



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>

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DE NANCY I

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE NANCY I

Spécialité Chimie Minérale

par

Richard WELTER

Sujet

**PROPRIETES STRUCTURALES ET MAGNETIQUES DE SILICIURES ET
GERMANIURES TERNAIRES RTX et RT_2X_2 : $R = Ca, Ba, Sc, Y, La$ et lanthanoïdes;
 $T = Mn$ et métaux des groupes 8 à 10**

Soutenue le 18 février 1994 devant la commission d'examen

Membres du jury :

Président	M. B. MALAMAN
Rapporteur	M. J.X. BOUCHERLE
Rapporteur	M. B. CHEVALIER
Examineurs	M. D. MALTERRE M. G. GAVOILLE M. E. RESSOUCHE M. G. VENTURINI



A mes parents
A Patrick

A Marie-Thérèse
A Paul

A PJP

AVANT PROPOS

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de Chimie du Solide Minéral (URA 158) de la Faculté des Sciences de Nancy I, sous la direction de Monsieur le professeur B. MALAMAN.

Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance pour les conseils avisés et les encouragements qu'il m'a prodigués.

Je suis très sensible à l'honneur que m'ont fait Messieurs Bernard CHEVALIER, Directeur de Recherche au Laboratoire de Chimie du Solide de l'Université de Bordeaux I (UPR 8661) et Jean-Xavier BOUCHERLE, Directeur de Recherche au Centre d'Etude Nucléaire du C.E.A de Grenoble (DRFMC/SPSMS/MDN) en acceptant de rapporter ce mémoire de thèse.

Je suis également heureux de remercier Messieurs Daniel MALTERRE, Professeur au Laboratoire de Physique du Solide de l'Université de Nancy I et Gérard GAVOILLE, Maître de Conférence au Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie de l'Université de Nancy I pour leur présence dans ce jury de thèse et l'intérêt qu'ils portent à ce travail.

Les expériences de diffraction neutronique ont été réalisées au Centre d'Etudes Nucléaires du C.E.A de Grenoble. Je tiens à remercier les responsables du Département de Recherche sur la Matière Condensée et, tout particulièrement, Monsieur J. SCHWEITZER (SPSMS/MDN) pour les larges possibilités d'accès qu'il nous a autorisées pendant ces deux années.

Monsieur E. RESSOUCHE, Ingénieur C.E.A au Laboratoire "Magnétisme et Diffraction Neutronique" (DRFMC/SPSMS/MDN), responsable de l'appareillage DN5 de Siloe, nous a apporté sans retenue une aide précieuse et nous pensons avoir envers lui une bien grande dette. Qu'il trouve ici l'expression de notre reconnaissance. On ne peut qu'apprécier son enthousiasme, ses qualités scientifiques et son humour; sa présence dans notre jury nous est très agréable.

J'ai beaucoup apprécié la collaboration efficace de Monsieur Gérard VENTURINI, Chargé de Recherche au C.N.R.S.; je suis heureux de l'en remercier vivement.

Je remercie Messieurs R. GERARDIN, Maître de Conférence au Laboratoire de Chimie du Solide Minéral (URA 158) et G. LE CAER, Directeur de Recherche au Laboratoire de Sciences et Génie des Matériaux Métalliques (URA 159), pour leur aide précieuse lors de l'enregistrement et du dépouillement des spectres Mössbauer, ainsi que Monsieur Joël HUBSCH, responsable technique au Service Commun de Magnétométrie de l'Université de Nancy I, pour ces conseils lors des mesures de susceptibilité magnétique. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma reconnaissance.

Monsieur J.P. SANCHEZ, responsable du Laboratoire d'Interactions Hyperfines (DRFMC/SPSMS/LIH) du C.E.A de Grenoble, s'est intéressé à ces recherches; je le remercie vivement pour son accueil chaleureux lors de nos séjours grenoblois et pour les fructueuses discussions que nous avons eues et que nous aurons sans doute encore.

Enfin, j'associe dans une même pensée tous les membres du Laboratoire de Chimie du Solide Minéral qui m'ont apporté leur soutien; je pense en particulier à Monsieur le Professeur Omer EVRARD qui m'a aidé financièrement au début de ce travail.

Quelques pensées qui m'ont été adressées comme à "un jeune ami chercheur"
par Patrick J. Petri.

*" Pour trouver la vérité, il faut être capable de poser de
bonnes questions,
mais la plupart des hommes se satisfont des réponses sans
jamais avoir posé de questions."*

*" La nature conduit l'être humain comme l'animal à un
certain degré d'évolution.
L'homme ne devient véritablement humain que s'il s'élève
au-delà des limites où la nature l'a placé."*

*" Pour l'être humain la liberté n'est pas innée,
elle est le but du travail sur lui-même."*

*" Notre responsabilité n'est jamais limitée à nous-même;
Chacun de nos actes est un acte pour toute l'évolution."*

*" Percevoir le monde à travers les lunettes d'une
théorie,
si belle et si élevée soit-elle,
empêche de le voir tel qu'il est."*

*" Tous les chemins peuvent mener à la vérité,
mais aucun chemin n'est la vérité."*

