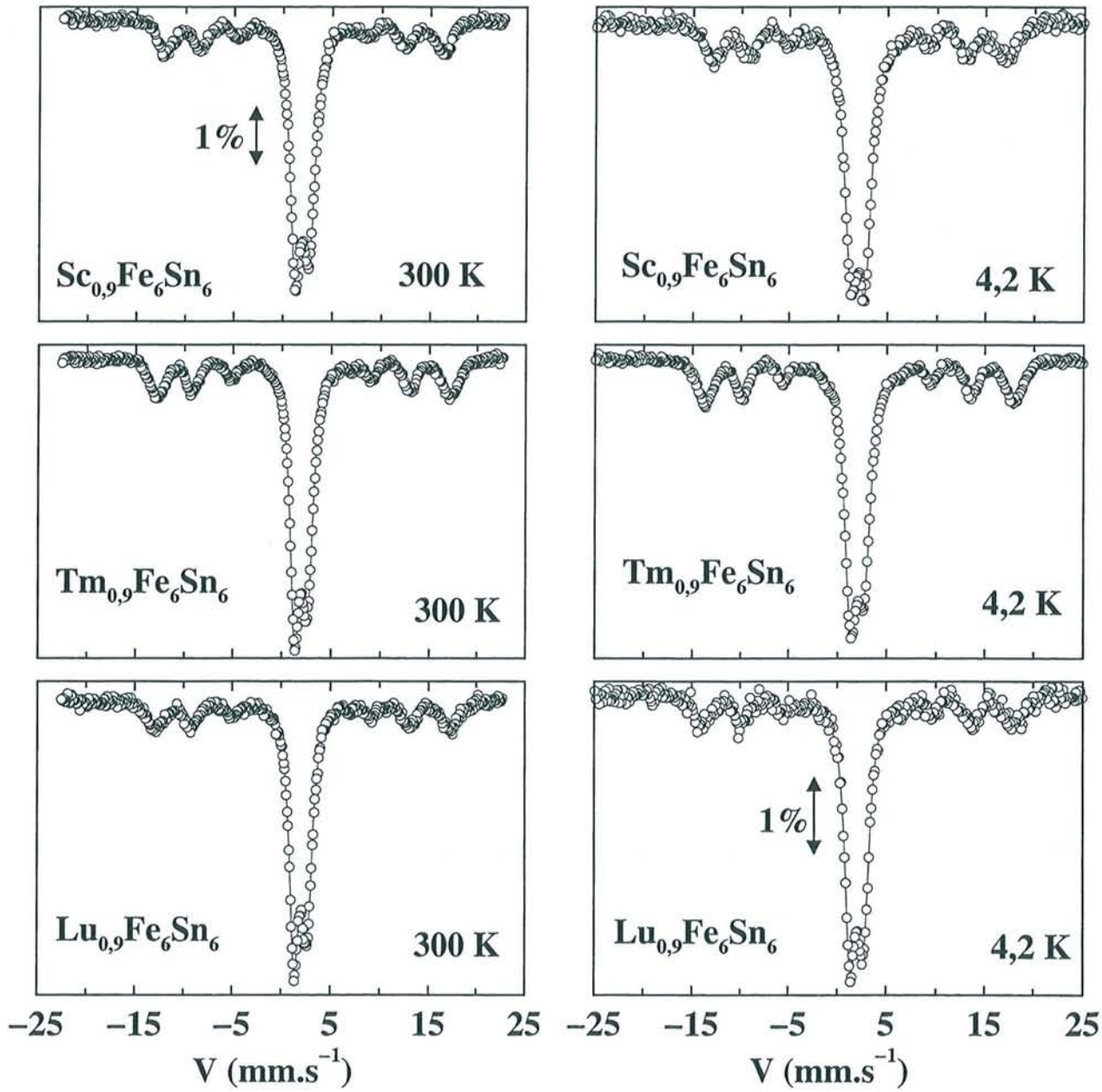
La présence de lacunes dans le sous-réseau R pourrait conduire à des régions où les anisotropies axiale et planaire sont en compétition. De plus, l'interaction d'échange intraplanaire est ferromagnétique et tend à garder parallèles les spins d'un même plan, tandis que l'interaction interplanaire est antiferromagnétique et tend à conserver un alignement antiparallèle des spins de deux plans adjacents. La présence simultanée de deux directions faciles différentes et de ces interactions d'échange pourrait conduire à des régions magnétiquement frustrées où les spins pointent suivant des directions, comprises entre le plan de base et l'axe *c*, fonction de l'amplitude relative de ces forces. La petite aimantation spontanée résulterait de la non-compensation dans l'orientation des moments.

Cette hypothèse est renforcée par le fait que, dans le cas des composés à base d'éléments R trivalents, l'amplitude de la composante ferromagnétique augmente avec le taux de lacunes. L'apparente contradiction concernant $ZrFe_6Sn_6$, qui présente le plus fort taux de lacunes mais la plus faible composante ferromagnétique, pourrait être expliquée par un renforcement de l'interaction antiferromagnétique interplanaire lié à la tétravalence du zirconium. Cette augmentation des interactions antiferromagnétiques avec la valence de R avait déjà été observée lors de l'étude des composés RMn_6X_6 (X= Ge ou Sn).

Un tel modèle expliquerait à la fois l'allure des spectres Mössbauer et le fait que la perturbation des paramètres hyperfins ne semble pas se limiter aux premiers voisins.

Enfin, on constate que l'insertion du métal R affecte également les températures de transition magnétique ainsi que l'amplitude du moment magnétique porté par le fer. Les températures de Néel évoluent de T_N= 370 K pour FeSn [14, 16] à T_N= 559 K et 598 K pour, respectivement, R= Lu et R= Zr. A 2 K, le moment magnétique porté par le fer est de 1,78 μ_B dans FeSn [16], 1,87 μ_B dans $Yb_{\approx 0,6}Fe_6Sn_6$ et $\approx$ 2,3 μ_B dans les autres ternaires (R= Sc, Tm, Lu et Zr). Cette augmentation de la polarisation magnétique des atomes de fer avec la valence (effective) de R est encore plus perceptible au niveau des champs hyperfins (tableaux 5.5 et 5.6). Ce comportement est analogue à celui observé pour les composés RFe_6Ge_6. Cet effet sera analysé plus en détail lors de l'étude KKR.

Figure 5.7 a : Spectres Mössbauer ^{119}Sn des composés $R_{1-\delta}Fe_6Sn_6$ (R= Sc, Tm et Lu).



Remarque :

Des spectres Mössbauer similaires (raies élargies et asymétriques) ont été observés par Rao et Coey [5] dans le cas des composés RFe_6Sn_6 (R= Y, Gd-Er) isotypes de $TbFe_6Sn_6$. Ces auteurs ont attribué l'élargissement des raies à l'existence de plusieurs sites de fer cristallographiquement indépendants dans ce type structural complexe. Cependant ces élargissements ne sont pas observés chez les germaniures de fer isostructuraux. Le présent travail suggère que ces phénomènes sont plutôt liés à la désorientation d'une partie des spins portés par les atomes de fer et à une légère sous-stoechiométrie en éléments R.

5.6 Spectrométrie Mössbauer de l'étain 119

Les spectres enregistrés à 300 K et 4,2 K pour chaque composé sont présentés sur les figures 5.7.a et 5.7.b. Ils s'ajustent tous à l'aide d'un sextuplet (ou d'une distribution de sextuplets) et de deux doublets quadripolaires. La structure magnétique antiferromagnétique (+ - + -), déduite de la diffraction des neutrons, permet d'attribuer sans ambiguïté les deux doublets aux sites Sn(2c) et Sn(2d), situés au centre des tranches antiferromagnétiques, et le(s) sextuplet(s) au site Sn(2e) situé à proximité des plans ferromagnétiques (001).

Largeurs de raies

Nos ajustements (tableau 5.7) montrent que plus les composés sont lacunaires, plus les raies sont larges, en particulier pour le site magnétique Sn(2e). Ces élargissements sont encore plus marqués à basse température. Le désordre chimique (*modifications de l'environnement et phénomènes de relaxation atomique au voisinage des sites R (1b) vides*) induit par la non-stoechiométrie est responsable de cet élargissement. Pour le site Sn(2e), il faut en outre considérer le désordre magnétique, à savoir : les modifications de la contribution transférée isotrope avec l'environnement et les variations de la contribution anisotrope liées au phénomène de désorientation de spins mis en évidence dans les sections précédentes.

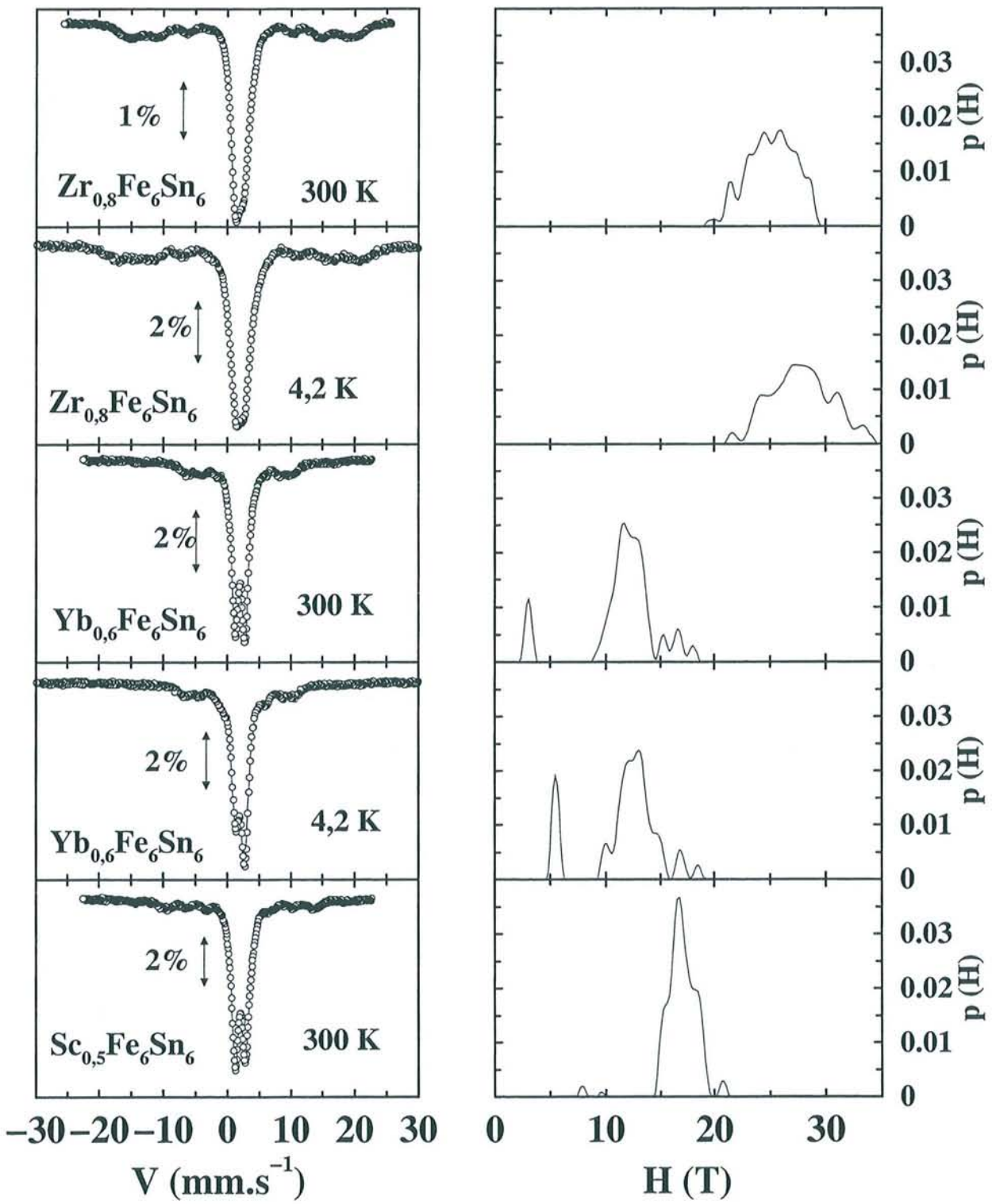
Méthodes d'ajustements

Les spectres des composés $Sc_{\sim 0,9}$-, $Tm_{\sim 0,9}$- et $Lu_{\sim 0,9}Fe_6Sn_6$ ont été ajustés à l'aide de la méthode standard, le désordre chimique et magnétique étant pris en compte par la largeur des Lorentziennes. Compte tenu du taux élevé de lacunes et de l'allure des spectres correspondants, l'ajustement des spectres des composés $Yb_{\sim 0,6}$- et $Zr_{\sim 0,8}Fe_6Sn_6$ a été réalisé en utilisant la méthode standard pour les sites Sn(2c) et Sn(2d) et à l'aide d'une distribution de champ hyperfin (avec 2ϵ et IS constants et $\Gamma = 0,90\, mm.s^{-1}$) pour la contribution relative au site Sn(2e). Cette dernière méthode de calcul est décrite en détail dans la référence [11].

Les considérations effectuées au chapitre 2 restent évidemment valables : η= 0 et $\left|V_{zz}^{(2c)}\right| > \left|V_{zz}^{(2d)}\right| > \left|V_{zz}^{(2e)}\right|$.

Les paramètres hyperfins issus de ces ajustements sont rassemblés dans le tableau 5.7.

Figure 5.7.b : Spectres Mössbauer ^{119}Sn de $Zr_{\sim 0,8}Fe_6Sn_6$, de $Yb_{\sim 0,6}Fe_6Sn_6$ et de $Sc_{\sim 0,5}Fe_6Sn_6$ et courbes de distribution de champ [p (H)] correspondantes.



Les paramètres hyperfins relatifs aux sites Sn(2d) et Sn(2c) du composé $Yb_{\sim 0,6}Fe_6Sn_6$ sont affectés d'un importante incertitude en raison de la présence de nombreuses impuretés base étain $[(Fe_\alpha + 4,5\% Sn), YbSn_3$ et $Sn_\beta]$ approximativement prises en compte lors des ajustements.

Eclatements quadripolaires et déplacement isomériques

Les éclatements quadripolaires et les déplacements isomériques mesurés pour les sites d'étain des composés $R_{1-\delta}Fe_6Sn_6$ (R= Sc, Tm, Lu, Zr et Yb) sont semblables à ceux mesurés pour les composés RMn_6Sn_6 et, comme pour cette famille, ces deux paramètres ne sont pas affectés de manière significative par la valence de R. Au niveau des déplacements isomériques, tous voisins de $2\,mm.s^{-1}$, on retrouve la même hiérarchie que celle observée pour les composés RMn_6Sn_6 : $IS_{Sn(2c)} > IS_{Sn(2e)} > IS_{Sn(2d)}$.

Champs hyperfins

Les champs hyperfins transférés sur le site Sn(2e) sont élevés dès l'ambiante (> 20 T) et n'augmentent que d'environ 1,0 T à 4,2 K. Les valeurs rassemblées dans le tableau 5.7 correspondent à des valeurs moyennes obtenues soit pour des largeurs de raies trop élevées (ajustement standard) soit à partir d'une distribution de champ.

Bien qu'approximatives, ces valeurs sont des grandeurs pertinentes et la comparaison avec FeSn-B35 s'avère intéressante. Dans ce binaire, le champ transféré au site Sn(1a), de 4,0 T à 4,2 K (*le signe n'étant pas connu*) [14, 15], est beaucoup plus faible que celui du site correspondant [site Sn(2e)] des composés $R_{1-\delta}Fe_6Sn_6$ ($\approx$ 23,0 T à 4,2 K). Cette observation peut à première vue apparaître surprenante, puisque entre FeSn et les composés $R_{1-\delta}Fe_6Sn_6$ la valeur du moment magnétique du fer augmente d'environ 30 % ($\mu_{Fe}^{FeSn} \approx 1,8\,\mu_B$; $\mu_{Fe}^{166} \approx 2,3\,\mu_B$), alors que la valeur du champ hyperfin sur le site d'étain croît de près de 500 %. Ce résultat souligne à nouveau clairement que la valeur du champ transféré au site d'étain n'est pas simplement directement proportionnelle au moment magnétique des atomes de fer voisins.

Les champs mesurés au site Sn(2e) des composés $R_{1-\delta}Fe_6Sn_6$ augmentent avec la valence (effective) de R (tableau 5.7). Ceci met en évidence de manière expérimentale l'influence de la valence de R sur le champ transféré au métalloïde X (= Ge ou Sn) dans les composés RFe_6X_6.

Pour les composés RFe_6Ge_6, les calculs KKR ont montré que la composante positive du champ transféré au site Ge(2e) croît avec la valence de R en raison de la modification de la population des sous-bandes $3d$ "up" et "down" du fer et du remplissage progressif des états antiliants issus de l'hybridation $s(Ge) - 3d(Fe)$. Par conséquent, la valeur du champ transféré au site Sn(2e), croissant de $Yb_{\sim 0,6}Fe_6Sn_6$ à $Zr_{\sim 0,8}Fe_6Sn_6$, suggère que le champ hyperfin au site Sn(2e) des composés $R_{1-\delta}Fe_6Sn_6$ est lui aussi positif (de même signe que les moments du fer du plan (001) premier voisin).

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons préparé le composé $Sc_{\sim 0,5}Fe_6Sn_6$. Le spectre Mössbauer de ce composé (fig. 5.7.b), enregistré à 300 K, a été ajusté en utilisant une distribution de champ hyperfin pour la composante relative au site Sn(2e). La valeur de $\approx$ 17,0 T, contre $\approx$ 22,0 T dans $Sc_{\sim 0,9}Fe_6Sn_6$, confirme l'influence de la valence (effective) de R sur la contribution transférée

Tableau 5.7 : Paramètres hyperfins ^{119}Sn des composés $R_{1-\delta}Fe_6Sn_6$.

R	T(K)	site	$\Gamma \pm 0,10$(mm/s)	IS$\pm 0,10$(mm/s)	Δ ; $2\epsilon \pm 0,10$(mm/s)	<H> (T)
$Sc_{\sim 0,9}$	300	2c	1,25	2,01	1,79	-
		2d	1,25	1,88	1,01	-
		2e	2,00	1,99	0,15	20,8
	4,2	2c	1,55	2,03	1,80	-
		2d	1,55	2,01	1,11	-
		2e	2,21	2,02	0,13	22,0
$Tm_{\sim 0,9}$	300	2c	1,12	2,01	1,63	-
		2d	1,12	1,88	0.92	-
		2e	1,66	1,99	0,31	22,0
	4,2	2c	1,42	2,18	1,54	-
		2d	1,42	1,81	1,19	-
		2e	1,69	2,02	0,28	23,2
$Yb_{\sim 0,6}$	300	2c	1,27	$\sim$2,0	$\sim$1,6	-
		2d	1,27	$\sim$1.9	$\sim$1,4	-
		2e	*0,90*	1.94	0,15	12,2
	4,2	2c	1,46	$\sim$1,9	$\sim$1,6	-
		2d	1,46	$\sim$2,0	$\sim$1,2	-
		2e	*0,90*	2.03	0,21	12,5
$Lu_{\sim 0,9}$	300	2c	1,10	2,04	1,61	-
		2d	1,10	1,89	1,00	-
		2e	2,07	2,00	0,26	22,0
	4,2	2c	1,29	2,09	1,66	-
		2d	1,29	1,98	1,05	-
		2e	2,22	2,01	0,12	23,3
$Zr_{\sim 0,8}$	300	2c	1,44	$\sim$2,2	$\sim$1,6	-
		2d	1,44	$\sim$1,7	$\sim$1,2	-
		2e	*0,90*	1,99	0,16	25,4
	4,2	2c	2,03	$\sim$2,1	$\sim$2,0	-
		2d	2,03	$\sim$1,9	$\sim$1,0	-
		2e	*0,90*	1,96	0,11	27,8
$Sc_{\sim 0,5}$	300	2c	1,39	$\sim$2,1	$\sim$1,8	-
		2d	1,39	$\sim$1,9	$\sim$1,5	-
		2e	*0,90*	1,94	0,21	16,9

au site Sn(2e). En outre, cette valeur, supérieure à celle mesurée dans $Yb_{\sim 0,6}Fe_6Sn_6$ ($\approx$ 12,5 T), suggère que l'ytterbium n'est pas trivalent dans ce composé.