*" Même la vérité devient mensonge si tu ne la
comprends pas et si tu ne l'appliques pas à ta vie."*

*" La pire erreur est d'avoir une idée de la vérité,
car elle empêche de trouver la vérité."*

*" Votre vie aura valu la peine d'être vécue,
si à votre mort, vous avez au moins créé une chose valant la
peine d'être transmise."*

*" J'aime l'homme et l'humanité non pas quand je vois ce
qu'ils sont, mais quand je perçois ce qu'ils sont capables
de devenir."*

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
Présentation du sujet	
 CHAPITRE I	 6
Méthodes expérimentales et traitement des données	
I- <u>SYNTHESE</u>	6
II- <u>METHODES D'ETUDES</u>	6
II-1- <u>Diffraction des rayons X</u> .	7
II-2- <u>Mesures magnétiques.</u>	7
<i>II-2-1- Balance magnétique.</i>	<i>7</i>
<i>II-2-2- Magnétomètre de FONER.</i>	<i>7</i>
<i>II-2-3- Magnéto-susceptomètre MANICS</i>	<i>7</i>
<i>II-2-4- Traitements des données</i>	<i>8</i>
II-3- <u>Diffraction des neutrons par une poudre.</u>	8
<i>II-3-1- Traitements des données</i>	<i>9</i>
II-4- <u>Spectrométrie Mössbauer du ⁵⁷Fe.</u>	10
<i>II-4-1- Généralités</i>	<i>11</i>
<i>II-4-2- Interaction électrostatique.</i>	<i>11</i>
<i>II-4-2-1- <u>Déplacement isomérique.</u></i>	<i>11</i>
<i>II-4-2-2- <u>Effet quadrupolaire.</u></i>	<i>12</i>
<i>II-4-3- Champs magnétiques hyperfins.</i>	<i>12</i>
<i>II-4-3- Calcul des spectres Mössbauer.</i>	<i>13</i>
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	15

CHAPITRE II	16
Synthèse et Cristallochimie	
I- <u>DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES</u>	16
II- <u>SYNTHESE.</u>	18
II-1- <u>Remarques générales</u>	18
II-2- <u>Synthèses effectuées</u>	19
III- <u>CRISTALLOCHIMIE DES COMPOSES EQUIATOMIQUES RTX.</u>	21
III-1- <u>Introduction</u>	21
III-2- <u>Descriptions structurales</u>	23
III-2-1- <i>Cas du type Fe₂P</i>	24
III-2-2- <i>Cas du type CeFeSi</i>	25
III-2-3- <i>Cas du type TiNiSi</i>	27
III-2-4- <i>Cas des types LaPtSi et LaIrSi</i>	29
III-3- <u>Diagramme de stabilité</u>	30
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	32
 CHAPITRE III	34
Etude magnétique des phases RTX	
(R = La et Ln; T = Fe, Co, Ru, Os; X = Si, Ge)	
I- <u>ETUDE MAGNETIQUE DES COMPOSES RFeSi (R=La-Sm, Gd-Ho, Yb).</u>	35
I-1- <u>Mesures magnétiques.</u>	35
I-1-1- <i>Domaine paramagnétique (Balance de Faraday).</i>	35
I-1-2- <i>Détermination des transitions magnétiques (Magnétomètre de Foner)</i>	35
I-2- <u>Diffraction des neutrons. ($\lambda = 2.5203 \text{ \AA}$)</u>	36
I-2-1- <i>Domaine paramagnétique.</i>	36
I-2-1-1- <u>Résultats des affinements.</u>	36
I-2-2- <i>Structures magnétiques de NdFeSi, TbFeSi et DyFeSi</i>	37
I-2-3- <i>Bilan.</i>	38

I-3- Résultats de l'étude par spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe.	39
<i>I-3-1- Effet de texture.</i>	39
<i>I-3-2- Résultats à 300 K.</i>	41
<i>I-3-3- Résultats à 4.2 K.</i>	42
I-3-3-1- <u>LaFeSi</u> , <u>CeFeSi</u> et <u>PrFeSi</u> .	42
I-3-3-2- <u>NdFeSi</u> , <u>GdFeSi</u> et <u>TbFeSi</u> .	43
I-3-3-3- <u>SmFeSi</u> et <u>DyFeSi</u> .	44
<i>I-3-4- Conclusion.</i>	45
II- <u>ETUDE MAGNETIQUE DES COMPOSES RCoSi.</u>	46
<u>II-1- Mesures magnétiques.</u>	46
<i>II-1-1- Domaine paramagnétique (Balance de Faraday).</i>	46
<i>II-1-2- Détermination des transitions magnétiques (Magnéto-susceptomètre Manics)</i>	46
<u>II-2- Diffraction des neutrons.</u> ($\lambda = 2.487 \text{ \AA}$)	47
<i>II-2-1- Domaine paramagnétique.</i>	47
<i>II-2-2- Domaines magnétiquement ordonnés.</i>	47
<i>II-2-3- Bilan.</i>	49
III- <u>ETUDES MAGNETIQUES DES COMPOSES RCoGe.</u>	49
<u>III-1- Mesures magnétiques.</u>	49
<i>III-1-1- Domaine paramagnétique (Balance de Faraday).</i>	49
<i>III-1-2- Détermination des transitions magnétiques (Magnéto-susceptomètre Manics)</i>	50
<u>III-2- Diffraction des neutrons.</u> ($\lambda = 2.494 \text{ \AA}$)	50
<i>III-2-1- Structure magnétique de NdCoGe.</i>	50
<i>III-2-2- Bilan.</i>	51
IV- <u>ETUDES MAGNETIQUES DES COMPOSES RRuSi, RRuGe et CeOsSi.</u>	51
<u>IV-1- Mesures magnétiques.</u>	52
<i>IV-1-1- Domaine paramagnétique (Balance de Faraday).</i>	52
<i>IV-1-2- Détermination des transitions magnétiques</i>	52
<u>IV-2- Diffraction des neutrons.</u> ($\lambda = 2.494 \text{ \AA}$)	53

<i>IV-2-1- Analyse des spectres neutroniques dans le domaine paramagnétique.</i>	53
<i>IV-2-2- Structure magnétique de PrRuSi, PrRuGe et NdRuSi.</i>	53
<i>IV-2-3- Bilan.</i>	54
V- <u>DISCUSSION</u>	55
<i>Analyse des interactions magnétiques</i>	55
V-1- <u>Magnétisme des composés du fer.</u>	56
<i>Résultats expérimentaux</i>	56
<i>Conclusion</i>	58
V-2- <u>Magnétisme des composés du cobalt.</u>	58
<i>Résultats expérimentaux</i>	58
<i>Conclusion</i>	60
V-3- <u>Magnétisme des composés du ruthénium.</u>	60
<i>Résultats expérimentaux</i>	60
<i>Conclusion</i>	62
V-4- <u>Bilan et perspectives</u>	62
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	65
 CHAPITRE IV	68
Etude magnétique des phases RMnX	
(R = Ca, Y, La et lanthanoïdes; X = Si, Ge)	
I- <u>INTRODUCTION.</u>	68
II- <u>ETUDES MAGNETIQUES DES COMPOSES RMnSi (R = La-Nd, Sm, Gd, Tb).</u>	69
II-1- <u>Mesures magnétiques.</u>	69
<i>II-1-1- Domaine paramagnétique.</i>	69
<i>II-1-2- Détermination des transitions magnétiques.</i>	70
II-2- <u>Diffraction des neutrons.</u> ($\lambda = 2.542 \text{ \AA}$)	71
<i>II-2-1- Structure magnétique de LaMnSi</i>	71
<i>II-2-2- Structure magnétique de CeMnSi</i>	72

<i>II-2-3- Structures magnétiques de PrMnSi.</i>	74
<u>II-2-3-1- $T_N \equiv 260 \geq T \geq T_1 \equiv 130$ K</u>	75
<u>II-2-3-2- $T_1 \equiv 130 \geq T \geq T_2 \equiv 80$ K</u>	75
<u>II-2-3-3- $T \leq T_2 \equiv 80$ K</u>	76
<i>II-2-4- Structure magnétique de NdMnSi.</i>	77
<i>II-2-5- Structure magnétique de TbMnSi.</i>	79
<i>II-2-6- Bilan</i>	79
III- <u>ETUDES MAGNETIQUES DES COMPOSES RMnGe et $La_{0.2}Y_{0.8}MnSi$.</u>	80
III-1- <u>Etude magnétique des composés RMnGe</u>	80
<i>III-1-1- Mesures magnétiques.</i>	80
III-1-1-1- <u>Domaine paramagnétique.</u>	80
III-1-1-2- <u>Détermination des transitions magnétiques.</u>	80
<i>III-1-2- Diffraction des neutrons.</i>	81
III-1-2-1- <u>Structure magnétique de LaMnGe</u>	81
III-1-2-2- <u>Structure magnétique de CeMnGe</u>	82
III-1-2-3- <u>Structures magnétiques de PrMnGe et NdMnGe.</u>	83
III-1-2-3-1- Structure magnétique de PrMnGe	83
$T > 160$ K	83
$80\text{ K} < T < 160\text{ K}$	84
$T < 80$ K	85
III-1-2-3-2- Structure magnétique de NdMnGe.	85
III-2 <u>Etude magnétique du composé La_2Y_8MnSi</u>	86
<i>III-2-1- Structure magnétique de La_2Y_8MnSi.</i>	86
III-3 <u>Bilan</u>	86
IV- <u>ETUDES MAGNETIQUES DES COMPOSES CaMnSi et CaMnGe.</u>	88
IV-1- <u>Diffraction des neutrons.</u>	88
<i>IV-1-1- CaMnSi</i>	88
<i>IV-1-2- CaMnGe</i>	88
IV-2- <u>Bilan</u>	88