Les calculs KKR devaient nous permettre d'affiner ces conclusions. Cependant, les résultats détaillés dans la section suivante sont plutôt surprenants.

Remarque : Pendant la rédaction de ce mémoire, Cadogan et al. [17] ont publié les résultats de leur étude par diffraction des neutrons et spectrométrie Mössbauer ^{119}Sn du composé YFe_6Sn_6. Ces auteurs indiquent l'existence d'un point de Néel vers 560 K. L'arrangement magnétique du sous-réseau de fer dans YFe_6Sn_6 est identique à celui que nous avons déduit par diffraction des neutrons pour R= Sc, Tm, Lu et Zr. La valeur affinée du moment magnétique du fer est $\mu_{Fe} = 2,14(6)\ \mu_B$ à 4 K. Dans ce composé, le champ hyperfin au site Sn(2e) est de 24,6 T à 295 K.

Tous ces résultats s'accordent avec ceux issus de notre étude. Il est cependant regrettable, compte tenu des caractéristiques révélées par nos échantillons (i.e. non-stoechiométrie et comportement magnétique particulier), que ne soient présentées ni la courbe thermomagnétique ni la valeur des largeurs à mi-hauteur (Γ) issue des ajustements des spectres Mössbauer ^{119}Sn.

5.7 Structure électronique des composés RFe_6Sn_6 (R= Sc, Lu et Zr)

Le calcul de la structure électronique des composés RFe_6Sn_6 (R= Sc, Lu et Zr) a été effectué en considérant une maille isotype de $HfFe_6Ge_6$ (i.e. la sous-stoechiométrie en élément R n'a pas été prise en compte) et en utilisant les paramètres de mailles (a, c) et la côte $z_{Sn(2e)}$ issus des données expérimentales à basse température. La coordonnée atomique du fer z_{Fe} a été fixée à $z_{Fe} = 0,251$ pour tous les composés. Le remplissage optimal de la cellule de Wigner-Seitz ($\approx 62\%$) a été obtenu en utilisant des sphères "muffin-tin" de rayons $R^R_{MT} \approx 3,00\,u.a.$, $R^{Fe}_{MT} \approx 2,50\,u.a.$ et $R^{Sn}_{MT} \approx 2,57\,u.a.$.

Pour les calculs, les états $4f$ du lutécium ont été inclus dans les états de valence.

Nous avons également calculé les propriétés de l'état fondamental de FeSn-B35 en utilisant les paramètres de maille expérimentaux de la référence [8] et des rayons "muffin-tin" de $R^{Fe}_{MT} \approx 2,45\,u.a.$ et $R^{Sn}_{MT} \approx 2,60\,u.a.$ (soit un remplissage de la cellule de Wigner-Seitz de $\approx 56\%$).

Le zéro de l'échelle des énergies est pris au niveau de Fermi (E_F).

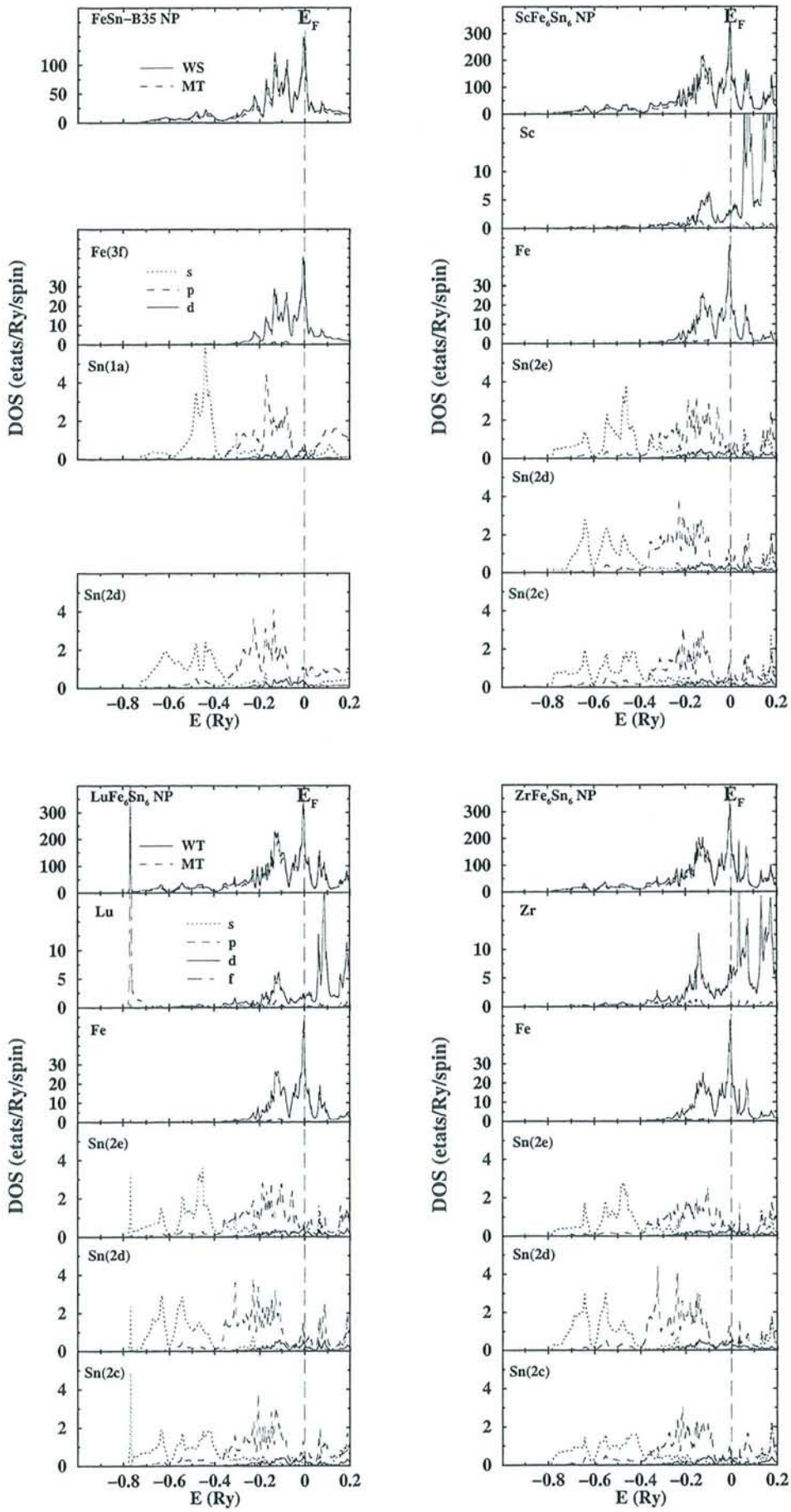
5.7.1 Calculs non polarisés

Les courbes de densité d'états résultant des calculs non polarisés sont rassemblées figure 5.8. L'essentiel de leurs caractéristiques a déjà été évoqué lors des chapitres précédents et nous soulignerons principalement les différences avec les composés RFe_6Ge_6.

Densité d'états totale

Les courbes de densité d'états totale (dans la cellule de Wigner-Seitz et à l'intérieur des sphères

Figure 5.8 : Courbes de densité d'états (calculs non polarisés) de FeSn-B35 et des composés RFe_6Sn_6 (R= Sc, Lu, Zr).



"muffin-tin"), dont la contribution principale provient des états $3d$ du fer, sont continues dans l'ensemble de la fenêtre en énergie et on distingue trois régions de forte DOS. L'une est située entre $-0,30\,Ry \leq E \leq -0,10\,Ry$, la seconde, plus intense, atteint son maximum au voisinage de E_F. La dernière contribution, la moins importante, est localisée entre $+0,05\,Ry \leq E \leq +0,20\,Ry$. Cette contribution est beaucoup moins marquée pour FeSn-B35. Elle correspond principalement aux états antiliants de la liaison $d(R) - 3d(Fe)$ mais inclut néanmoins des contributions moins intenses provenant des états antiliants des liaisons $Sn - Fe$.

Ces pics sont plus intenses que pour les germaniures RFe_6Ge_6, en accord avec la moindre dispersion des états électroniques résultant de l'accroissement des distances interatomiques avec la substitution du germanium par l'étain. Enfin, la zone de faible DOS située en dessous de $-0,4\,Ry$ provient essentiellement des états de symétrie s des atomes d'étain.

Le site R

Les courbes de DOS au site R (= Sc, Lu, Zr), essentiellement de symétrie d, se caractérisent à nouveau par l'existence de deux zones de fortes DOS, l'une située vers $E \approx +0,15\,Ry$, l'autre, plus intense, se trouvant au-delà du niveau de Fermi E_F. Cependant, à la différence des germaniures RFe_6Ge_6, on peut distinguer une troisième contribution au voisinage du niveau de Fermi. Cette contribution, moins marquée que les deux précédentes, doit correspondre à des états antiliants de la liaison $d(R) - 3d(Fe)$, voire à des états "non liants". Cette différence de comportement entre les germaniures et les stannures s'explique par l'accroissement des distances interatomiques de X= Ge à X= Sn. Cet accroissement de la distance R-Fe a pour effet de diminuer l'hybridation entre les états d de R et $3d$ de Fe et donc de diminuer l'écart entre états liants et antiliants, rendant ces derniers plus profonds. Lorsque R évolue de R= Sc ou Lu à R= Zr, les états d de R deviennent plus profonds et plus nombreux, en conséquence les états antiliants sont de plus en plus peuplés (cf. chapitre 4).

Le site de fer

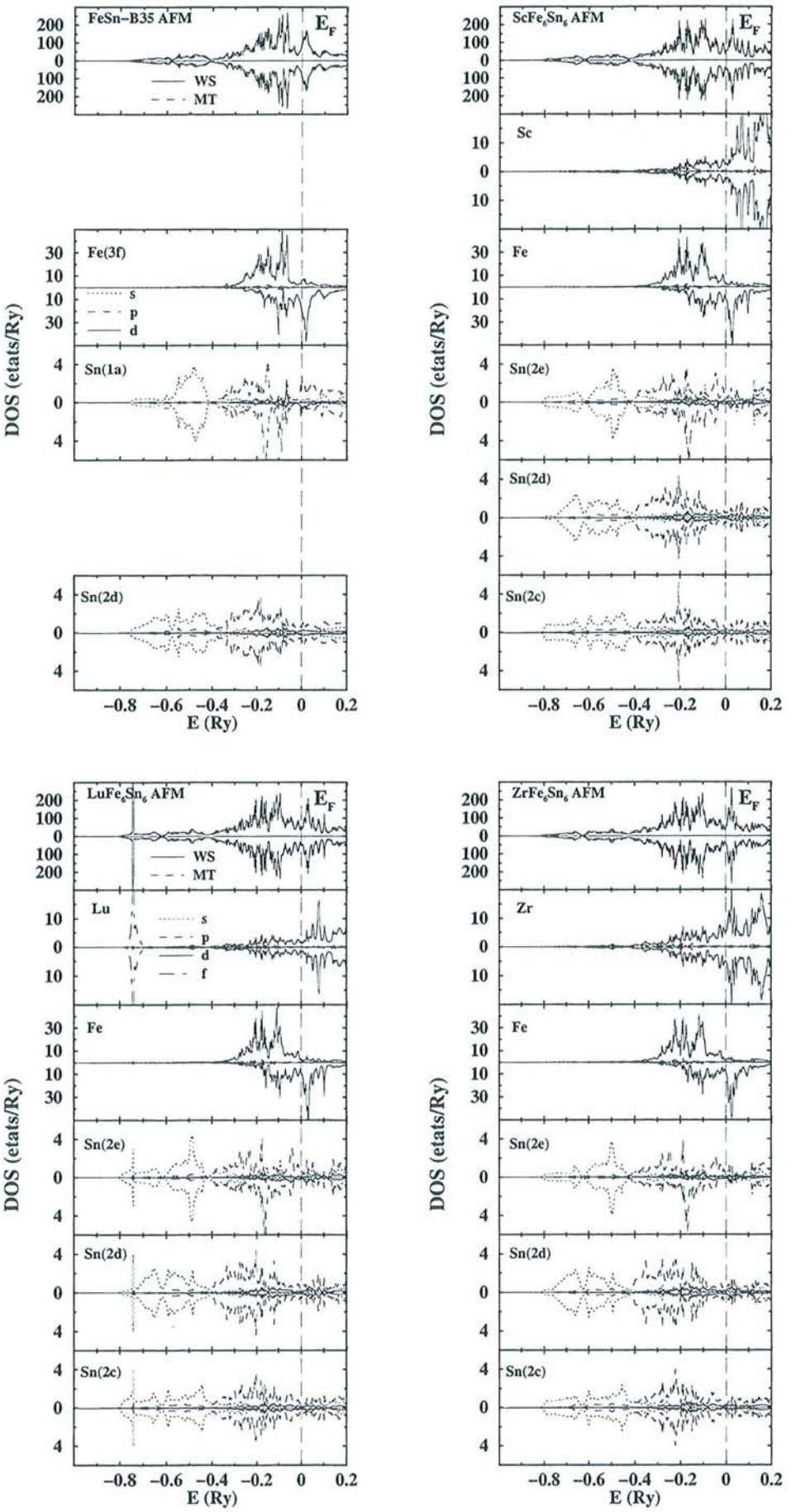
Sur les courbes de DOS du site Fe, moins étendues en énergie que celles des germaniures, on retrouve les deux régions de fortes DOS dont la plus intense atteint son maximum au niveau de Fermi. L'insertion du métal R dans le sous-réseau de type FeSn-B35 renforce nettement l'intensité du pic situé vers $E \approx +0,10\,Ry$ en raison de l'apparition d'états antiliants de la liaison $d(R) - 3d(Fe)$. La valeur de la densité d'états au niveau de Fermi sur le site de fer, de l'ordre $n^{Fe}(E_F) = 70\,états/Ry$ est suffisante pour que le critère de Stoner $I.n(E_F)$ soit satisfait.

Les sites d'étain

Les niveaux atomiques s et p de l'étain étant plus hauts en énergie que ceux du germanium, les états s et p dans le solide sont plus proches du niveau de Fermi pour les stannures que pour les germaniures.

Les états s sont majoritairement confinés dans les états de plus basse énergie ($E < -0,4\,Ry$), mais on distingue, pour des énergies plus élevées, de faibles contributions hybridées avec les états d de Fe.

Figure 5.9 : Courbes de densité d'états (calculs polarisés) de FeSn-B35 et des composés RFe_6Sn_6 (R= Sc, Lu, Zr).



Au niveau des états p, les plus grandes distances interatomiques dans les stannures se traduisent par une diminution de l'hybridation $p(Sn) - d(Fe)$, ce qui tend à rapprocher les états liants et antiliants. D'autre part, les états p de Sn sont légèrement plus proches en énergie des états d de Fe, ce qui tend à augmenter le mélange d'états et à diminuer la différence d'énergie entre les états liants et antiliants de la liaison $p(Sn) - d(Fe)$. Ainsi, on remarque sur les courbes de DOS des états p de Sn que, par rapport au site Ge des composés RFe_6Ge_6, les deux régions de DOS (états liants et antiliants) situées de part et d'autre du niveau de Fermi se sont rapprochées l'une de l'autre.

5.7.2 Calculs polarisés

Les calculs polarisés ont été effectués pour l'arrangement antiferromagnétique (+ - + -) du sous-réseau de fer. Les déviations à cet arrangement, mises en évidence par spectrométrie Mössbauer, n'ont pas été prises en compte.

Les courbes de densité d'états issues des calculs effectués dans l'état antiferromagnétique sont rassemblées sur la figure 5.9.

5.7.2.1 Le site de fer

La DOS des états du fer est fortement polarisée. Son allure est très similaire à celle des courbes de DOS issues des calculs LMTO entrepris pour YFe_6Sn_6 [6].

Pour la sous-bande "up", la DOS au-dessus du niveau de Fermi est peu intense et ce d'autant plus que la valence de R est élevée. Cela indique que les états antiliants associés à la liaison $R - Fe$ sont, pour cette direction de spin, essentiellement situés sous le niveau de Fermi. L'occupation de ces états antiliants doit rendre la liaison $R - Fe$ faiblement "liante" et peut expliquer la sous-stoechiométrie en élément R détectée expérimentalement, ainsi que son accroissement avec la valence de R (i.e de $R_{\sim 0,9}Fe_6Sn_6$ pour R= Sc, Tm, Lu à $R_{\sim 0,8}Fe_6Sn_6$ pour R= Zr).

Le composé à $Yb_{\sim 0,6}Fe_6Sn_6$, le plus sous-stoechiométrique mais impliquant un ytterbium non trivalent, est un cas particulier pour trois raisons :

- premièrement, l'ytterbium n'étant pas trivalent, la liaison $Yb - Fe$, due principalement à l'interaction $d(Yb) - 3d(Fe)$, est certainement faible en raison du peu d'états de symétrie d sur l'ytterbium,
- deuxièmement, étant non trivalent, Yb est beaucoup plus gros que les autres éléments (R= Sc, Tm, Lu et Zr) et s'insère d'autant plus difficilement dans le sous-réseau FeSn de type B35,
- troisièmement, cet élément étant intrinsèquement difficile à manipuler en raison de sa tension de vapeur saturante élevée, il est envisageable que les conditions de synthèse non optimales influent sur l'amplitude de la sous-stoechiométrie.

Moments magnétiques

L'intégration sur les états occupés conduit aux valeurs du moment magnétique μ_{Fe} rassemblées dans le tableau 5.8.

Tableau 5.8 : Valeurs expérimentales et calculées du moment du fer (μ_{Fe}), du champ hyperfin du fer (H_{Fe}) et du champ hyperfin de l'étain (H_{Sn}) dans FeSn-B35, dans les composés RFe_6Sn_6 (R= Sc, Lu, Zr) et dans Fe_3Sn. Les valeurs expérimentales pour FeSn-B35 (à 10 K) sont issues des références [15] et [16], celles relatives à Fe_3Sn (à 77 K) proviennent de la référence [8]. Pour Fe_3Sn le signe du champ hyperfin expérimental de Fe et de Sn est connu et la valeur du moment magnétique du fer est estimée à partir de la valeur du champ hyperfin [8]. La contribution des états de coeur (H_{coeur}^{KKR}) et la contribution des états de valence (H_{val}^{KKR}) au champ hyperfin théorique du fer (H_{Fe}^{KKR}) sont précisées.

Composé	$\mu_{Fe}^{KKR}(\mu_B)$	$\mu_{Fe}^{exp}(\mu_B)$	H_{coeur}^{KKR}	H_{val}^{KKR}	H_{Fe}^{KKR}	H_{Fe}^{exp}	H_{Sn}^{KKR}	H_{Sn}^{exp}
FeSn-B35	1,56	1,78	-15,4	+1,9	-13,5	17,3	-15,7	3,8
$ScFe_6Sn_6$	1,90	2,35	-19,0	+3,2	-15,8	23,9	+5,1	22,0
$LuFe_6Sn_6$	2,00	2,32	-20,0	+3,0	-17,0	23,5	+5,5	22,3
$ZrFe_6Sn_6$	2,11	2,31	-21,1	+3,3	-17,8	24,7	+6,4	27,8
Fe_3Sn	2,32	2,27	-23,5	+2,1	-21,4	-26,8	-24,0	-10,3

Les valeurs théoriques reproduisent l'augmentation du moment du fer de FeSn-B35 à $ZrFe_6Sn_6$ détectée expérimentalement. Mais, comme pour les composés RFe_6Ge_6, les valeurs théoriques sont sous-estimées par rapport aux valeurs issues des affinements neutroniques. Cependant, dans le cas des stannures, cette sous-évaluation est nettement moins marquée ($\approx 15\%$). Elle peut s'expliquer de la même manière qu'au chapitre précédent : existence d'une anisotropie de la densité de spin et/ou présence d'un moment orbital non négligeable.

D'autre part, l'évolution de μ_{Fe} avec la valence de R s'analyse de la même manière que pour la série RFe_6Ge_6 : l'évolution de l'interaction $d(R) - 3d(Fe)$ est responsable d'une redistribution de la population électronique des sous-bandes "up" et "down" des états d du fer, le nombre total d'électrons de symétrie d dans la sphère "muffin-tin" du fer restant globalement inchangé ($\approx 6,6\, e^-$).

Champs hyperfins

Les valeurs du champ hyperfin total H_{Fe}^{KKR}, de la contribution des états de valence H_{val}^{KKR} ainsi que de la contribution des états de coeur H_{coeur}^{KKR} calculées à l'aide de la méthode KKR sont rassemblées dans le tableau 5.8. A partir des valeurs théoriques du moment total et de la contribution des états de coeur au champ hyperfin, on retrouve le rapport de $10\,T/\mu_B$ généralement fourni par les calculs LDA (cf. annexe C).

La valeur calculée pour le champ total (de contact) au noyau de fer est évidemment elle aussi sous-évaluée par rapport à la valeur mesurée expérimentalement H_{Fe}^{exp}. Cette sous-évaluation, moins marquée que pour la série RFe_6Ge_6, peut cependant être expliquée de la même manière : la sous-évaluation systématique de la polarisation des états de coeur par les calculs LDA est accrue par la sous-estimation de la valeur théorique de μ_{Fe}.

Cependant, l'évolution théorique des valeurs de H_{Fe}^{KKR} avec la valence de R, liée aux variations de μ_{Fe}, reproduit l'évolution observée expérimentalement.

5.7.2.2 Le site Sn(2e)

Compte tenu de la structure magnétique et comme pour le série RFe_6Ge_6, les états électroniques des sites 2d et 2c situés au centre des tranches antiferromagnétiques "Fe(↑)-X-Fe(↓)" ne sont pas polarisés, et seul le site 2e, situé à proximité des plans (001) ferromagnétiques, présente un petit moment magnétique provenant principalement des états p ($\mu_{Sn(2e)} \approx -0,04\,\mu_B$).

La polarisation des états s de valence est responsable du champ hyperfin. Les valeurs calculées au site Sn(2e) des composés RFe_6Sn_6 et au site Sn(1a) de FeSn-B35 sont rassemblées dans le tableau 5.8. On retrouve, par le calcul, la même évolution de la valeur du champ hyperfin au site 2e avec la valence de R que celle prévue par les calculs KKR dans la série RFe_6Ge_6. Le champ au site Sn(1a) de FeSn-B35 est négatif, dans les composés RFe_6Sn_6 il est positif et augmente avec la valence de R. Cette variation s'explique, comme pour le site Ge(2e) des composés RFe_6Ge_6, par une augmentation de la composante positive du champ hyperfin liée à la modification de l'occupation des sous-bandes "up" et "down" des états d du fer et au remplissage des états antiliants issus de l'hybridation $s(Sn) - 3d(Fe)$.

On observe cependant un écart très important entre les valeurs théoriques et les valeurs expéri-

Figure 5.10 : Relations structurales entre les composés FeSn-B35, RFe_6Sn_6 et Fe_3Sn.

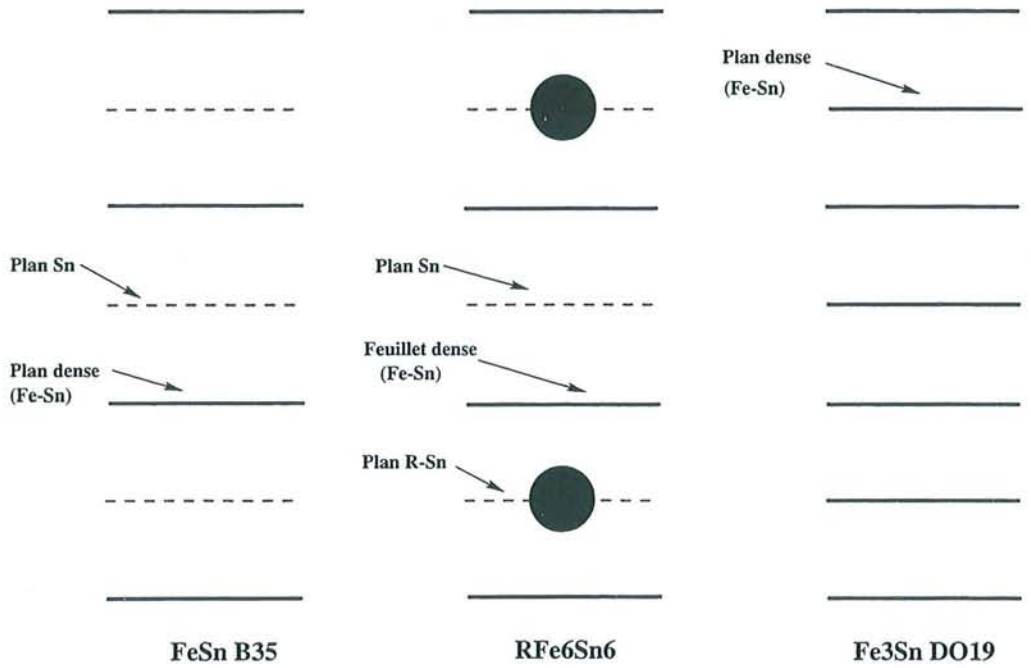
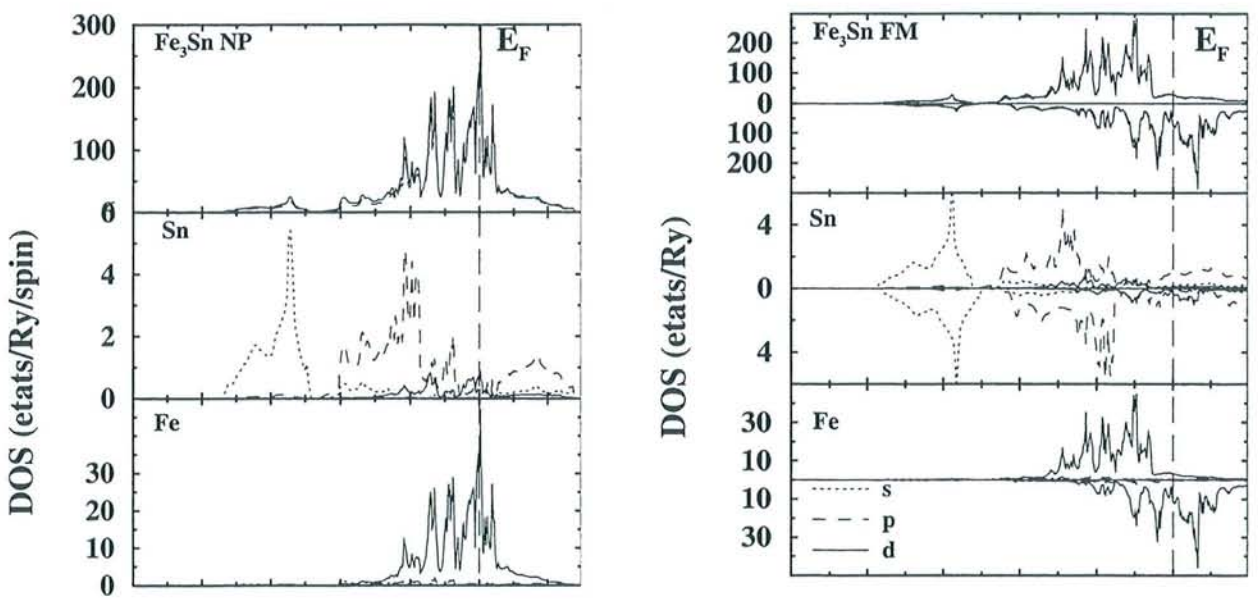


Figure 5.11 : Courbes de densité d'états calculées pour le composé Fe_3Sn dans l'état non magnétique et dans l'état ferromagnétique.



mentales. Ce résultat est surprenant car on a vu au chapitre 2 que dans le cas des composés RMn_6Sn_6 les valeurs théoriques des champs hyperfins de l'étain étaient très proches des valeurs mesurées expérimentalement.

Pour étendre la comparaison entre résultats expérimentaux et calculs théoriques pour des composés définis alliant le fer et l'étain, nous avons calculé la structure électronique du composé ferromagnétique Fe_3Sn (figure 5.11). Ce composé présente de multiples intérêts :

- il est structuralement voisin des composés RFe_6Sn_6 et FeSn B35 (figure 5.10). Ainsi, le site d'étain de Fe_3Sn possède le même environnement hexagonal d'atomes de fer que les sites Sn(2e) et Sn(1a) des composés RFe_6Sn_6 et FeSn B35.
- le signe du champ hyperfin au noyau de ce site a été déterminé expérimentalement [8].

Pour ce composé, l'écart entre la valeur calculée et la valeur expérimentale du champ hyperfin de l'étain persiste.

Au cours de l'étude Mössbauer ^{119}Sn des composés $R_{1-\delta}Fe_6Sn_6$ nous avons déduit le signe, positif, du champ hyperfin au noyau d'étain.

Alors, pour les cinq composés étudiés, on peut remarquer que les valeurs théoriques sont "décalées" de $\approx -15\,T$ à $\approx -20\,T$ par rapport aux valeurs expérimentales, i.e. le champ expérimental serait "plus positif" de 15 à 20 T que le champ calculé.

On peut essayer d'expliquer cet écart important en faisant l'hypothèse que pour les systèmes fer-étain possédant ce type de plans denses hexagonaux Fe-Sn (figure 5.10) il existe de fortes contributions positives, non prises en compte par la méthode de calcul que nous employons. Ainsi, sur les courbes de DOS relatives aux divers sites d'étain concernés (figures 5.9 et 5.11), on constate que les états p sont fortement polarisés. Dans nos calculs nous ne tenons pas compte des deux contributions potentielles de ces états p, à savoir : la contribution dipolaire liée à l'asphéricité de la densité de spin des états p et la contribution liée au moment orbital p induit par le couplage spin-orbite. L'écart entre les valeurs théoriques et expérimentales pourrait alors provenir de la non-évaluation de la contribution des états p. Ces contributions seraient faibles dans les composés RMn_6Sn_6 et beaucoup plus conséquentes dans les composés RFe_6Sn_6 (ou apparentés), ce qui pourrait expliquer que dans le premier cas il soit suffisant de ne considérer que le terme de contact.

Cependant, ce ne sont que des hypothèses et l'origine exacte de cet écart reste à définir.

5.8 Bilan

Les composés RFe_6Sn_6 étudiés dans ce mémoire sont en fait sous-stoechiométriques en élément R, particulièrement dans le cas du nouveau composé à l'ytterbium. Les températures de Néel que nous avons déterminées ($\approx 570\,K$) sont nettement supérieures à celles qui figuraient jusqu'à présent dans la littérature, mais elles s'accordent parfaitement avec la température de Néel récemment publiée pour YFe_6Sn_6 [17]. En outre, l'allure des courbes thermomagnétiques est plutôt particulière et les mesures isothermes indiquent l'existence d'une composante ferromagnétique bien que la structure magnétique (moyenne) déduite des expériences de diffraction des neutrons corresponde à un

arrangement antiferromagnétique (+ - + -) uniaxial. Nos analyses (diffraction X, diffraction des neutrons et microsonde) n'ont pas permis d'attribuer cette composante à une impureté. En revanche, par analogie avec le comportement de $TiFe_6Ge_6$ à basse température, il est possible que cette composante soit intrinsèque aux composés $R_{1-\delta}Fe_6Sn_6$ et que son existence soit corrélée aux déviations à la structure magnétique uniaxiale mises en évidence par spectrométrie Mössbauer ^{57}Fe.

Dans ces composés, le moment magnétique du fer et le fort champ hyperfin au site Sn(2e) (jusqu'à 27,8 T) augmentent avec la valence de R.

Les calculs KKR montrent que cette évolution de μ_{Fe} et de $H_{Sn(2e)}$ s'explique de la même manière que pour les composés RFe_6Ge_6 : la modification de la liaison $d(R) - 3d(Fe)$ avec la nature chimique de R engendre une redistribution de la population des sous-bandes "up" et "down" des états $3d$ du fer. Cependant, les valeurs calculées pour $H_{Sn(2e)}$ sont nettement inférieures aux valeurs expérimentales. Ces résultats suggèrent l'existence de fortes contributions positives (d'origine dipolaire et/ou orbitale).

Enfin, ces calculs indiquent que la majorité des états antiliants "up" de la liaison $d(R) - 3d(Fe)$ est, dans ces composés, située en dessous du niveau de Fermi. Ceci peut expliquer la sous-stoechiométrie en élément R.

Bibliographie

1. O.E. Koretskaya and R.V. Skolozdra, Inor. Mater., 22(1986) 606.
2. B. Malaman, G. Venturini, B. Roques, Mat. Res. Bull., 23 (1988) 1629.
3. B. Chafik El Idrissi, G. Venturini and B. Malaman, Mat. Res. Bull., 26 (1991) 1331.
4. O.Ya. Oleksyn and H. Böhm, Z. Kristallogr., 213 (1998) 270.
5. X.-L. Rao and J.M.D. Coey, J. Appl. Phys., 81 (1997) 5181.
6. X.-L. Rao, J. Cullen, V. Skumryev and J.M.D. Coey, J. Appl. Phys., 83 (1998) 6983.
7. M.F. Fedyna, R.V. Skolozdra and Yu.K. Gorelenko, Inorg. Mater., 35 (1999) 373.
8. G. Trumpy, E. Both, C. Djéga-Mariadassou and P. Lecocq, Phys. Rev ., B 2 (1970) 3477.
9. G. Le Caër, B. Malaman and B. Roques, J. Phys. F : Metal. Phys., 8 (1978) 323.
10. B. Window, J. Phys. F : Metal. Phys., 4 (1974) 329.
11. G. Le Caër, J.M. Dubois, J. Phys. E : Sci. Instrum., 12 (1979) 1083.
12. G. Le Caër, J.M. Dubois, L. Häggström, T. Ericsson, Nucl. Instrum. Meth., 157 (1978) 1279.
13. A. Herpin, Théorie du magnétisme, Presses Universitaires de France, Paris, 1968.
14. L. Häggström, T. Ericsson, R. Wäppling and K. Chandra, Phys. Script., 11 (1975) 47.
15. S.K. Kulshreshtha, P. Raj., J. Phys. F : Metal. Phys., 11 (1981) 281.
16. S. Ligenza, Phys. Stat. Sol., 45 (1971) 721.
17. J.M. Cadogan, Suharyana, D.H. Ryan, O. Moze, W. Kockelman, J. Appl. Phys., 87 (2000) 6046.

Conclusion générale

Ce travail de thèse contribue à une meilleure connaissance des propriétés électroniques des germaniures et stannures ternaires RT_6X_6 (R= métaux des groupes 2 à 5, T= Mn ou Fe). Jusqu'à présent, les recherches menées sur ces matériaux s'étaient essentiellement limitées aux composés impliquant un élément R trivalent et nous les avons étendues aux alcalino-terreux, aux métaux du groupe du titane ainsi qu'au niobium et à l'ytterbium. Nous avons ainsi pu mettre en évidence l'influence de la nature chimique de R, et plus particulièrement du nombre d'électrons de la couche de valence de cet élément, sur les propriétés magnétiques et structurales de ces phases. L'étude détaillée de matériaux déjà connus ou nouvellement synthétisés a également mis en lumière un certain nombre de comportements physiques inédits pour cette famille de composés. Les nombreuses techniques expérimentales utilisées, et en particulier la spectrométrie Mössbauer ^{57}Fe et ^{119}Sn, ont montré que ces phases sont le siège de phénomènes plus complexes que ne le laissait parfois supposer la bibliographie, pourtant déjà extrêmement riche. Enfin, les calculs de structure électronique, utilisés pour la première fois au niveau des composés RT_6X_6, ont permis à la fois d'interpréter une grande partie des résultats expérimentaux et d'ouvrir de nouvelles voies de recherches.

Nous allons maintenant récapituler, famille par famille, l'essentiel de nos résultats expérimentaux. Puis, nous discuterons plus globalement ces résultats expérimentaux et soulignerons l'apport de la méthode KKR tout en évoquant quelques-unes des perspectives qui nous semblent découler de ce travail de thèse.

Les composés RMn_6Sn_6

Dans cette série, cinq nouveaux ternaires, à base d'éléments R divalents (R= Mg, Ca et Yb) ou tétravalents (R= Zr et Hf), ont été synthétisés. Les composés à base d'éléments divalents sont caractérisés par une mise en ordre ferromagnétique du sous-réseau de Mn avec des températures de Curie proches de l'ambiante. C'est un résultat remarquable car ce sont les premiers représentants de la famille RT_6X_6 à élément R non magnétogène pour lesquels le sous-réseau T s'ordonne ferromagnétiquement. A l'inverse, les composés à l'hafnium et au zirconium adoptent un arrangement antiferromagnétique (+ - - +) avec les températures de Néel les plus élevées de la série RMn_6Sn_6 ($T_N \approx 580$ K). A plus basse température ($T_t \approx 60$ K) le couplage Mn-Mn à travers la tranche Mn-[R,Sn(2d)]-Mn devient très légèrement non colinéaire. La comparaison avec les composés à base d'élément R trivalent (R= Sc, Y et Lu), caractérisés par un ordre hélimagnétique ($T_N \approx 350$ K),

montre l'influence de la concentration en électrons de valence sur la nature de l'arrangement magnétique et la température d'ordre du sous-réseau de Mn. Tous ces matériaux sont caractérisés par des plans ferromagnétiques (001) de Mn de facile aimantation planaire. C'est donc la modification du couplage Mn-Mn interplanaire à travers la tranche Mn-[R,Sn(2d)]-Mn qui explique l'évolution de l'arrangement magnétique, le couplage à travers la tranche Mn-Sn(2e)-Sn(2c)-Sn(2e)-Mn restant essentiellement ferromagnétique. Ces résultats ont été discutés sur la base d'un modèle schématique établi précédemment, modèle qui tient compte des couplages d'échange entre plans (001) ferromagnétiques premiers et seconds voisins. Il a notamment été suggéré que l'évolution de l'ordre magnétique du sous-réseau de Mn pourrait être due à la variation de l'interaction de type RKKY entre plans seconds voisins liée à la modification de la concentration en électrons de valence.