V- <u>CONCLUSION</u>	89
<i>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</i>	92
 CHAPITRE V	93
Etude magnétique des composés RMn_2X_2 isotypes de ThCr_2Si_2 ($\text{R} = \text{Ca}, \text{Ba}$ et La; $\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}$)	
I- <u>INTRODUCTION</u>	93
II- <u>ETUDES MAGNETIQUES DES COMPOSES BaMn_2Ge_2 et CaMn_2Ge_2</u>	94
II-1- <u>Mesures magnétiques.</u>	94
II-2- <u>Diffraction des neutrons.</u>	94
II-3- <u>Bilan.</u>	95
III- <u>ETUDES MAGNETIQUES DES COMPOSES LaMn_2Ge_2 et LaMn_2Si_2</u>	96
III-1- <u>Mesures magnétiques.</u>	96
III-2- <u>Diffraction des neutrons.</u>	96
III-2-1- <i>Structures magnétiques de LaMn_2Ge_2</i>	96
III-2-2- <i>Structure magnétique de LaMn_2Si_2</i>	98
<i>$T = 315 \text{ K}$</i>	98
<i>$315 < T < 40 \text{ K}$</i>	98
<i>$T < 40 \text{ K}$</i>	98
III-3- <u>Bilan.</u>	99
IV- <u>CONCLUSION</u>	100
<i>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</i>	101
 CHAPITRE VI	102
Etude comparative des propriétés magnétiques des siliciures et germaniures de manganèse isotypes de CeFeSi, TbFeSi_2 et ThCr_2Si_2	
I- <u>PRESENTATION</u>	102
II- <u>MAGNETISME DES ISOTYPES DE CeFeSi, TbFeSi_2 et ThCr_2Si_2</u>	103

II-1- <u>Magnétisme des siliciures et germaniures de manganèse isotypes de CeFeSi.</u>	103
II-2- <u>Magnétisme des siliciures de manganèse isotypes de TbFeSi₂.</u>	104
II-3- <u>Magnétisme des siliciures et germaniures de manganèse isotypes de ThCr₂Si₂.</u>	104
III- <u>COMPORTEMENT MAGNETIQUE DU SOUS-RESEAU DE MANGANESE</u>	105
III-1- <u>Variation des moments du manganèse</u>	105
III-2- <u>Interactions magnétiques Mn-Mn</u>	106
<i>III-2-1- Interactions magnetiques Mn-Mn intraplanaires.</i>	106
<i>III-2-2- Interactions magnétiques Mn-Mn interplanaires.</i>	107
IV- <u>COMPORTEMENT MAGNETIQUE DU SOUS-RESEAU DE LANTHANOIDE. INTERACTIONS R-Mn</u>	108
IV-1- <u>Généralités</u>	108
<i>IV-1-1- Interactions magnétiques lanthanoïde-métal de transition</i>	109
IV-2- <u>Comportement magnétique des composés RMnX, RMnSi₂ ET RMn₂Si₂</u>	110
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	114
CONCLUSION	115
ANNEXE	
Tableaux de résultats des affinements effectués pour la détermination des structures magnétiques présentées dans ce mémoire	
<i>NdFeSi</i>	A1
<i>TbFeSi</i>	A2
<i>DyFeSi</i>	A3
<i>NdCoSi</i>	A4
<i>TbCoSi</i>	A5
<i>NdCoGe</i>	A6

<i>PrRuSi</i>	A7
<i>NdRuSi</i>	A8
<i>PrRuGe</i>	A9
<i>LaMnSi</i>	A10
<i>PrMnSi</i>	A11
<i>NdMnSi</i>	A12
<i>TbMnSi</i>	A13
<i>LaMnGe</i>	A14
<i>CeMnGe</i>	A15
<i>PrMnGe</i>	A16
<i>NdMnGe</i>	A17
<i>CaMnSi</i>	A18
<i>CaMnGe</i>	A19
<i>La₂Y₈MnSi</i>	A20
<i>BaMn₂Ge₂</i>	A21
<i>CaMn₂Ge₂</i>	A22
<i>LaMn₂Ge₂</i>	A23
<i>LaMn₂Si₂</i>	A24
 <i>Calcul du facteur de structure pour quelques réflexions magnétiques dans le cas de deux hypothèses d'arrangement antiferromagnétique du sous réseau de lanthanoïde de la structure CeFeSi</i>	 A25