L'analyse des spectres Mössbauer ^{119}Sn des nouveaux composés (R= Mg, Yb, Zr et Hf) met également en évidence l'existence de champs hyperfins très importants (jusqu'à 33 T) au noyau des atomes d'étain. Ces champs transférés ainsi que les effets quadripolaires et les déplacements isomériques ne semblent pas dépendre de manière significative de la nature chimique de l'élément R.

Les composés RMn_6Ge_6

La synthèse et l'étude des propriétés magnétiques du nouveau composé $ZrMn_6Ge_6$ ont permis de confirmer l'influence marquée de la valence de R sur la température de mise en ordre magnétique du sous-réseau de Mn. Ce ternaire a une température de Néel (T_N= 640 K) plus de 120 K supérieure à celle des germaniures de manganèse d'éléments R trivalents.

Notre étude par diffraction des neutrons de ce nouveau matériau et des composés Sc- Yb- et $LuMn_6Ge_6$ a tout d'abord permis de corriger les données erronées figurant dans la littérature quant à la valeur du moment magnétique porté par le manganèse dans $ScMn_6Ge_6$ et $LuMn_6Ge_6$: μ_{Mn} est pratiquement constant dans toute cette série, de l'ordre de 2 μ_B. Cette étude confirme également la complexité du comportement du sous-réseau de Mn à basse température. Ainsi, alors que pour tous les composés étudiés l'arrangement antiferromagnétique du sous-réseau de Mn à haute-température se décrit comme un empilement (+ - - +) de plans (001) ferromagnétiques d'axe facile, dans le cas de $ZrMn_6Mn_6$ et $LuMn_6Ge_6$ cet arrangement évolue, en dessous de $T_t \approx 40\,K$, vers une structure conique identique à celle précédemment observée pour YMn_6Ge_6. Enfin, l'impossibilité de prendre correctement en compte l'intensité des satellites basse température (T < 50 K) du diffractogramme de $YbMn_6Ge_6$ pourrait peut-être provenir de la modification du facteur de forme magnétique de Yb résultant d'un état de valence intermédiaire de cet élément.

Les composés RFe_6Ge_6

Dans cette famille, tous les composés étaient connus. Leurs propriétés physiques avaient fait l'objet de nombreuses études. L'emploi combiné des mesures magnétiques macroscopiques, de la diffraction des neutrons et en particulier de la spectrométrie Mössbauer ^{57}Fe nous a toutefois permis de mettre en évidence un certain nombre de phénomènes inhérents au comportement magnétique du sous-réseau de fer ayant échappé aux études antérieures.

Premièrement, à l'exception de $HfFe_6Ge_6$, les mesures thermomagnétiques soulignent l'influence de la valence de R sur les températures de Néel des composés RFe_6Ge_6 qui augmentent de $LuFe_6Ge_6$ (T_N= 471 K) à $NbFe_6Ge_6$ (T_N= 561 K).

Deuxièmement, l'étude du composé $YbFe_6Ge_6$, dont les paramètres de maille suggèrent que l'ytterbium est trivalent (ou pratiquement), a mis en lumière, pour la première fois dans cette famille dont l'arrangement antiferromagnétique (+ - + -) d'axe facile semblait immuable, une réorientation de la direction de facile aimantation de l'axe *c* vers le plan de base. Cette réorientation n'étant pas associée à la mise en ordre du sous-réseau d'Yb, nous pensons que ce phénomène singulier dans la série RFe_6Ge_6 pourrait tirer son origine du caractère non totalement trivalent de l'ytterbium et des subtiles modifications induites au niveau des états 3*d* du fer.

Troisièmement, pour les composés RFe_6Ge_6 (R= Sc, Lu, Ti, Zr, Hf et Nb) nous avons montré, grâce à la spectrométrie Mössbauer ^{57}Fe, l'existence à basse température de déviations au simple arrangement uniaxial (+ - + -) déduit de la diffraction des neutrons : une fraction des atomes de fer a des spins qui s'écartent de l'axe *c*. L'apparition de ce phénomène a pu être corrélée aux variations de signal observées sur les courbes thermomagnétiques. Pour $TiFe_6Ge_6$, ces déviations engendrent l'apparition d'une petite aimantation spontanée. Il ne nous a pas été possible de définir l'origine de ces déviations.

Enfin, notre étude expérimentale permet également de faire ressortir l'influence du métal R sur l'amplitude du moment magnétique des atomes de fer qui croît lorsque la valence de R augmente.

Les composés RFe_6Sn_6

Dans cette famille, nous avons préparé deux nouveaux composés : $ZrFe_6Sn_6$ et $YbFe_6Sn_6$ dans lequel l'ytterbium n'est pas trivalent. Ces deux matériaux ainsi que les seuls isotypes de $HfFe_6Ge_6$ connus jusqu'alors (R= Sc, Tm et Lu) ont été étudiés par microanalyse, diffraction des neutrons, spectrométrie Mössbauer ^{57}Fe et ^{119}Sn.

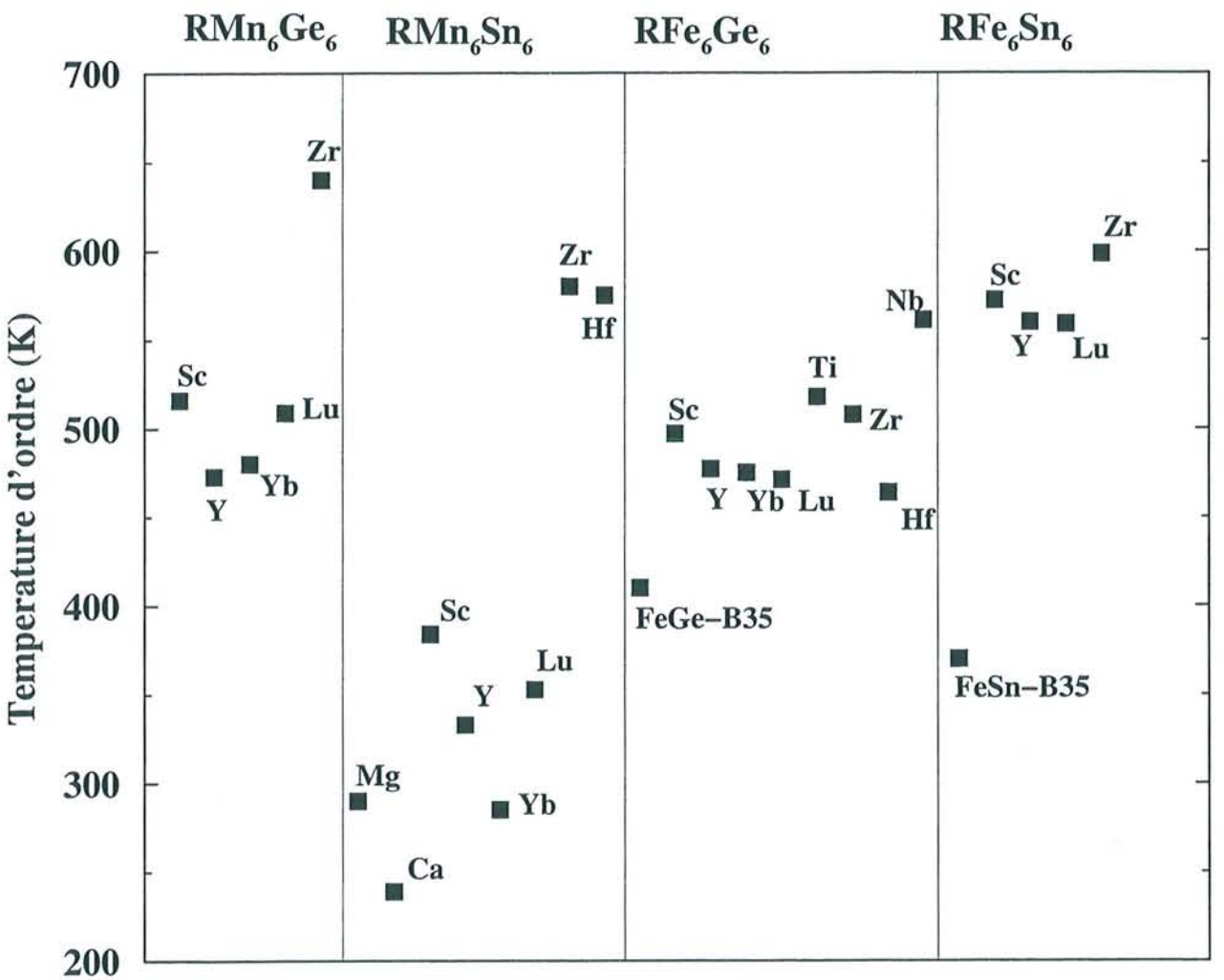
Tous ces composés sont sous-stoechiométriques en métal R ($\approx$ 10 % pour R= Sc, Tm et Lu ; $\approx$ 20 % pour R= Zr ; $\approx$ 40 % pour R= Yb).

Nous avons montré que les températures de mise en ordre du sous-réseau de fer ($T_N \approx 560$ K), déterminées par mesures de susceptibilité magnétique et confirmées par spectrométrie Mössbauer ^{57}Fe, sont nettement supérieures à celles qui figuraient jusqu'alors dans le littérature ($T_N \approx 400$ K) et dépendent de la valence de R.

La diffraction des neutrons, utilisée pour la première fois dans cette série, indique que, pour R= Sc, Tm et Lu, l'arrangement magnétique (moyen) du sous-réseau de fer est identique à celui des germaniures de fer : plans (001) ferromagnétiques de fer couplés antiferromagnétiquement (+ - + -) le long de l'axe *c*, les moments pointant suivant l'axe *c*. Le composé $Yb_{\sim 0,6}Fe_6Sn_6$ se différencie en raison de sa direction de facile aimantation planaire. Comme pour les germaniures de fer, la spectrométrie Mössbauer ^{57}Fe indique qu'une partie des spins n'est pas située le long de l'axe *c* (R= Sc, Tm et Lu). Cependant, dans cette série, ce phénomène est présent au moins dès la température ambiante.

Etant donné que dans le binaire apparenté FeSn-B35 les moments sont situés dans le plan de base,

Figure I : Température de mise en ordre magnétique du sous-réseau T dans les composés RT_6X_6 (T= Mn ou Fe ; X= Ge ou Sn) impliquant un élément R non magnétogène ou l'ytterbium. Les données sont issues du présent travail et des références bibliographiques figurant dans les chapitres correspondants.



nous avons attribué l'origine de cette désorientation à la coexistence de deux directions de facile aimantation différentes engendrée par la sous-stoechiométrie en métal R. Par ailleurs, puisqu'aucune impureté ferromagnétique n'a été détectée lors des expériences de microanalyse ou de diffraction (X et neutrons), nous pensons que l'allure particulière des courbes thermomagnétiques et les faibles composantes ferromagnétiques présentées par les échantillons (R= Sc, Tm, Lu et Zr) sont liées à cette désorientation et donc intrinsèques aux composés $R_{1-\delta}Fe_6Sn_6$.

Les expériences de spectrométrie Mössbauer ^{119}Sn, réalisées pour la première fois dans cette famille, indiquent que le site Sn(2e) de la structure présente un fort champ hyperfin (jusqu'à $\approx$ 28 T) et que ce champ augmente significativement avec la valence de R.

Nature de l'ordre magnétique, température d'ordre et amplitude du moment du sous-réseau T

Dans les composés RT_6X_6, l'ordre magnétique du sous-réseau T (= Mn ou Fe) est, en l'absence de mise en ordre magnétique du sous-réseau R, essentiellement antiferromagnétique. Seuls les composés RMn_6Sn_6 impliquant un élément R divalent (R= Mg, Ca et Yb), composés découverts au cours de ce travail de thèse, ont un comportement ferromagnétique. Ces composés ferromagnétiques présentent la plus faible concentration en électrons de valence de toute la série RT_6X_6 (T= Mn ou Fe). Cette corrélation entre la concentration en électrons de valence et le ferromagnétisme du sous-réseau de Mn semble confirmée par les premiers résultats d'une étude entamée récemment au laboratoire qui indique que les solutions solides $RMn_6Sn_{6-x}In_x$ et $RMn_6Ge_{6-x}Ga_x$ (R= Sc, Y et Lu ; $x \leq 2$) sont ferromagnétiques pour une concentration suffisante en indium ou gallium. Bien que du point de vue de la concentration en électrons de valence les substitutions Sn $\leftrightarrow$ In et Ge $\leftrightarrow$ In sont équivalentes aux substitutions du type R(trivalent) $\leftrightarrow$ R'(divalent), elles diffèrent nettement quant à l'effet sur la liaison chimique : il est possible de substituer partiellement Sn (*Ge*) par In (*Ga*) alors que nos travaux ont montré la non-miscibilité d'éléments R non isovalents sur le site (1b) des composés RMn_6Sn_6. L'étude de ces indiures et galliures pseudo-ternaires ouvre de nombreuses perspectives à la fois fondamentales et appliquées. Ces matériaux devraient notamment nous permettre d'apprécier le passage de l'antiferromagnétisme au ferromagnétisme du sous-réseau de Mn et d'améliorer les propriétés pour aimants permanents, qui constituent l'intérêt initial des composés "166".

Nos travaux ont également clairement montré, quel que soit le couple d'éléments T et X mis en jeu, qu'une augmentation de la valence de R induit un net accroissement des températures de mise en ordre magnétique du sous-réseau T (figure I). Au sein des composés intermétalliques pseudo-lamellaires, tels les "166", les interactions magnétiques interplanaires sont supposées être du type RKKY. Compte tenu de la corrélation entre les températures d'ordre et la concentration en électrons de valence, il est tentant d'attribuer ce renforcement des interactions magnétiques à la modification du vecteur de Fermi k_F. Il se peut cependant que d'autres types de mécanismes soient impliqués, telles des interactions de superéchange semblables à celles existant dans les isolants, mettant en jeu les éléments non magnétogènes X ou R et les électrons participant aux liaisons T-X ou T-R. Des interactions de superéchange impliquant le métalloïde X ont déjà été invoquées dans le modèle que nous reprenons au chapitre 2. Compte tenu du renforcement des liaisons T-R avec la valence

de R (cf. discussion ci-dessous) et de l'augmentation concomitante des températures de mise en ordre magnétique du sous-réseau T, il serait intéressant d'envisager l'éventualité d'interactions de superéchange de type T-R-T.

Dans les composés RT_6X_6 (T= Mn ou Fe ; X= Ge ou Sn), le métal de transition T est toujours porteur d'un moment magnétique. Il est pratiquement constant, de l'ordre de 2 μ_B à 2,3 μ_B, dans les composés au manganèse et ne montre pas d'évolution significative avec la valence de R. En revanche, son amplitude varie nettement au sein des composés au fer. Elle évolue sensiblement avec la valence de R dans la série RFe_6Ge_6 (de $\approx$ 1,5 μ_B à $\approx$ 2,1 μ_B) et, dans une moindre mesure, dans la famille RFe_6Sn_6 ($\approx$ 1,9 μ_B pour $Yb_{\sim 0,6}Fe_6Sn_6$ contre $\approx$ 2,3 μ_B pour les autres composés). Cependant, pour déterminer avec précision l'amplitude de ce moment magnétique il nous semble impératif d'utiliser les techniques de polarimétrie neutronique afin de connaître le facteur de forme du fer dans ces composés, facteur de forme qui doit présenter une certaine anisotropie.

Les composés à l'ytterbium

Dans ce travail, nous avons mis à profit les propriétés de valence particulières de l'ytterbium. Cet élément serait plutôt divalent dans les stannures et plutôt trivalent dans les germaniures. Cette différence de comportement est probablement due aux effets de "pression chimique" plus importants dans les germaniures. Pour clarifier le rôle de l'ytterbium dans nos composés, il serait intéressant, après avoir amélioré leurs conditions de synthèse, d'effectuer des expériences de Mössbauer ^{170}Yb, d'absorption X (seuil LIII) et de photoémission.

Apport de la méthode KKR quant à la compréhension des composés RT_6X_6

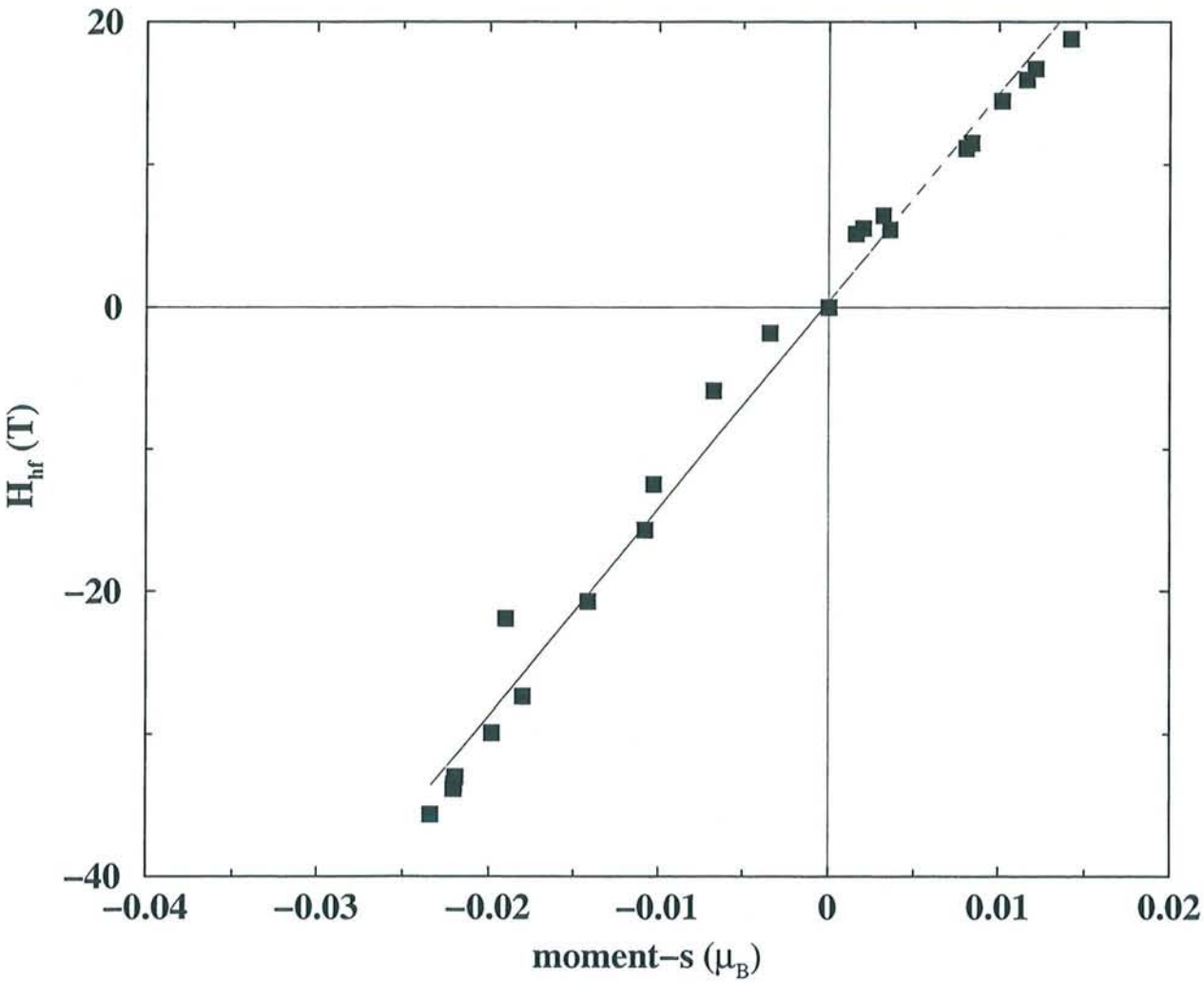
Les résultats issus de la méthode KKR ont contribué à une analyse plus fine des résultats expérimentaux. Ils ont notamment permis de souligner et d'expliquer l'influence de la liaison R-T sur les propriétés structurales des composés RT_6X_6. Ils ont également fait ressortir la dépendance en spin des liaisons X-T et R-T.

D'un point de vue structural, la liaison R-T se manifeste de diverses manières. Premièrement, comme le montrent les affinements des spectres de poudre (X ou neutrons) figurant dans ce mémoire, et l'ensemble des données bibliographiques, la côte z_T est toujours légèrement supérieure à 0,25 pour les isotypes de $HfFe_6Ge_6$, c'est à dire que les distances T-T interplanaires sont systématiquement plus courtes dans la tranche T-[R,X(2d)]-T que dans la tranche T-X(2e)-X(2c)-X(2e)-T. Cette constatation, qui paraît étonnante si on se limite à de simples considérations d'encombrement stérique, a pu être expliquée comme résultant de l'établissement d'une liaison entre le métal T et l'élément R.

Ainsi, dans les systèmes base fer, l'insertion du métal R dans le réseau FeX (X= Ge, Sn) de type B35 entraîne une contraction des distances Fe-Fe interplanaires alors que, dans le même temps, les distances intraplanaires augmentent.

D'autre part, étant donné qu'il n'existe pas de composés binaires MnX (X= Ge ou Sn), la liaison R-Mn doit également être primordiale au niveau de la stabilité des ternaires RMn_6X_6. On a vu que dans la série RMn_6Sn_6 la nature même de cette liaison est déterminante. Les dimensions de la maille de $MgMn_6Sn_6$ "anormalement élevées" par rapport à celles des autres composés RMn_6Sn_6 (R= Sc,

Figure II : Champs hyperfins calculés au noyau du métalloïde X en fonction du moment *s* du métalloïde pour les composés RT_6X_6 étudiés au cours de ce travail à l'aide de la méthode KKR. La droite représentée a été obtenue par régression linéaire sur les 23 données.



Y, Lu, Zr et Hf) s'expliquent par la nature différente de la liaison R-Mn : elle est de type $s-3d$ et $p-3d$ pour le composé au magnésium et de type $d-3d$ pour les autres composés. Cette différence de configuration électronique doit également justifier l'absence des solutions solides $R_{1-x}R'_xMn_6Sn_6$ (R= Mg, Ca ou Yb ; R'= Sc, Y, Lu, Zr ou Hf).

Enfin, la dernière manifestation du caractère déterminant de la liaison R-T sur la cristallochimie de ces phases concerne la sous-stoechiométrie en élément R présente au sein des stannures de fer. Nous avons montré que cette sous-stoechiométrie devait s'expliquer par l'occupation de l'essentiel des états antiliants de la liaison $d(R)-3d(Fe)$ pour la direction de spin majoritaire.

Du point de vue des propriétés magnétiques, l'implication de la liaison R-T au niveau de la valeur du moment magnétique porté par l'atome T a été clairement montrée. En effet, l'augmentation de μ_{Fe} avec la valence de R observée expérimentalement pour les composés au fer, a été expliquée à partir d'un schéma assez complexe impliquant simultanément les états liants et antiliants de cette liaison et les modifications de leur population et de leur positionnement énergétique induites par l'évolution de la nature chimique de R (i.e. positionnement énergétique des états d de R et nombre d'électrons de valence de R).

Le fait que cette corrélation entre l'amplitude de μ_T et l'identité du métal R n'ait été perçue que pour la série RFe_6Ge_6 (et dans un moindre mesure pour les composés $R_{1-\delta}Fe_6Sn_6$) se justifie à l'aide de divers arguments expérimentaux et théoriques.

Premièrement, c'est pour les germaniures de fer que la gamme de valence de R est la plus large, il est donc d'autant plus aisé d'en apprécier l'impact. Deuxièmement, pour les composés base fer, la spectrométrie Mössbauer ^{57}Fe permet, par la connaissance du champ hyperfin, une mesure (indirecte) de la variation du moment du fer plus précise que celle fournie par la diffraction des neutrons, seule technique employée pour déterminer les moments magnétiques dans les composés au manganèse.

D'un point de vue théorique, les distances interatomiques étant plus courtes pour les germaniures de fer, l'hybridation $d(R)-3d(T)$ est d'autant plus importante et l'effet sur les valeurs de μ_T d'autant plus marqué. Enfin, on a vu qu'une partie de l'accroissement de μ_T provenait du remplissage des états antiliants "up" de la liaison R-T. Or, pour les composés au manganèse ces états sont inoccupés. Il est possible que la valeur du moment du manganèse dépende très légèrement de la valence de R, uniquement par l'intermédiaire des états liants issus de l'hybridation $d(R)-3d(Mn)$, et que la précision des affinements neutroniques, d'une part, et le choix des paramètres cristallins utilisés pour les calculs, d'autre part, n'est pas permis de mettre en évidence cette faible dépendance.

Nous avons également employé la méthode KKR afin de calculer la contribution de Fermi au champ hyperfin présent au noyau du métalloïde (X= Ge ou Sn). En accord avec le modèle de Kanamori et al. (cf annexe C), nous avons vu que l'amplitude et le signe de ce champ hyperfin sont fonction à la fois des distances interatomiques, de la position du niveau s du métalloïde et du remplissage des états de valence. Ce champ provient exclusivement des états s de valence et, comme cela est illustré sur la figure II, est plus ou moins proportionnel au moment s. D'après les résultats

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique
54600 VILLERS-LES-NANCY

de nos calculs, le coefficient de proportionnalité A entre le champ de contact et le moment s est de $A \approx 1,45.10^3\ T/\mu_B$.

La comparaison avec les résultats expérimentaux n'a pu être effectuée pour les champs hyperfins au noyau des atomes de germanium et il serait d'ailleurs intéressant de vérifier expérimentalement, à l'aide par exemple de la RMN du ^{73}Ge, la nette augmentation de $H_{Ge(2e)}$ avec la valence de R prédite par les calculs KKR dans la série RFe_6Ge_6. Pour les composés base étain, nous disposions des valeurs expérimentales fournies par la spectrométrie Mössbauer ^{119}Sn. Alors que pour les stannures de manganèse, l'accord entre résultats expérimentaux et théoriques est excellent, il existe un important décalage entre théorie et expérience pour les stannures de fer. Nous avons émis l'hypothèse que ce désaccord puisse provenir de contributions dipolaires voire orbitales des états $5p$, contributions que la méthode de calcul que nous avons employée (*non relativiste dans l'approximation du potentiel "muffin-tin"*) ne peut pas évaluer.

Cependant, outre la mauvaise évaluation des champs hyperfins de l'étain dans les composés RFe_6Sn_6, les approximations utilisées par la méthode de calcul que nous avons employée *(non relativiste dans l'approximation du potentiel "muffin-tin"*) sont très certainement à l'origine de la sous-estimation systématique de l'amplitude de μ_{Fe} dans les composés RFe_6X_6 (X= Ge ou Sn), sous-estimation qui doit s'expliquer par l'existence d'une contribution orbitale non négligeable et/ou par l'anisotropie de la densité de spin. Par conséquent, l'emploi de méthodes de calcul encore plus sophistiquées prenant en compte les effets relativistes, et en particulier le couplage spin-orbite, et n'effectuant pas d'approximation quant à la forme du potentiel électrostatique (méthodes "full potentiel") nous parait hautement souhaitable. Il serait également appréciable de disposer de méthodes permettant le calcul de l'état fondamental d'arrangements magnétiques non colinéaires ou ayant la possibilité d'évaluer la structure électronique d'alliages désordonnés dans l'approximation du potentiel cohérent (CPA).

Enfin, les résultats fournis par la méthode KKR sont même pour partie à l'origine de l'étude, encore inachevée, des propriétés de transport des composés RMn_6Sn_6. Cette étude, entamée en collaboration avec Edward Mc Rae et Jean-François Marêché, devrait être poursuivie après l'obtention de monocristaux à l'aide de méthodes de flux.

En conclusion, les composés RT_6X_6 constituent un laboratoire d'étude expérimentale et théorique de première importance, et nous pensons qu'ils n'ont pas encore dévoilé toutes leurs richesses tant d'un point de vue fondamental qu'appliqué.

Annexe A : Méthodes expérimentales et traitement des données.

Préparation des échantillons

Les échantillons ont été synthétisés à partir du mélange de leurs constituants :

- scandium et lanthanoïdes (> 99,99 %), réduits en limaille dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon purifié,
- métaux de transition en poudres (> 99,9 %),
- alcalino-terreux en lingots (> 99.9 %),
- petites billes d'étain (> 99,99%),
- lingots de germanium broyés (> 99,99%).

Dans la majorité des cas, la stoechiométrie initiale "166" a été employée. Pour la synthèse des composés à base d'éléments R à tension de vapeur saturante élevée (tels que R= Mg, Yb...) il a été nécessaire d'enrichir le mélange de départ en métal R afin de prendre en compte la perte inévitable de ces éléments au cours du traitement thermique. Les compositions initiales ont été ajustées de manière expérimentale, en répétant les synthèses, afin d'obtenir des échantillons de bonne qualité. Ces compositions sont précisées lorsque cela est nécessaire.

Les mélanges sont compactés et placés dans des ampoules en silice, scellées sous atmosphère d'argon (200-400 mm Hg).

Plusieurs recuits, effectués à des températures qui seront précisées pour chaque alliage, avec broyage intermédiaire, sont nécessaires pour assurer une parfaite homogénéisation. Ensuite, les ampoules sont trempées à l'eau.

Dans le cas des stannures, un premier frittage est réalisé à basse température (773 K) afin que l'étain se combine avec les autres constituants de l'alliage sans réagir avec la paroi de silice.

Diffraction des rayons X par une poudre

Cette technique est évidemment primordiale puisqu'elle permet de contrôler la nature et la pureté des produits de synthèse.

Pour confirmer les hypothèses structurales, les intensités observées sont comparées aux intensités calculées à l'aide du programme LAZY-PULVERIX [1].

Les paramètres de maille sont affinés par une méthode de moindres carrés, à l'aide du programme U-FIT [2], à partir des distances réticulaires mesurées sur les clichés de poudre pris en chambre de Guinier (NONIUS, rayonnements $CuK_{\alpha 1}$ ou $CoK_{\alpha 1}$) avec un étalon interne de silicium. Les positions et les intensités des raies sont obtenues et affinées à l'aide d'un densitomètre optique (Line scanner LS-20 (KEJ) et programme SCANPI).

Analyse à la microsonde électronique

Les analyses à la microsonde électronique (Cameca SX50) permettent de vérifier la composition des produits de synthèse. Elles ont été réalisées au Service Commun de Microanalyse Electronique de l'Université Henri Poincaré-Nancy I (R. Podor, S. Barda et F. Diot).

Les échantillons sont enrobés dans une résine polymérisant à froid avec les témoins (éléments purs ou alliages binaires et ternaires de composition définie) polis avec une pâte diamantée jusqu'à une granulométrie de 1 μm et métallisés au carbone.

La tension d'analyse de chaque élément est égale à trois fois la valeur du seuil du niveau émetteur envisagé (K_α, L_α ....). Les mesures sont corrigées à l'aide d'un programme de correction ZAF (mode de calcul PAP [3]).

Mesures magnétiques

Les variations thermiques de la susceptibilité magnétique des alliages, ainsi que les courbes d'aimantation isotherme des échantillons, ont été enregistrées entre 4,2 K et 973 K à l'aide d'un magnéto-susceptomètre DSM 8 (MANICS).

L'échantillon, monté au bout d'une canne rigide, est soumis, dans le gradient de champ magnétique (électroaimant DRUSCH, champs variables de 0 à 1.7 T), 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 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 K à 300 K. Entre 300 K et 973 K, les mesures sont effectuées dans un four (GR1). L'ensemble du dispositif est géré par informatique.

Diffraction des neutrons par une poudre

Généralités

Le neutron est une particule électriquement neutre porteur d'un moment magnétique de -1.913 μ_N. Sa neutralité électrique lui confère un grand pouvoir de pénétration, alors que la longueur d'onde des neutrons thermiques ($\lambda \approx 2$ Å), de l'ordre de grandeur des distances interatomiques, fait de la diffraction des neutrons un outil d'investigation adapté à la détermination des structures magnétiques et nucléaires des solides [4-6].

Lorsque le neutron interagit avec la matière, on distingue 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. Le caractère vectoriel de cette interaction permet de déterminer l'orientation des moments magnétiques.

Ces deux contributions, qui possèdent 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, appelé longueur de diffusion cohérente (ou longueur de Fermi), indépendant de la longueur d'onde mais dépendant de l'isotope impliqué. Le facteur de structure nucléaire s'écrit :

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

$\vec{q}$ est le vecteur de diffusion et $\exp(-W_i(\vec{q}))$ correspond au facteur de Debye-Waller qui rend compte de l'agitation thermique (pour les systèmes isotropes, $W_i = \frac{-B_i \sin^2\theta}{\lambda^2}$).

La diffusion magnétique est caractérisée par le paramètre $f_j(\vec{q})$ appelé facteur de forme magnétique de l'ion j qui, en l'absence de contributions orbitales, 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, peut s'écrire de manière simplifiée :

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

$r_0 = \frac{e^2}{mc^2}$ est le rayon classique de l'électron, $\gamma \approx 1.913$ est le rapport gyromagnétique du neutron et $\vec{m}_{j\perp}(\vec{q})$ correspond à la projection du moment magnétique $\vec{m}_j$ sur le plan perpendiculaire au vecteur de diffusion $\vec{q}$. On remarque que le facteur de structure magnétique contient deux types d'information : l'amplitude et la direction des moments magnétiques sur chaque site, et le facteur de forme magnétique qui reflète la distribution de la densité de spin.

Mesures

Un réacteur nucléaire est capable de fournir un flux de neutrons suffisamment intense. Les mesures ont été réalisées :

- au Centre d'Etude Nucléaire de Grenoble avec l'appareillage multicompteur DN5 ($\lambda \approx$ 2.49 Å) de Siloe (E. Ressouche).
- à l'Institut Laue-Langevin de Grenoble sur les diffractomètres pour poudre : D1B ($\lambda \approx 2.52$ Å), D1A (haute résolution, $\lambda \approx 1.91$ Å) et D20 (haut flux, $\lambda \approx 2.41$ Å) [O. Isnard et B. Ouladdiaf].

Ces dispositifs, équipés d'un monochromateur (germanium ou graphite), fournissent assez rapidement des diagrammes bien résolus. Un cryostat à hélium pompé 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).

Traitements des données

Les structures ont été affinées par ajustements du profil total (méthode Rietveld [7]) à l'aide du programme FULLPROF [8].

Le nombre de coups observés à chaque position angulaire $2\theta_i$, qui est déterminé en sommant la contribution des réflexions de Bragg (k) avoisinantes avec celle du fond continu, est modélisé par (en l'absence d'orientation préférentielle de l'échantillon et d'asymétrie dans la forme des raies) :

$$y_{calc_i} = y_{bf_i} + S \sum_{k=k_1}^{k_2} L.m_k.\,|F_k|^2\,.G(2\theta_i - 2\theta_k)$$

- y_{bf_i} est l'intensité du bruit de fond au $i^{ème}$ pas de mesure,
- S est un facteur d'échelle commun à toutes les réflexions,
- la sommation porte sur les réflexions (de k_1 à k_2) avoisinantes au $i^{ème}$ pas de mesure,
- L est le facteur de Lorentz,
- m_k est la multiplicité de la $k^{ième}$ réflexion
- $|F_k|^2 = |F_{N_k}|^2 + |F_{M_k}|^2$ est la somme du carré des facteurs de structures nucléaire et magnétique (qui incluent le terme d'agitation thermique de Debye-Waller),
-

$$G(2\theta_i - 2\theta_k) = \frac{2\sqrt{ln2}}{H_k\sqrt{\pi}}.\exp\left[-4ln2.\left\{\frac{(2\theta_i - 2\theta_k)}{H_k}\right\}^2\right]$$

est la Gaussienne qui sert à décrire la forme des raies et où H_k correspond à la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction dont la dépendance angulaire est donnée par la formule de Caglioti : $H_k^2 = U\tan^2\theta_k + V\tan\theta_k + W$. Nous avons parfois utilisé une fonction pseudo-Voigt (combinaison linéaire d'une lorentzienne et d'une gaussienne) pour décrire la forme des raies.

La procédure d'affinement par moindres carrés consiste à minimiser la fonction :

$$M = \sum w_i(y_{obs_i} - y_{calc_i})^2$$

où $w_i = 1/\sigma_i^2$ 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 ...).

La qualité des ajustements est contrôlée par différents résidus. Nous donnons les expressions des résidus qui seront utilisés au cours de ce travail.

- Le résidu de profil pondéré :

$$R_{wp} = 100\sqrt{\frac{\sum_i w_i(y_{obs_i} - y_{calc_i})^2}{\sum_i w_i(y_{obs_i})^2}}$$

- Le résidu de Bragg (sur les intensités intégrées) :

$$R_{Bragg} = 100 \times \frac{\sum_i (I_{obs_i} - I_{calc_i})^2}{\sum_i (I_{obs_i})^2}$$

qui correspond à R_n et R_{mag} lorsque seules, respectivement, les intensités d'origines nucléaires et magnétiques sont prises en compte.

- Le résidu lié aux fluctuations statistiques en l'absence d'erreurs systématiques :

$$R_e = 100\sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_i w_i(y_{obs_i})^2}}$$

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.

Spectrométrie Mössbauer

L'effet Mössbauer repose sur l'absorption ou l'émission résonnante sans recul de photons γ entre états de spins nucléaires (I) fondamental et excité. Cet effet existe pour les noyaux liés à un réseau solide. Pour l'isotope ^{57}Fe, l'énergie E_0 de la transition Mössbauer est de 14,41 keV, alors qu'elle est de 23,88 keV pour l'isotope ^{119}Sn. Dans la matière, les atomes sont soumis à des champs électriques et magnétiques créés par leur environnement. Ces champs ont une action perturbatrice sur les niveaux nucléaires (plusieurs ordres de grandeur inférieurs à la différence d'énergie entre deux niveaux énergétiques nucléaires). Ces perturbations conduisent à une levée de dégénérescence et/ou une translation des niveaux d'énergie nucléaires et sont appelées interactions nucléaires hyperfines [9-10].

Les interactions hyperfines

Le couplage d'une grandeur nucléaire et d'une grandeur électronique se trouve à l'origine de chaque interaction hyperfine. Le traitement des différentes interactions est effectué de manière détaillée dans divers ouvrages [9-11], et nous ne rappelons ici que les résultats essentiels.

Le déplacement isomérique (δ) ou effet de taille

En raison de la variation du volume nucléaire lorsque le noyau effectue une transition d'un état excité (m) à l'état fondamental (f), l'énergie d'interaction entre la distribution de charge nucléaire (Ze) supposée sphérique (de rayon nucléaire effectif moyen R) et la densité de charge électronique

Figure A.1 : Interactions électriques monopolaire et quadripolaire.