INTRODUCTION

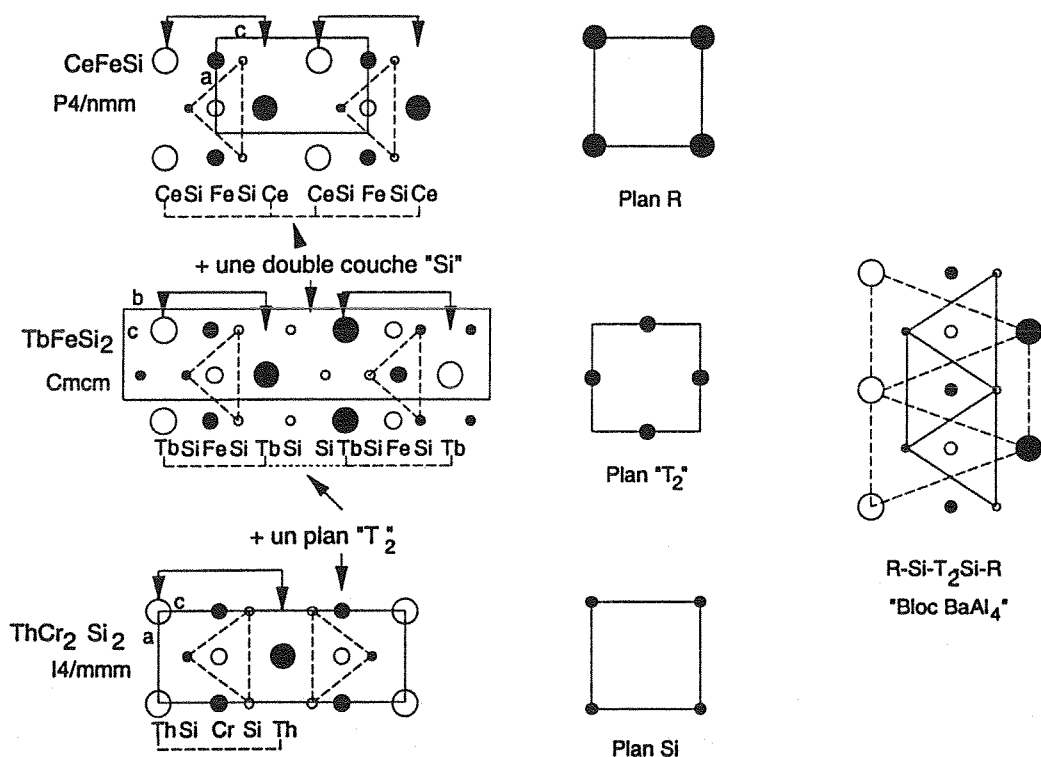
PRESENTATION DU SUJET

Depuis quelques années, l'étude des composés intermétalliques $R_xT_yX_z$ associant un élément semimétallique X (=B, C, N, Si, Ge, Sn, Pb..), à deux métaux R et T de tailles et d'électronégativités nettement différentes ($R = \text{alcalino-terreux, Sc, Y, La et lanthanoïdes; } T : \text{métaux des groupes 7 à 11}$) s'est fortement développée et a permis de découvrir ou de préciser de nouveaux phénomènes en supraconductivité et magnétisme : interaction entre ces deux propriétés, magnétisme itinérant, aimants permanents, valences intermédiaires, fermions lourds... Ce sont, pour la plupart, des composés atypiques dont le comportement à peu près métallique cache des interactions localisées, de type covalent, entre métaux et constituants X semimétalliques. Les nombreux travaux à caractère fondamental entrepris depuis ont pour but une meilleure compréhension de ces phénomènes qui pourrait déboucher dans un futur plus ou moins éloigné sur des théories physiques très complètes et permettant des interprétations rigoureuses.

L'étude des propriétés magnétiques des phases RTX ($R = \text{Sc, Y, Ca, Ba, La et lanthanoïdes, } T = \text{métaux des groupes 8 à 10, Mn; } X = \text{Si, Ge}$) isotypes de CeFeSi est un prolongement des travaux menés au laboratoire depuis quelques années sur les deux familles de composés RT_2X_2 et RTX_2 , respectivement isotypes de ThCr_2Si_2 et TbFeSi_2 .

PLANCHE 1

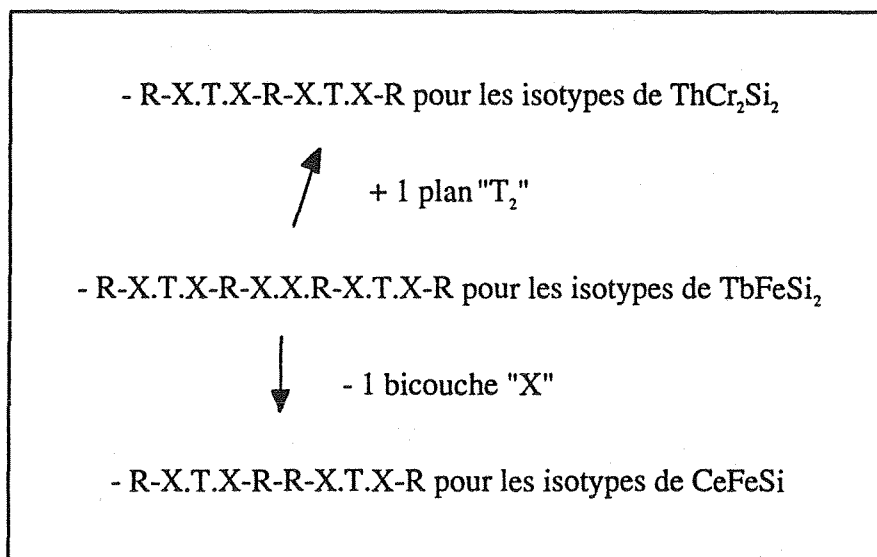
Relations structurales ThCr₂Si₂ - TbFeSi₂ - CeFeSi