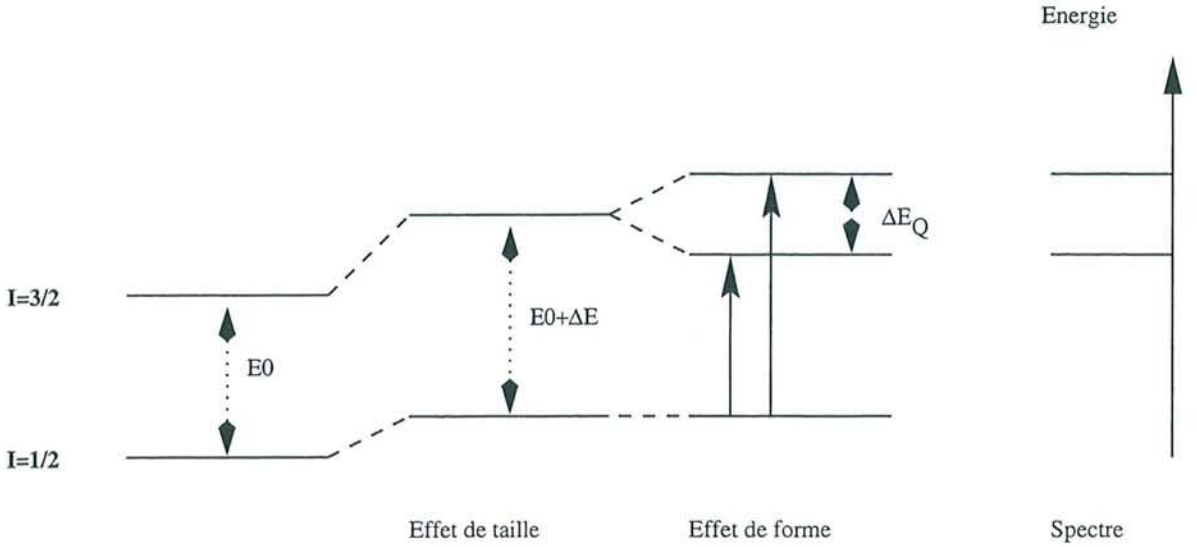


Figure A.2 : Interaction magnétique seule.

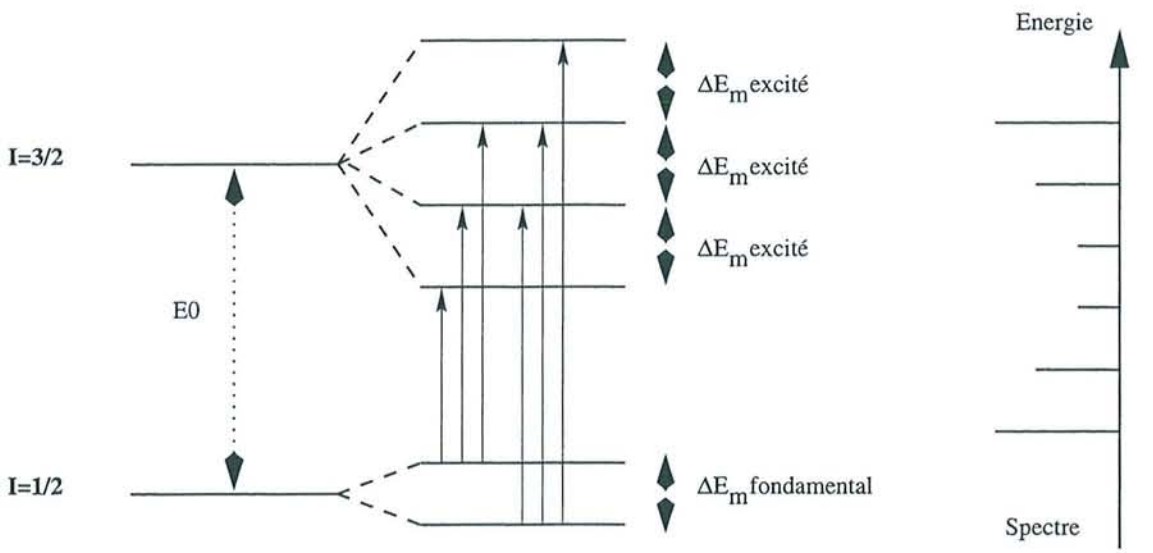
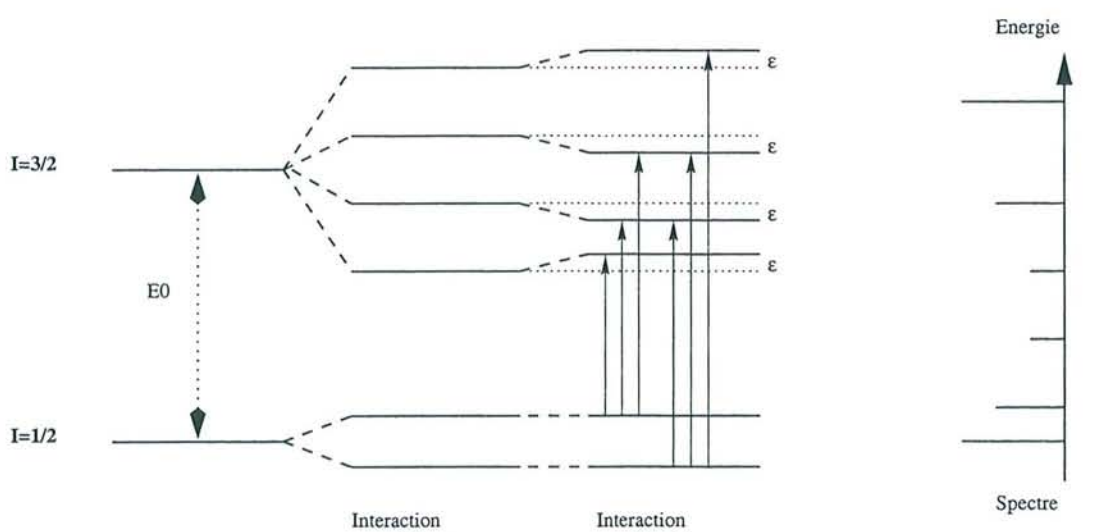


Figure A.3 : Interactions quadripolaire et magnétique combinées.



($\rho_e = -e\,|\Psi(0)|^2$) contenue dans le volume nucléaire, varie d'une quantité :

$$\Delta E = \frac{Ze^2}{5\epsilon_0}\,|\Psi(0)|^2\,\frac{\Delta R}{R}R^2 \qquad (\Delta R = R_m - R_f)$$

Dans une expérience de spectrométrie Mössbauer, la source (s) et l'absorbeur (a) ont généralement une densité de charge électronique au noyau différente. Le déplacement isomérique est une mesure de cette différence :

$$\delta = \frac{Ze^2}{5\epsilon_0}(|\Psi(0)|_a^2 - |\Psi(0)|_s^2)\frac{\Delta R}{R}R^2$$

Pour l'isotope ^{57}Fe, ΔR est négatif alors que pour ^{119}Sn, ΔR est positif. Le déplacement isomérique fournit des informations sur l'état de valence de l'atome sonde.

L'interaction quadripolaire (EQ) ou effet de forme

Le terme quadripolaire électrique traduit l'interaction entre le gradient de champ électrique au noyau ($\nabla_i \vec{E}_j = -\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} = -V_{ij}$, V étant le potentiel électrostatique au noyau) résultant d'une distribution de charge électronique non sphérique et le moment quadripolaire électrique nucléaire (eQ) qui caractérise l'asphéricité de la distribution de charge du noyau et dépend de son état. Il est toujours possible de définir un système d'axes principaux pour lequel le tenseur gradient de champ électrique (GCE) est diagonal et, puisque dans une approche non relativiste seuls les électrons s de symétrie sphérique sont présents au noyau, les charges qui interviennent dans le calcul (p, d, ..) ne passent pas par l'origine donc, en $r = 0$, obéissent à l'équation de Laplace : $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$. Il est alors nécessaire de définir seulement deux paramètres pour décrire complètement le tenseur gradient de champ électrique dans son système d'axes principaux : V_{zz} tel que $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$ et le paramètre d'asymétrie η défini par :

$$\eta = \frac{(V_{xx} - V_{yy})}{V_{zz}} \quad (0 \leq \eta \leq 1)$$

On peut montrer que l'Hamiltonien d'interaction s'écrit :

$$\hat{H} = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)}\left[3\hat{I}_z^2 - I(I+1) + \frac{\eta}{2}(\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2)\right]$$

Pour $I > 1/2$, l'interaction quadripolaire conduit à une levée partielle de dégénérescence avec mélange des états $|I,\, I_z>$ et $|I,\, I_z \pm 2>$. Pour $I = 3/2$ et dans le cas général d'une symétrie non axiale ($\eta \neq 0$), les niveaux d'énergie sont donnés par :

$$E_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)}\left[3m_I^2 - I(I+1)\right](1 + \frac{\eta^2}{3})^{1/2}$$

Pour des transitions de type $I_f = 1/2 \rightarrow I_m = 3/2$, comme pour les isotopes ^{57}Fe ($eQ > 0$) et ^{119}Sn ($eQ < 0$), l'action du gradient de champ électrique conduit à deux niveaux d'énergie séparés

d'une quantité ΔE_Q (fig. A.1) appelée séparation quadripolaire :

$$\Delta E_Q = \frac{eQV_{zz}}{2}(1 + \frac{\eta^2}{3})^{1/2}$$

Dans le cas d'un composé ordonné magnétiquement en dessous d'une certaine température, c'est cette séparation que l'on détermine en valeur absolue dans le domaine paramagnétique ($|\Delta_p|$), c'est à dire en l'absence d'interactions magnétiques.

Le gradient de champ électrique reflète l'anisotropie (la symétrie) de la distribution de charge entourant l'atome sonde. Ce sont les propres électrons de l'atome sonde qui contribuent majoritairement au gradient de champ électrique [12].

Les interactions magnétiques hyperfines (effet Zeeman nucléaire)

Les noyaux de nombre quantique de spin I non nul possèdent un moment magnétique $\vec{\mu}$ qui interagit avec le champ magnétique créé au noyau (champ hyperfin $\vec{H}$) par les électrons de l'environnement. L'Hamiltonien d'interaction s'écrit :

$$\hat{H} = -\vec{\mu}.\vec{H}$$

La direction du champ hyperfin détermine l'axe de quantification, choisi comme étant l'axe Oz. Les valeurs propres de l'Hamiltonien sont :

$$E_m = -g_I \, \mu_N \, H \, m_I$$

g_I étant le rapport gyromagnétique nucléaire et μ_N le magnéton nucléaire.

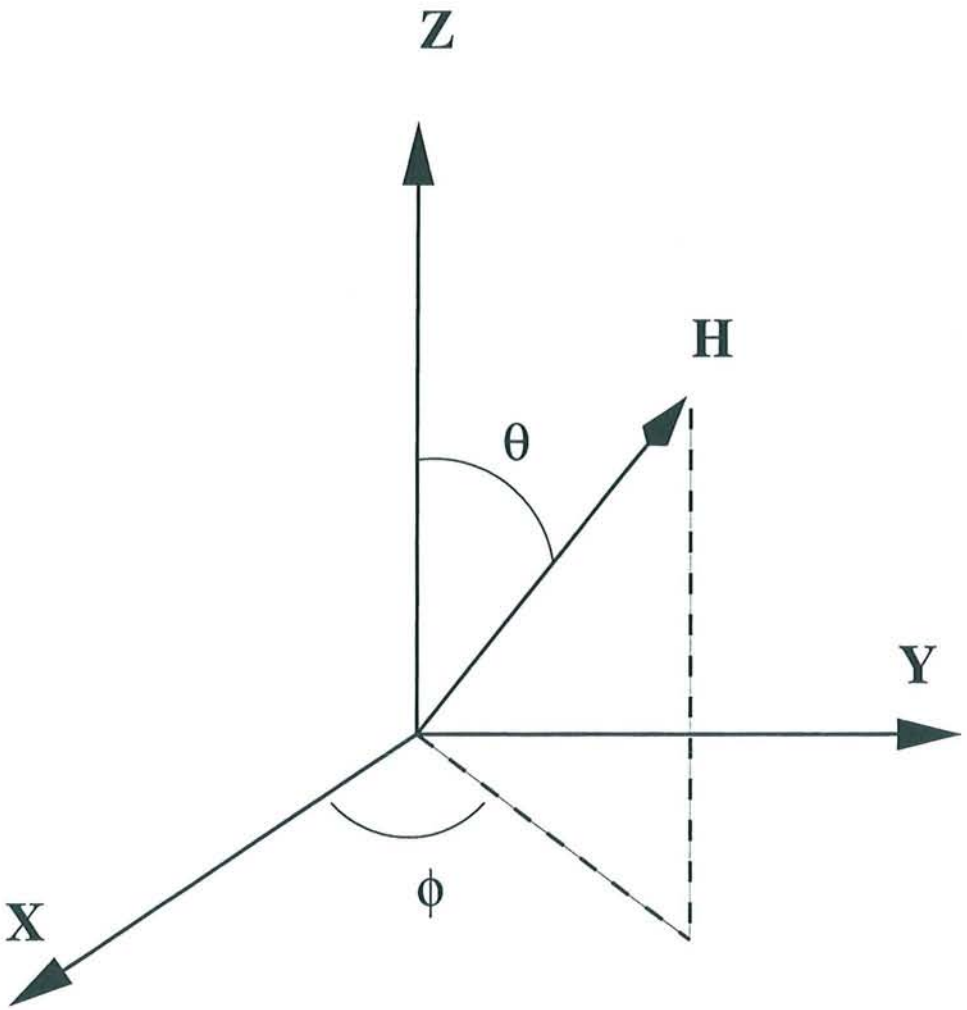
La levée de dégénérescence est totale : l'effet Zeeman nucléaire conduit à $(2I+1)$ états $|I, I_z>$ également espacés et non dégénérés (fig. A.2). Dans le cas de ^{57}Fe (et de ^{119}Sn), les transitions autorisées par les règles de sélection ($\Delta m_I = 0, \pm 1$) sont au nombre de six expliquant le sextuplet caractéristique de la spectrométrie Mössbauer du fer (et de l'étain lorsque celui-ci est soumis à des champs hyperfins suffisamment importants).

Il y a trois types d'interaction magnétique électrons-noyau :

- l'interaction entre le moment magnétique nucléaire et le champ magnétique créé au niveau du noyau par la rotation des charges électroniques,
- l'interaction de type dipôle-dipôle entre les moments magnétiques du noyau et des électrons extérieurs au noyau,
- l'interaction entre le champ magnétique créé par la densité de spin non nulle des électrons présents au noyau (exclusivement de symétrie s dans une approche non-relativiste) et le champ magnétique existant à l'intérieur du noyau, c'est le terme de contact de Fermi.

Dans le cas du fer et de l'étain, les deux premiers termes sont en général d'un à deux ordres de grandeur inférieurs au troisième.

Figure A.4 : Orientation du champ hyperfin par rapport aux axes du tenseur GCE diagonalisé.



Interactions quadripolaire et magnétique combinées

En raison du caractère directionnel de l'interaction quadripolaire et des interactions magnétiques, leur présence simultanée nécessite un traitement complexe. Dans le système d'axes du tenseur GCE diagonalisé, l'Hamiltonien s'écrit alors [13] :

$$\hat{H} = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)}\left[3\hat{I}_z^2 - I(I+1) + \frac{\eta}{2}(\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2)\right] -$$
$$g_I\mu_N H\left[\frac{1}{2}(\hat{I}_+ + \hat{I}_-)\cos\phi\sin\theta - \frac{i}{2}(\hat{I}_+ + \hat{I}_-)\sin\phi\sin\theta + \hat{I}_z\cos\theta\right]$$

θ et ϕ sont respectivement les angles polaire et azimutal (fig. A.4) qui définissent la direction du champ hyperfin dans le système d'axes principaux du tenseur GCE et H est le champ hyperfin au noyau supposé isotrope (en présence de champs anisotropes, il est nécessaire d'utiliser un tenseur champ hyperfin).

Dans le cas de transitions du type $I_f = 1/2 \rightarrow I_m = 3/2$, deux cas sont à considérer.

- Lorsque l'interaction magnétique est dominante par rapport à l'interaction quadripolaire, les positions des 6 raies d'un spectre sont données par [15] :

$$v_i = \alpha_i H + \beta_i\epsilon + \delta \ (i = 1, ..., 6)$$

Les α_i sont caractéristiques de l'isotope étudié et :

$$\beta_1 = \beta_6 = 1, \ \beta_j = -1 \ (j = 2, ..., 5)$$

et, au premier ordre en perturbation, les niveaux d'énergie sont décalés (positivement ou négativement) d'une même quantité ϵ par rapport à ceux issus de la seule interaction magnétique (fig. A.3) :

$$\epsilon = \frac{eQV_{zz}}{4}\left(\frac{3\cos^2\theta - 1 + \eta\sin^2\theta\cos 2\phi}{2}\right)$$

- Dans le cas d'interactions magnétiques et quadripolaire de même ordre, Häggström [13] a donné une méthode de calcul des niveaux d'énergie qui permet de déduire les positions des huit raies du spectre Mössbauer et d'en calculer les intensités à partir des valeurs propres de l'Hamiltonien.

Dépouillement des spectres Mössbauer

Les spectres ont été ajustés à l'aide de programmes mis au point par G. Le Caër [14].

Dans le premier cas discuté précédemment ($H \gg \frac{eQV_{zz}}{2}$), les spectres Mössbauer sont ajustés par un programme fondé sur la minimisation de la somme des carrés des écarts entre un ensemble de profils théoriques supposés lorentziens et le spectre expérimental.

Dans le deuxième cas, les paramètres de dépouillement (H, eQV_{zz}, δ, θ, ϕ et η pour chaque site) sont obtenus à l'aide d'un programme de calcul qui utilise la méthode de Häggström [13].

Lors des ajustements, les effets de texture, d'épaisseur ou la possible anisotropie du facteur de Lamb ont été ignorés.

Détails expérimentaux

Les spectres ont été enregistrés en transmission à l'aide d'un spectromètre ORTEC (EG ET G) à accélération constante. Un cryostat à bain d'hélium permet des enregistrements de 300 K à 4,2 K. Quelques spectres ont été enregistrés et traités dans l'état paramagnétique (T > 300 K) par J.M. Greneche de l'université du Maine. Nous avons utilisé une source de ^{57}Co (25 mCi) dans un matrice de rhodium et une source de ^{119}Sn (10 mCi) dans $BaSnO_3$. Les déplacements isomériques sont donnés par rapport au Fe_α à la température ambiante pour les spectres au ^{57}Fe et par rapport à $BaSnO_3$ à la température ambiante pour les spectres au ^{119}Sn.

Bibliographie

1. K. Yvon, W. Jeitschko et E. Parthé, Programme LAZY-PULVERIX, J. Appl. Cryst., 10 (1977) 73.
2. M. Evain, Programme U-FIT, Institut des matériaux de Nantes, France.
3. J.L. Pouchon and F. Pichoir, Rech. Aerosp., 3 (1984) 13.
4. G.L. Squires, Introduction to the theory of thermal neutron scattering, Cambridge University Press, Londres, 1978.
5. D.L. Price, K Sköld, Methods of Experimental Physics : Neutron Scattering (Part A), vol. 23, Academic Press, New York, 1987.
6. J. Rossat-Mignod, Methods of Experimental Physics : Neutron Scattering (Part C), vol. 23, Academic Press, New York, 1987.
7. H.M. Rietveld, J. Appl. Cryst., 2 (1969) 65.
8. J. Rodriguez-Carvajal, Programme FULLPROF, Physica B, 192 (1993) 55.
9. T.C. Gibb, Principles of Mössbauer Spectroscopy, Chapman and Hall, Londres, 1976.
10. C. Janot, L'effet Mössbauer et ses Applications, Masson, Paris, 1972.
11. C. Cohen-Tanoudji, B. Diu, F. Laloë, Mécanique Quantique II, Herman, Paris, 1996.
12. P. Blaha, P. Sorantin, C. Ambrosch and K. Schwarz, Hyp. Int., 51 (1989) 917.
13. L. Häggström, Rapport U.U.I.P-851, (1974), Uppsala (Suède).
14. G. Le Caër, communication privée.
15. G. Le Caër, J.M. Dubois, L. Häggström and T. Ericsson, Nucl. Instr. Meth. 157 (1978) 187.