* Symétrie du site de l'atome R		Quelques distances interatomiques		
Structure type	voisin	R - R (Å)	T - T (Å) entre plans	R - T (Å)
ThCr ₂ Si ₂ *(4/mmm)	premier	(4x) ~6 (Å)	~ 5.3 (Å)	(4x) ~ 3 (Å)
	second	~ 10 (Å)		~ 8 (Å)
TbFeSi ₂ *(mm)	premier	(4x) ~ 5.8 (Å) (2x) ~ 4.1 (Å)	~ 8.9 (Å)	(4x) ~ 3.2 (Å)
	second	~ 8.5 (Å)		~ 6.2 et 6.8 (Å)
CeFeSi *(4mm)	premier	(4x) ~ 3.7 (Å) (4x) ~ 5.4 (Å)	~ 7 (Å)	(4x) ~ 3 (Å)
	second	~ 7 (Å)		~ 5 (Å)

Aspect cristallographique [1,2]

Les caractéristiques cristallographiques comparées des types structuraux ThCr_2Si_2 , TbFeSi_2 et CeFeSi réunies sur la planche 1, mettent en évidence les analogies structurales étroites existant entre ces trois familles de composés. Chacune de ces structures peut être décrite comme une variante d'empilement pseudo-lamellaire de couches d'atomes R, T et X avec les séquences suivantes :



Les principales caractéristiques cristallographiques sont regroupées dans le tableau de la planche 1. Dans tous les cas, le métalloïde (Si ou Ge) forme un tétraèdre autour du métal de transition avec des distances T-X très courtes, de type covalent tandis que les atomes R et T forment des réseaux carrés avec des distances R-R et T-T voisines de 4 et 2,9 Å respectivement, de type métallique. Les distances T-T interplanaires sont plus grandes. Elles valent environ 5, 9 et 7 Å dans les composés "122", "112" et "111" respectivement (Cf. tableau de la planche 1). Ces trois structures sont donc des variantes d'empilement plus ou moins anisotropes de plans d'atomes métalliques.

D'un autre point de vue, ces structures peuvent se décrire à partir de trois blocs élémentaires (planche 2) :

- * le bloc AlB_2 , présent dans les composés binaires de type $\alpha\text{-ThSi}_2$, AlB_2 , et CrB souvent adoptés par les siliciures et germaniures de lanthanoïdes.

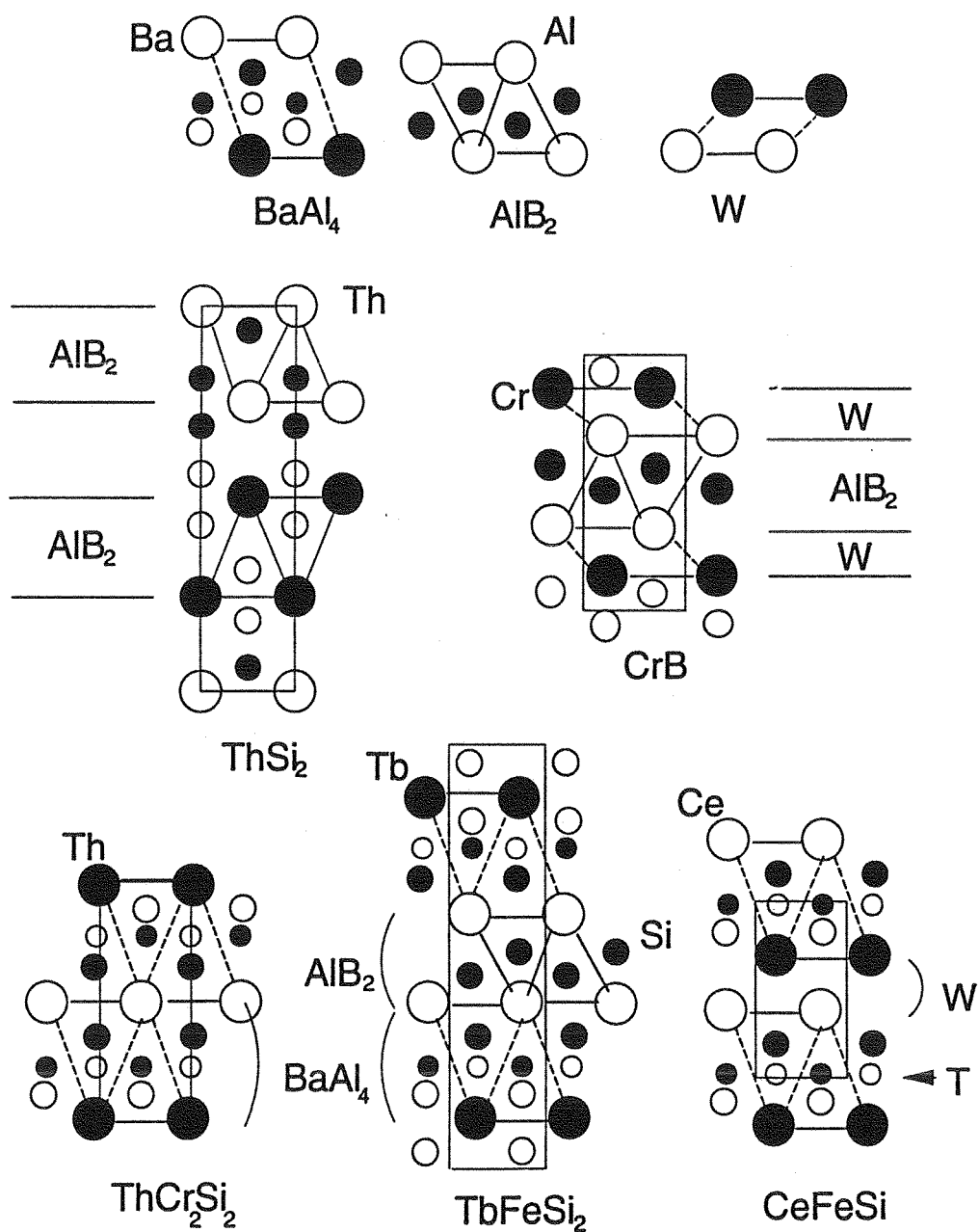
- * le bloc W, présent dans le binaire CrB (et ainsi appelé car il constitue la brique élémentaire de l'empilement du tungstène).