Annexe B : Introduction à la méthode KKR pour le calcul de la structure électronique des solides.

Hamiltonien à *n* électrons

Le solide est un système de ***n*** électrons en interaction évoluant dans un potentiel externe. Pour décrire la structure électronique de ce système, on utilise généralement l'approximation de Born-Oppenheimer qui considère les noyaux immobiles et on cherche à résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$\hat{H}\Psi_n(x_1,\, x_2,\, ...,\, x_n) = E_n\Psi_n(x_1,\, x_2,\, ...,\, x_n)$$

où l'Hamiltonien électronique total s'écrit (le terme de répulsion noyau-noyau $\sum_N \sum_{N'>N} \frac{Z_N Z_{N'} e^2}{r_{NN'}}$ est constant et sera ignoré) :

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{n}(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2) - \sum_{i=1}^{n}\sum_{N}\frac{Z_N e^2}{r_{iN}} + \sum_{i=1}^{n}\sum_{j>i}\frac{e^2}{r_{ij}}$$

Soit en unités atomiques (e, $\hbar$, $m = 1$) :

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^{n}\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{n}\sum_{N} v_{iN} + \sum_{i=1}^{n}\sum_{i>j}\frac{1}{r_{ij}}$$

Les deux premiers termes de cette équation, termes mono-électroniques, représentent, respectivement, l'opérateur énergie cinétique ($\hat{T}$) et le potentiel d'attraction électron-noyau (V_{eN}). Le dernier terme, le potentiel d'interaction électrons-électrons (V_{ee}), par son caractère bi-électronique rend impossible, hormis pour les systèmes hydrogenoïdes, la résolution analytique de cette équation. Lorsque ***n*** >1, il est indispensable de faire appel à des approximations pour accéder à une estimation de $\hat{H}$.

L'une des possibilités réside dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1].

La théorie de la fonctionnelle de la densité

Hohenberg et Kohn [2] ont démontré que les propriétés de l'état fondamental d'un système de $\boldsymbol{n}$ électrons en interaction peuvent être déduites de la distribution électronique donc de la densité de charge électronique $\rho(r)$. L'énergie totale du système est une fonctionnelle unique de la densité, son minimum correspond à l'énergie de l'état fondamental.

Kohn et Sham [3] ont ensuite réduit le problème à $\boldsymbol{n}$ corps en $\boldsymbol{n}$ problèmes à un corps. La fonctionnelle de l'énergie totale, pour un gaz d'électrons en interaction dans le potentiel statique $v(r)$ défini par l'interaction électron-noyau, peut être exprimée par :

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int \rho(r)v(r)dr$$

La fonctionnelle $F[\rho(r)]$ est indépendante du potentiel $v(r)$:

$$F[\rho(r)] = T[\rho(r)] + \frac{1}{2}\int\int \rho(r)\frac{1}{|r-r'|}\rho(r')drdr' + E_{xc}[\rho(r)]$$

$T[\rho(r)]$ correspond à l'énergie cinétique, le second terme ($\frac{1}{2}\int\int \rho(r)\frac{1}{|r-r'|}\rho(r')drdr'$) représente l'énergie de Hartree, $E_{xc}[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange-corrélation.

Il est alors seulement nécessaire de résoudre les $\boldsymbol{n}$ équations de Schrödinger mono-électroniques (équations Kohn-Sham) :

$$[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_{eff}(r)]\phi_i(r) = \epsilon_i\phi_i(r)$$

$-\frac{1}{2}\nabla_i^2$ est l'opérateur énergie cinétique. Le potentiel effectif $v_{eff}(r)$ est exprimé par :

$$v_{eff}(r) = v(r) + \int \frac{1}{|r-r'|}\rho(r')dr' + v_{xc}$$

où le second membre de l'équation correspond au potentiel de Hartree et,

$$v_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta\rho(r)}$$

est le potentiel d'échange-corrélation qui estime tous les effets multi-corps. Ici, $E_{xc}[\rho(r)]$ représente l'énergie qu'il est nécessaire d'apporter, à la fois à l'énergie cinétique d'un système sans interaction et à l'énergie de Hartree, afin d'accéder au système de $\boldsymbol{n}$ particules en interaction. C'est le seul terme qui ne puisse pas être calculé exactement. Les $\phi_i(r)$, fonctions d'onde auxiliaires, et les ϵ_i n'ont pas de signification physique précise.

Le potentiel effectif $v_{eff}(r)$ dépend de la densité $\rho(r)$ qui elle même dépend des états mono-électroniques $\phi_i(r)$, car :

$$\rho(r) = \sum_{i=1;\epsilon_i\leq E_F}^{N} |\phi_i(r)|^2$$

Ces équations constituent donc un problème auto-cohérent (self-consistent).

L'approximation de la densité locale

Dans l'approximation de la densité locale (LDA), le potentiel d'échange-corrélation v_{xc} est un potentiel local, c'est à dire qu'il ne dépend que de r. L'interaction d'échange-corrélation s'écrit :

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \rho(r)\epsilon_{xc}(\rho(r))dr$$

où ϵ_{xc}, qui est une fonction de la densité de charge, correspond à l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz homogène d'électrons en interaction. Pour des systèmes polarisés en spin (LSDA), la fonctionnelle d'échange-corrélation s'écrit :

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \rho(r)\epsilon_{xc}(\rho_\uparrow(r), \rho_\downarrow(r))dr$$

$\epsilon_{xc}(\rho_\uparrow(r), \rho_\downarrow(r))$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz homogène d'électrons polarisés en spin de densité "up" $\rho_\uparrow(r)$ et "down" $\rho_\downarrow(r)$. Ce terme, qui n'est pas connu exactement, peut être paramétrisé de diverses manières [4, 5]. Pour nos calculs nous avons utilisé l'expression de von Barth-Hedin [4].

Diverses méthodes (LAPW [14], LMTO [6], LCAO ...) permettent de résoudre le système de $\boldsymbol{n}$ équations de Schrödinger mono-électroniques. La méthode que nous avons employée est la méthode KKR (Korringa-Kohn-Rostoker) [7, 8].

La méthode KKR (Korringa-Kohn-Rostoker) [7, 8]

La méthode de calcul utilise une forme approximative du potentiel : le potentiel de type "muffin-tin" (MT). Dans cette approximation on considère que le potentiel est de symétrie sphérique à l'intérieur d'une sphère centrée sur chaque atome : la sphère "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 qu'il y ait recouvrement entre les différentes sphères. A l'intérieur de l'espace non occupé, appelé 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 [9].

$$V = \Sigma_N v_{R_N}(r - R_N)$$

La fonction de Green mono-électronique est définie par :

$$< r \mid G(E) \mid r' >= G(r, r'; E) = \sum_i \frac{\phi_i(r)\phi_i^*(r')}{E - E_i + i\epsilon}$$

Elle satisfait l'équation intégrale (équation de Dyson) :

$$G(r, r') = G_0(r - r') + \int G_0(r - r'')V(r'')G(r'', r')dr''$$

où G_0 est le propagateur de l'électron libre. En introduisant la matrice de diffusion T pour l'ensemble du système la fonction de Green s'écrit :

$$G(r,\, r') = G_0(r - r') + \int G_0(r - r'')T(r'', r''')G_0(r''' - r')dr''dr'''.$$

La matrice de diffusion t pour chaque potentiel est donnée par :

$$t_R(r,\, r') = v_R(r)\delta(r-r')+v_R(r)G_0(r-r')v_R(r')+\int v_R(r)G_0(r-r'')v_R(r'')G_0(r''-r')v_R(r')dr''+...$$

elle somme la diffusion multiple d'un seul potentiel.

La fonction de Green peut alors être écrite :

$$G(r,\, r') = G_0(r - r') + \sum_R \int G_0(r - r'')t_R(r'' - R,\, r''' - R)G_0(r''' - r')dr''dr''' + ...$$

le $(N+1)^{ième}$ terme s'écrit :

$$\sum_{R_1 \neq R_2 \neq R_3 ... R_N} \int G_0(r - r_1)t_{R_1}(r_1 - R_1,\, r_1' - R_1)G_0(r_1' - r_2)t_{R_2}(r_2 - R_2,\, r_2' - R_2)... \\ \times G_0(r_N' - r')dr_1 dr_1' ... dr_N'$$

Physiquement, ce terme se décrit ainsi : l'électron se propage librement du point r en un point r_1 dans le potentiel de la sphère centrée en R_1. Il est alors diffusé vers un autre point r_1' du même potentiel, puis il se propage librement en un point r_2 d'un autre potentiel et le processus se poursuit pour N diffusions, l'électron atteignant finalement le point r'. (Les fonctions G, G_0 et t dépendent implicitement de E)

Les états stationnaires du système peuvent être calculés à partir du déterminant :

$$det \mid t^{-1} - G \mid = 0$$

Dans la suite de cette annexe, on considère un cristal pour lequel le réseau de Bravais est défini par les vecteurs $\vec{R}_n$ $(R = 1, ..., N)$ avec les atomes aux positions $\vec{a}_k$ $(k = 1, ..., K)$. K sous-réseaux peuvent ainsi être générés à partir des $\vec{a}_k$ par l'intermédiaire des translations de réseau $\vec{R}_n$.

Il peut être démontré [10-12] que, dans la méthode KKR, les pôles aux points $(E, \vec{k})$ qui conduisent aux courbes de dispersion sont donnés par la relation suivante :

$$det \mid t^{-1} - B(E, \vec{k}) \mid = 0$$

Cette condition constitue donc l'équation KKR pour la détermination de la structure de bandes dans les solides cristallins. La dépendance en $\vec{k}$ est obtenue par transformation de Fourrier des termes

$B(E)$ directement reliés à G_0 :

$$[B(E,\vec{k})]_{k'L',kL} = \sum_{\vec{R}_{n'n}} \exp(i\vec{k}\vec{R}_{n'n})[B(E)]^{(n',n)}_{k'L',kL}$$

Les fonctions $B(E,\vec{k})$ sont appelées constantes de structure. Elles dépendent de l'énergie E et le déterminant n'est pas linéarisé en E. Il faut donc rechercher numériquement ses zéros.

Pour définir les propriétés électroniques de l'état fondamental, il est nécessaire de connaître la fonction de Green ayant pour seule variable l'énergie :

$$G(E) = \sum_{\sigma=(\uparrow,\downarrow)} \sum_{k=1}^{K} \int_{V_k} < \sigma,\, r + a_k \mid G(E) \mid \sigma,\, r + a_k > d^3r$$

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 [13].

Dans cette méthode KKR, la symétrie sphérique du potentiel "muffin-tin" est utilisée pour exprimer la fonction d'onde solution de l'équation de Schrödinger impliquant uniquement le potentiel cellulaire $v_R(r)$ comme le produit entre les harmoniques sphériques ($Y_l^m(\theta,\, \varphi)$) et les fonctions radiales ($R_l(r)$), solutions de l'équation de Schrödinger radiale. Les fonctions d'onde de l'espace interstitiel sont représentées par des ondes planes.

Les principales quantités physiques calculables par la méthode KKR sont :

- le nombre total d'états, y compris les états de coeur, situés en dessous du niveau de Fermi E_F :

$$N(E) = -\frac{1}{\pi} Im \int_{-\infty}^{E} G(E)dE$$

la valeur de E_F est 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 résolue en spin est donnée par ($\sigma = \uparrow, \downarrow$) :

$$n_\sigma(E) = \frac{\delta}{\delta E} N_\sigma(E)$$

- le moment magnétique μ 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 :

$$n_\sigma^{(k)}(E) = -\frac{1}{\pi} Im \int_{\Omega_k} < \sigma,\, r + a_k \mid G(E) \mid \sigma,\, r + a_k > d^3r$$

- la densité de charge résolue en spin au site k :

$$\rho_\sigma^{(k)}(r) = -\frac{1}{\pi} Im \int_{-\infty}^{E_F} < \sigma, r + a_k \mid G(E) \mid \sigma, r + a_k > dE$$

- le moment magnétique $\mu^{(k)}$ sur le site k est défini par intégration sur le volume Ω_k de la sphère "muffin-tin" :

$$\mu^{(k)} = \mu_B \int_{\Omega_k} \{\rho_\uparrow^{(k)}(r) - \rho_\downarrow^{(k)}(r)\} d^3r$$

Remarques

Les codes de la méthode KKR que nous avons utilisée (*non relativiste, potentiel de type "muffin-tin", approximation LSD*) ont été écrits par Stanislaw Kaprzyk, professeur à l'académie des Mines et Métallurgie de Cracovie (Pologne). Nous avons été formé à leur utilisation, au cours de ces deux dernières années, par son collaborateur Janusz Tobola lors de ses séjours au laboratoire en tant que professeur invité.

Les seuls paramètres ajustables introduits pour le démarrage des cycles de calcul sont : le système cristallin, les positions atomiques et le numéro atomique des éléments impliqués ainsi que 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 les différentes sphères ne se chevauchent.

Les sources en Fortran 77 sont disponibles à l'adresse *ftp* : 149.156.110.12 (anonymous).

La plupart des résultats présentés dans ce mémoire sont issus de calculs effectués sur un PC-64MB-300Mhz exploité par le système Linux. Pour le calcul des mailles les plus grandes (jusqu'à 26 atomes/maille) il a été nécessaire d'utiliser des partitions *"swap"* de plus de 500 MB.

Pour tous les calculs entrepris au cours de ce travail, les densités d'états (DOS), totales, sur chaque site et décomposées en fonction du nombre quantique orbitale ($l_{max.} = 2$ sauf exceptions précisées dans ce mémoire) ont été calculées en utilisant un réseau de 601 points en énergie. L'intégration dans l'espace des $\boldsymbol{k}$ a été effectuée en utilisant 192 petits tétraèdres et 75 points $\boldsymbol{k}$ dans la partie irréductible de la zone de Brillouin [13]. 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. Un minimum de 30 cycles d'auto-cohérence (en charges et en spins) a en général été nécessaire afin d'atteindre une précision de l'ordre de 10^{-2}- 10^{-3} Ry sur l'énergie totale du système

Bibliographie

1. R.O. Jones, O. Gunnarsson, Rev. Mod. Phys., 61 (1989) 689.
2. P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev., 136 (1964) B864.
3. W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev., 140 (1965) A1133.
4. U. von Barth, L. Hedin, J. Phys. C : Solid State Phys., 5 (1972) 1629.
5. O. Gunnarsson, B.I. Lundqvist, S. Lundqvist, Solide State Comm., 11 (1972) 149.
6. O.K. Andersen, Phys. Rev., B12 (1975) 3060.
7. J. Korringa, Physica, 13 (1947) 392.
8. W. Kohn, N. Rostoker, Phys. Rev., 94 (1954) 1111.
9. J.L. Beeby, Proc. Roy. Soc., A302 (1967) 113.
10. S. Kaprzyk, Scientific Bulletins of Academy of Mining and Metallurgy, N. 1048, Krakow, 1985.
11. S. Kaprzyk, Acta Phys. Pol., A91 (1997) 135.
12. A. Bansil, S. Kaprzyk, P.E. Mijnardens, J. Tobola, Phys. Rev., B60 (1999) 13396.
13. S. Kaprzyk, P.E. Mijnardens, J. Phys. C : Solid State Phys., 19 (1986) 1283.
14. P. Blaha, K. Schwarz, Int. J. Quantum. Chem., XXIII (1983) 1535.

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique
54600 VILLERS-LES-NANCY

Annexe C : Calculs de structure électronique et champs hyperfins dans les systèmes métalliques de métaux de transition.

Introduction

Cette synthèse bibliographique est en grande partie inspirée de l'article de revue de Akaï et al. [1].

Le terme d'interaction magnétique hyperfine traduit l'interaction entre le moment magnétique nucléaire μ_N et le champ magnétique (champ hyperfin) H_{hf} créé au noyau par les électrons. Le champ hyperfin se décompose en trois contributions : le champ orbital (H_L) dû au courant créé par le mouvement des électrons, le champ dipolaire (H_{dip}) produit par les spins extérieurs au noyau et le champ de contact de Fermi (H_c) provenant de la densité de spin non nulle des électrons au noyau.

Dans les systèmes métalliques de métaux de transition, la contribution majeure au champ hyperfin est la contribution de contact, qui dans une approche non relativiste est donnée par la formule de Fermi :

$$H_c = \frac{8}{3}\pi\mu_B \left[\rho\uparrow(0) - \rho\downarrow(0)\right]$$

où $\rho\uparrow(0)$ et $\rho\downarrow(0)$ représentent les densités de charge résolues en spin extrapolées au noyau ($r = 0$) supposé ponctuel. Dans une approche non relativiste, seuls les électrons de symétrie s sont présents au noyau.

La méthode de calcul que nous utilisons (non-relativiste dans l'approximation des potentiels sphériques de type "muffin-tin") ne permet pas de calculer H_L ou H_{dip}. En conséquence, dans cette annexe nous nous focaliserons principalement sur la systématique du terme de contact.

Éléments non magnétiques

On peut mesurer des champs hyperfins non nuls (communément appelés champs transférés) au noyau d'éléments non magnétiques (éléments *sp*) lorsque ces derniers sont situés à proximité d'éléments magnétiques. Les travaux de Terakura [2], Katayama-Yoshida et al. [3] et Kanamori et al. [4, 5] ont permis à la fois d'expliquer la variation systématique, le long d'une période, des champs hyperfins des impuretés *sp* dissoutes dans les métaux ferromagnétiques (Fe, Co, Ni) et de clarifier

Figure C.1 : Variation systématique du champ hyperfin des impuretés dissoutes dans le fer (D'après [6]).