- * le bloc BaAl_4 , commun aux trois types structuraux et qui résulte de l'insertion de plans de métal T dans les blocs AlB_2 .

PLANCHE 2

Relations structurales ThCr_2Si_2 - TbFeSi_2 - CeFeSi

Description en blocs élémentaires



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



Dans un diagramme ternaire lanthane-fer-silicium par exemple, ces cinq types structuraux sont présents et les ternaires LaFe_2Si_2 , LaFeSi_2 et LaFeSi peuvent être considérés comme des composés d'insertion du métal de transition dans les réseaux hôtes des binaires LaSi_2 et LaSi de structures types $\alpha\text{-ThSi}_2$ et CrB .

Le bloc BaAl_4 [$\text{R-X-T}_2\text{-X-R}$] apparaît ainsi comme une entité commune aux phases "122", "112" et "111". Ces blocs sont connectés par une bicouche de silicium dans TbFeSi_2 et des contacts R-R dans CeFeSi . Comme il sera vu dans les chapitres suivants, cette description n'est pas seulement un modèle géométrique, toujours discutable; l'identité physique des blocs BaAl_4 se manifeste clairement dans les propriétés magnétiques des composés RT_2X_2 , RTX_2 et RTX .

Aspect magnétique [3,4]

Ces composés, associant deux atomes potentiellement magnétogènes, présentant un intérêt évident dans la compréhension des interactions magnétiques lanthanoïde - métal de transition, il était intéressant d'étudier leurs propriétés magnétiques en relation avec leur anisotropie plus ou moins prononcée.

Les propriétés magnétiques des composés RT_2X_2 ont été largement étudiées [3]. Celles des composés RTSi_2 ont fait l'objet d'investigation au laboratoire [4]. Plusieurs caractéristiques essentielles se dégagent des données bibliographiques :

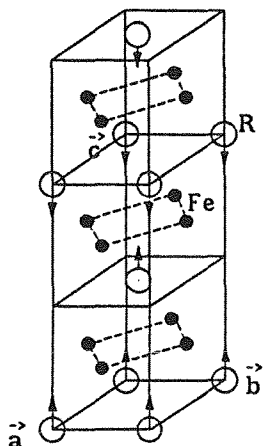
a- Seul le manganèse porte un moment magnétique. Les températures de mise en ordre du sous-réseau de manganèse sont élevées (supérieures à la température ambiante). L'arrangement magnétique se caractérise par une succession de plans de Mn ferromagnétiques couplés ferro- ou antiferromagnétiquement le long de la direction d'empilement. L'anisotropie est toujours axiale avec des moments de l'ordre de $1.5 \mu_B$ à $2 \mu_B$ à la température ambiante.

PLANCHE 3

Exemples de structures magnétiques rencontrées dans les composés

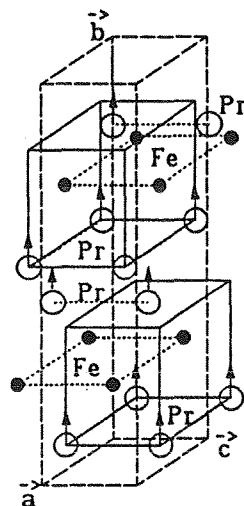
RFe_2Si_2 et RFeSi_2

(Le fer ne "porte" jamais de moment)

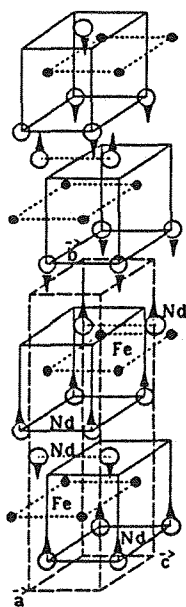


RFe_2Si_2
(antiferro.)