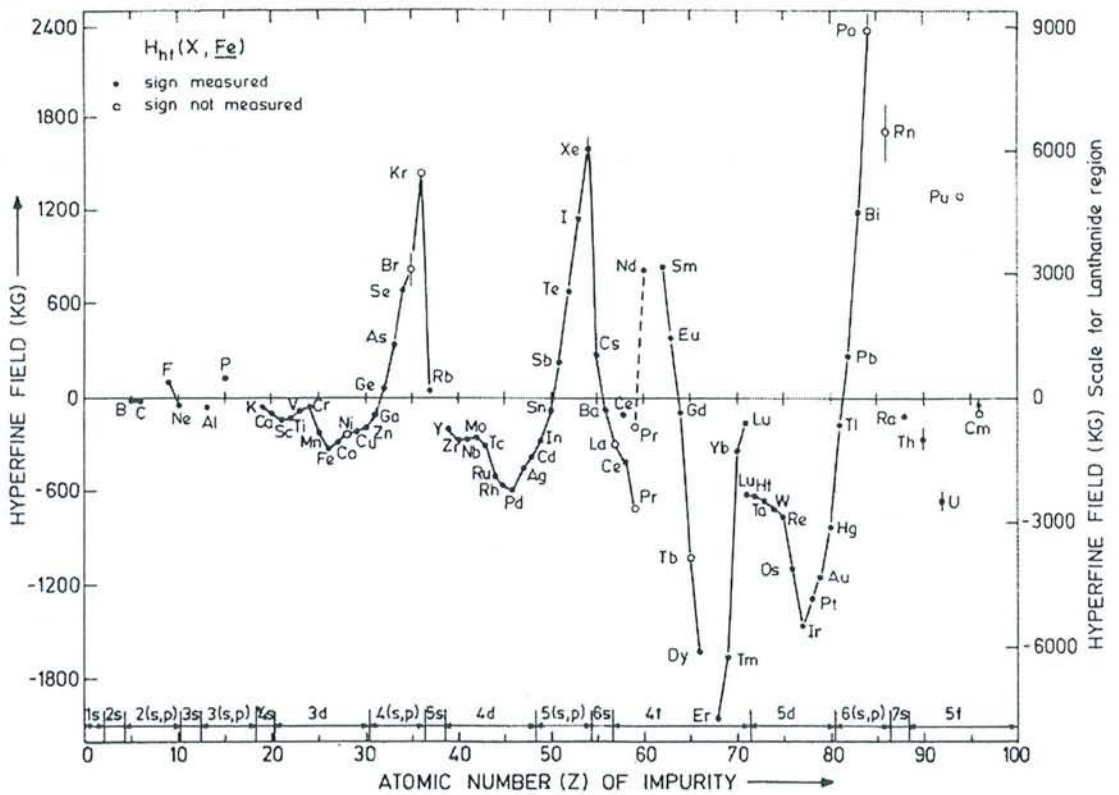


Figure C.2 : Mécanisme schématique justifiant la polarisation négative des états s de l'impurété sp.

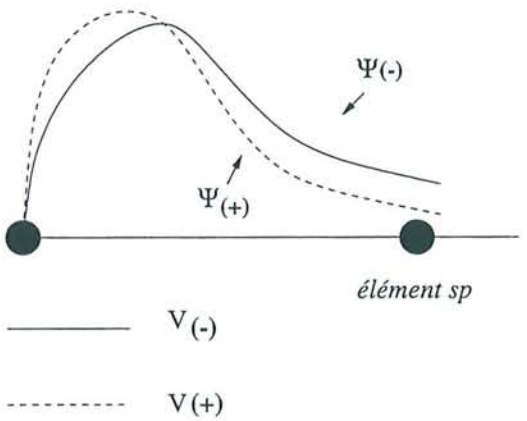
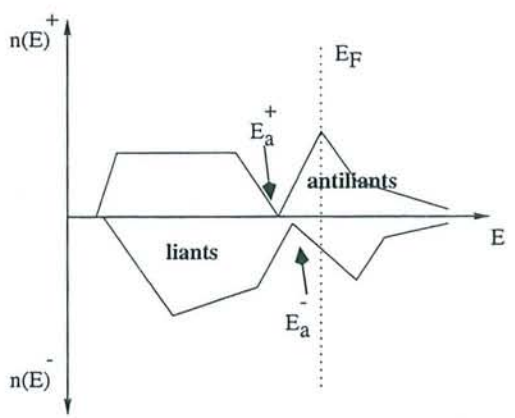


Figure C.3 : Représentation schématique de la densité d'états s de l'impureté sp.



les mécanismes physiques sous-jacents que nous résumons ci-dessous de manière simplifiée.

Dans une période, le champ hyperfin sur l'impureté *sp* est négatif pour des impuretés de valence (Z) peu élevée (figure C.1). Il change de signe pour Z= 4 ou 5, atteint son maximum pour Z= 7 ou 8 et décroît vers des valeurs négatives au début de la période suivante [6].

D'après ces auteurs, c'est l'hybridation entre les états s de l'impureté et les états d de l'hôte qui est essentielle. La contribution des états de coeur est négligeable. L'hybridation sd se décrit comme suit : les états de symétrie s sur le site de l'impureté *sp* peuvent avoir une contribution appréciable provenant de la "queue" des fonctions d'onde des états de symétrie d sur le site du métal magnétique.

L'hybridation entre les états d du métal magnétique et les états s de l'impureté *sp* induit, au niveau de la densité d'états s au noyau ($n(E,\ 0)$) de l'impureté, une région liante à basse énergie, qui montre une occupation préférentielle pour les spins minoritaires (-), séparée à une énergie E_a d'une région antiliante. E_a est appelé énergie d'anti-résonance car c'est l'énergie pour laquelle la fonction d'onde de symétrie d s'annule au noyau de l'impureté [3-5]. Elle correspond donc à un minimum de la densité d'états s au noyau de l'impureté.

La position de E_a, située sous le niveau de Fermi, est indépendante de l'impureté et est déterminée par la structure électronique de l'hôte.

La contribution négative des états liants peut être expliquée au moyen d'un mécanisme de type Daniel et Friedel [7] (figure C.2). En raison de la stabilisation par l'échange, les états d majoritaires (+) ou "up"de l'hôte magnétique sont plus localisés que les états minoritaires (−) et, par conséquent, ils s'hybrident de manière moins importante avec les états s de l'impureté *sp* que les états "down" (−) [1, 5]. Pour les états antiliants, la situation est inversée.

La contribution négative provient principalement de l'hybridation avec les états d de plus basse énergie [3].

Pour les impuretés de valence Z peu élevée ($Z \leq 4$), c'est la contribution négative correspondant à $E < E_a$ qui domine.

Pour des impuretés de valence plus élevée (de potentiel plus profond) c'est la contribution positive des états antiliants ($E > E_a$) qui prévaut. L'accroissement de valence Z (i.e. de la profondeur du puits de potentiel) déplace les états antiliants en direction de E_a et atténue l'effet Daniel et Friedel pour les états liants.

L'évolution du signe de H_c pour des valences Z plus élevées peut être expliquée simplement. En raison de l'éclatement d'échange, $E_a^+ < E_a^-$ et au-dessus de E_a ($\cong \frac{E_a^+ + E_a^-}{2}$) ce sont les états majoritaires (+) qui, dans un premier temps, seront majoritairement occupés (juste au-dessus de E_a, $n^+(E)$ croît plus vite que $n^-(E)$ (fig. C.3)) et le champ hyperfin atteint son maximum lorsque Z augmente [1, 5].

Par la suite, le remplissage des états minoritaires (−) situés au-dessus de E_a avec l'augmentation de Z (i.e. lorsque le potentiel de l'impureté devient suffisamment profond) se traduit par une diminution de H_c, puis on atteint le début de la période suivante.

C'est donc la compétition entre la contribution négative des états liants ($E < E_a$) et la contribution positive des états antiliants ($E > E_a$) qui détermine le signe de H_c.

En résumé, le signe et l'amplitude du champ transféré, au moins en ce qui concerne la contribu-

tion de Fermi, dépendent à la fois de la position relative des niveaux d polarisés du métal magnétique et du niveau s de l'élément sp [3, 5]. Les distances interatomiques sont évidemment primordiales puisqu'elles influent directement sur la force de l'hybridation sd : plus les distances sont courtes plus l'hybridation est importante plus la contribution négative des états liants est renforcée [4].

Pour les éléments sp, les calculs LDA sont généralement en bon accord avec l'expérience [1, 3-5, 8]. Il faut également noter que la densité d'états s au site de l'impureté ($n(E)$) présente les mêmes caractéristiques que la densité d'états s au noyau de l'impureté ($n(E,\ 0)$) [8]. Ainsi, le champ hyperfin est proportionnel au moment magnétique s local [1], et il est possible de raisonner directement à partir de la densité d'états s sur le site de l'impureté ($n(E)$) [8, 9]. Cette similitude entre $n(E)$ et $n(E,\ 0)$ peut être justifiée de manière théorique [1].

Éléments magnétiques

Pour les éléments porteurs d'un moment magnétique local dû à la polarisation des états d, la situation est différente. Pour ces éléments, il convient de distinguer la contribution provenant des électrons de valence de celle issue des électrons de coeur [1] ($H_c = H_{coeur} + H_{valence}$).

Les orbitales s du coeur sont polarisées, dans l'espace, par les états d par l'intermédiaire de l'interaction d'échange. En raison du caractère attractif de cette interaction, la contribution globale issue de la polarisation des états de coeur est généralement négative (opposée à celle du moment local) car les électrons s de coeur de spin majoritaire sont déplacés en direction des états d, ce qui induit une polarisation négative au niveau du noyau (les couches s de coeur plus externes que les états d apportent une contribution positive au champ de coeur, alors que celle des couches s plus internes est négative et plus importante [10-11]). La polarisation des états de coeur est ainsi directement proportionelle au moment local ($H_{coeur} \propto -\mu_{loc}$). Pour les calculs LDA, le coefficient de proportionnalité est de $\approx -10T/\mu_B$ dans le cas des éléments $3d$ [1].

Cependant, cet effet est quantitativement mal évalué par les calculs LDA (la contribution des états de coeur est sous-estimée d'environ 30%) et ce quel que soit la sophistication des méthodes de calcul (relativistes et /ou en l'absence d'approximation sur la forme du potentiel ("full potentiel")) [1, 12-15].

En ce qui concerne la contribution de valence, la situation est plus complexe [1, 11]. Outre la composante transférée H_{trans}, analogue à celle décrite précédemment pour les éléments sp, il faut considérer une composante locale H_{loc} à la contribution de valence $H_{valence}$ ($H_{valence} = H_{loc} + H_{trans}$). Cette composante locale, de même signe que le moment local, s'explique non pas par une polarisation spatiale, comme dans le cas de la polarisation de coeur, mais par un effet de population des états s de valence : plus d'états s de spins majoritaires, moins d'états s de spins minoritaires [1].

La contribution de valence au champ hyperfin est, en bonne approximation, proportionelle au moment s local et dépend fortement, par le truchement de la composante transférée, de la structure magnétique du matériau considéré.

En résumé, le champ hyperfin de contact d'un métal de transition magnétique est la somme d'une contribution de coeur, négative et directement proportionelle au moment local ($H_{coeur} \propto -\mu_{loc}$), et

d'une contribution de valence qui peut être soit positive soit négative mais qui n'est proportionelle qu'au moment s ($H_{valence} \propto \mu_s$).

Par conséquent, la déduction à l'aide d'un coefficient de proportionnalité empirique de la valeur du moment magnétique à partir de la valeur expérimentale du champ hyperfin, bien que conduisant souvent à des estimations correctes, peut dans certains cas s'avérer hasardeuse.

Contributions orbitale et dipolaire

L'estimation de la contribution orbitale nécessite des calculs relativistes. Ce type de calculs entraîne une correction à la contribution de contact par rapport aux résultats issus de calculs non relativistes. Cette correction est faible dans le cas des périodes $3d$ et $4d$, plus importante pour la période $5d$ [1, 13, 16].

Pour les métaux $3d$ ferromagnétiques (Fe, Co, Ni) [12-15], la contribution orbitale est positive, comme cela était supposé depuis longtemps [17]. Bien que nettement plus faible que le terme de contact, elle ne peut cependant pas être considérée comme négligeable. En effet, elle est de l'ordre de $\approx +2\,T$, $+4,5\,T$ et $+3,7\,T$ pour respectivement Fe (cc), Co (cfc) et Ni (cfc) [12, 13, 15]. Elle est principalement due aux électrons d et est proportionelle au moment magnétique orbital [13]. Coehoorn [14] a utilisé les résultats de Ebert et al. [12] pour calculer un coefficient de proportionnalité entre le moment orbital et le champ hyperfin d'origine orbitale, il est de $42\,T/\mu_B$ pour Fe (cc), $69\,T/\mu_B$ pour Co (cfc) et $80\,T/\mu_B$ pour Ni (cfc).

A notre connaissance, les travaux relatifs au calcul de la contribution dipolaire sont plus rares. Cette contribution peut être décomposée en deux parties l'une provenant des propres électrons de l'atome, l'autre due aux électrons extérieurs à l'atome. Il semble que la contribution dipolaire est en général inférieure d'un ordre de grandeur à la contribution orbitale [14, 15].

Bibliographie

1. H. Akai, M. Akai, S. Blügel, B. Drittler, H. Ebert, K. Terakura, R. Zeller, P.H. Dederichs, Prog. Theor. Phys. Supplement, 101 (1990) 11.
2. K. Terakura, J. Phys. F. : Metal Phys., 9 (1979) 2469.
3. H. Katayama-Yoshida, K. Terakura, J. Kanamori, J. Phys. Soc. Jpn., 48 (1980) 1504.
4. J. Kanamori, H. Katayama-Yoshida, K. Terakura, Hyp. Int., 8 (1981) 573.
5. J. Kanamori, H. Katayama-Yoshida, K. Terakura, Hyp. Int., 9 (1981) 363.
6. G.N. Rao, Hyp. Int., 24-26 (1985) 1119.
7. E. Daniel et J. Friedel, J. Phys. Chem. Solids, 24 (1963) 1601.
8. M. Akai, H. Akai, J. Kanamori, J. Phys. Soc. Jpn., 54 (1985) 4246.
9. Ph. Mavropoulos, N. Stefanou, B. Nonas, R. Zeller, P.H. Dederichs, Phys. Rev. Lett., 81 (1998) 1505.
10. R.E. Watson, A.J. Freeman, Phys. Rev., 123 (1961) 2027.
11. P.H. Dederichs, R. Zeller, H. Akai, S. Blügel, A. Oswald, Phil. Mag. B, 51 (1985) 137.
12. H. Ebert, P. Strange and B.L. Gyorffy, J. Phys. F : Metal Phys., 18 (1988) L135.
13. H. Ebert, H. Akai, Hyp. Int., 78 (1993) 361.
14. R. Coehoorn, J. Magn. Magn. Mater., 159 (1996) 55.
15. T. Huhne, C. Zecha, H. Ebert, P.H. Dederichs, R. Zeller, Phys. Rev., B58 (1998) 10236.
16. H. Ebert, R. Zeller, B. Drittler and P.H. Dederichs, J. Apll. Phys., 67 (1990) 4576.
17. C.E. Johnson, M.S. Ridout, M.S. Cranshaw, Proc. Phys. Soc., 81 (1963) 1079.

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique
54600 VILLERS-LES-NANCY

Université HENRI POINCARÉ
NANCY 1

Monsieur **MAZET Thomas**

DOCTORAT de l'UNIVERSITE HENRI POINCARE, NANCY-I

en PHYSIQUE & CHIMIE DE LA MATIERE & DES MATERIAUX

VU, APPROUVÉ ET PERMIS D'IMPRIMER

Nancy, le 13 NOV. 2000 n° 436

Le Président de l'Université

UNIVERSITÉ HENRI POINCARÉ, NANCY I
LE PRÉSIDENT

CL. BURLET

Université Henri Poincaré, Nancy-I
24-30 rue Lionnois - B.P. 3069 - 54013 NANCY CEDEX
Tél. : 03 83 85 48 00 - Fax : 03 83 85 48 48

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique
54600 VILLERS-LES-NANCY

Summary

This work comprises a study of the electronic properties of ternary germanides and stannides RT_6X_6 (R= a metal from groups 2 to 5 or from the lanthanides ; T= Mn or Fe) which are isotypes of $HfFe_6Ge_6$ (or its variants).

The strong influence of the valence of the R element on the structural and magnetic properties of these phases is demonstrated throughout this thesis through a combined use of numerous experimental techniques (X-ray and neutron diffraction, magnetic measurements, ^{119}Sn and ^{57}Fe Mössbauer spectrometry) and of electronic structure calculations based on the KKR method. This study treats both newly synthesised materials (where R id either ytterbium or a non-trivalent metal) and already known compounds for which we determine more precisely or reveal their magnetic characteristics. Some analogies are found between their behaviour and that observed in the related binary RCo_5 and FeX (X= Ge or Sn) compounds.

The results show that for the T-sublattice the magnetic ordering temperature rises with the valence of R. This evolution is accompanied by a modification of the nature of the magnetic order in the RMn_6Sn_6 series. Thus, while up to the present, all members of the RT_6X_6 family involving a non-magnetic R element were antiferromagnetic, the new RMn_6Sn_6 compounds involving divalent R atoms (R= Mg, Ca and Yb) are ferromagnetic.

It has thus been clearly shown that the metallo-covalent R-T bond plays a determining role in both the crystallo-chemical (interatomic distances, under stoichiometry of the R element in the RFe_6Sn_6 series) and magnetic (magnetic moment of iron) properties of these materials.

Furthermore, within the iron-based compounds, the existence of more or less significant deviations in the uniaxial antiferromagnetic arrangement (+ - + -) is brought out through the ^{57}Fe Mössbauer study.

Finally, the sign and extremely high amplitude (up to 33 T) of the hyperfine fields measured experimentally at the tin atom nuclei are discussed in the light of the KKR calculations. The electronic structure modifications induced by varying the chemical nature of R are also determining factors vis-à-vis this hyperfine parameter.

KEY WORDS : $HfFe_6Ge_6$-type structure, neutron diffraction, Mössbauer spectrometry, magnetic structures, hyperfine fields, electronic structure calculations (KKR method), chemical bonding.

Résumé

Ce travail porte sur l'étude des propriétés électroniques de germaniures et stannures ternaires RT_6X_6 (R= métaux des groupes 2 à 5 et lanthanoïdes ; T= Mn ou Fe) isotypes de $HfFe_6Ge_6$ (ou ses variantes).

La forte influence de la valence de l'élément R sur les propriétés structurales et magnétiques de ces phases est démontrée tout au long de ce mémoire grâce à l'emploi combiné de nombreuses techniques expérimentales (diffraction des rayons X, diffraction des neutrons, mesures magnétiques macroscopiques et spectrométrie Mössbauer ^{119}Sn et ^{57}Fe) et à l'apport des résultats des calculs de structure électronique fournis par la méthode KKR. L'étude porte sur des matériaux nouvellement synthétisés (métaux R non trivalents et ytterbium) et sur des composés déjà connus dont nous précisons ou révélons les caractéristiques magnétiques. Des analogies de comportement avec les binaires apparentés RCo_5 et FeX (X= Ge ou Sn) sont dégagées.

Les résultats mettent en évidence l'augmentation des températures de mise en ordre magnétique du sous-réseau T avec la valence croissante de R. Cette évolution des températures d'ordre s'accompagne d'une modification de la nature de l'ordre magnétique dans la série RMn_6Sn_6. Ainsi, alors que jusqu'à présent tous les membres de la famille RT_6X_6 impliquant un élément R non magnétogène présentaient un comportement antiferromagnétique, les nouveaux composés RMn_6Sn_6 à base d'éléments R divalents (R= Mg, Ca et Yb) sont ferromagnétiques.

Le caractère déterminant de la liaison métallo-covalente R-T sur les propriétés cristallochimiques (distances interatomiques, sous-stoechiométrie en élément R dans la série RFe_6Sn_6) et magnétiques (moment magnétique du fer) de ces matériaux est mis en lumière.

Par ailleurs, au sein des composés base fer, l'existence de déviations, plus ou moins amples, à l'arrangement antiferromagnétique (+ - + -) uniaxial est soulignée, grâce en particulier à la spectrométrie Mössbauer ^{57}Fe.

Enfin, le signe et l'amplitude des champs hyperfins extrêmement élevés (jusqu'à 33 T) mesurée expérimentalement au noyau des atomes d'étain sont discutés à la lumière des résultats des calculs KKR. Les modifications de la structure électronique induites par la variation de la nature chimique de R sont également déterminantes vis à vis de ce paramètre hyperfin.

MOTS CLEFS : Structure type $HfFe_6Ge_6$, diffraction des neutrons, spectrométrie Mössbauer, structures magnétiques, champs hyperfins, calculs de structure électronique (méthode KKR), liaison chimique.