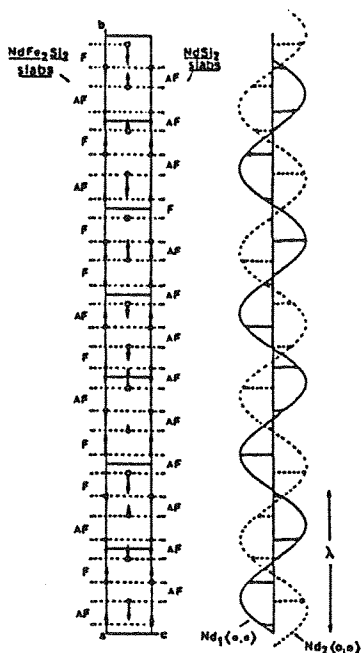
Pr : $T_N = 8 \text{ K}$, $\mu \sim 1,5 \mu_B$
Nd : $T_N = 16 \text{ K}$, $\mu \sim 3,1 \mu_B$



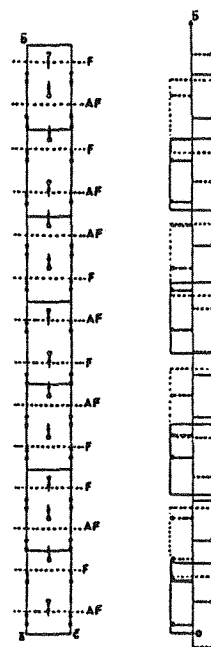
PrFeSi_2
(ferro.)
 $T_C = 26 \text{ K}$
($\mu_{\text{Pr}} \approx 2,6 \mu_B$)



NdFeSi_2
(antiferro.)
 $T_N = 6,5 \text{ K}$
($\mu_{\text{Nd}} \approx 2,5 \mu_B$)



Structure magnétique de
 NdFeSi_2 déduite de la
diffraction des neutrons.



Structure magnétique de
 NdFeSi_2 à $1,6 \text{ K}$ déduite de la
spectrométrie Mössbauer.

b- Le sous-réseau de lanthanoïde s'ordonne à plus basse température avec cependant quelques exceptions, telles que dans certains composés au cérium et au praséodyme. L'arrangement magnétique tridimensionnel est plus ou moins complexe avec des couplages R-R et R-Mn variant curieusement en fonction de R. Les directions d'anisotropie ainsi que les valeurs des moments varient avec les effets de champ cristallin. De plus, la compétition entre les différentes interactions R-R en fonction de la distance (interaction de type RKKY) entraîne l'apparition de structures incommensurables dans le cas des composés "122". Les planches 3 et 4 illustrent parfaitement la variété des phénomènes observés dans le cas des séries RFe_2Si_2 , RFeSi_2 d'une part et RMn_2Si_2 , RMnSi_2 d'autre part.

c- On remarque cependant que dans toutes les structures magnétiques étudiées, le bloc BaAl_4 conserve le même type d'arrangement magnétique à métal de transition T constant. Ces blocs semblent donc être le siège de comportements électroniques identiques.

Par ailleurs, les composés RMnSi_2 ($\text{R} = \text{La-Nd}$) isotypes de TbFeSi_2 présentent des champs coercitifs relativement élevés et une forte carrure du cycle d'hystérésis. Ces propriétés à application potentielle manquent aux représentants RMn_2Si_2 correspondants.

Remarque : *Une analyse plus détaillée de ces comportements magnétiques sera reprise au chapitre V du mémoire.*

Conclusion

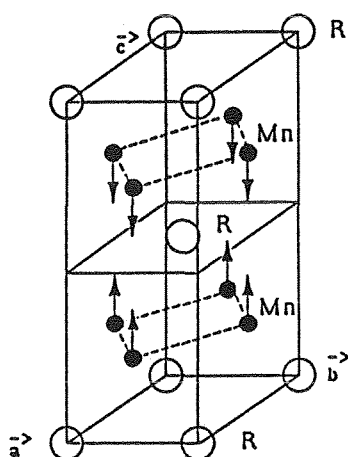
Le type structural CeFeSi peut être considéré, tant sur le plan de l'anisotropie que sur celui des interactions entre atomes magnétogènes, comme une situation intermédiaire entre les types structuraux ThCr_2Si_2 et TbFeSi_2 . L'étude des propriétés magnétiques des composés RTX devraient donc permettre de mieux comprendre les interactions magnétiques dans cette classe de matériaux à structures très anisotropes, en précisant en particulier le comportement magnétique du bloc BaAl_4 et l'anisotropie.

Le premier chapitre de ce mémoire est consacré aux méthodes expérimentales mises en oeuvre pour la synthèse et les caractérisations structurales et magnétiques des matériaux étudiés.

Les composés équiatomiques RTX ont été largement étudiés et une classification structurale a même été proposée par E. Hovestreydt [5]. Ils cristallisent dans plusieurs types structuraux tels LaIrSi , TiNiSi , CeFeSi ,... Pour ce dernier, beaucoup de phases étaient déjà connues (RFeSi , RCoSi , RMnSi , CaMnGe) mais l'étude de leurs propriétés magnétiques avaient été largement négligées. Il nous a donc paru nécessaire de réexaminer tous les

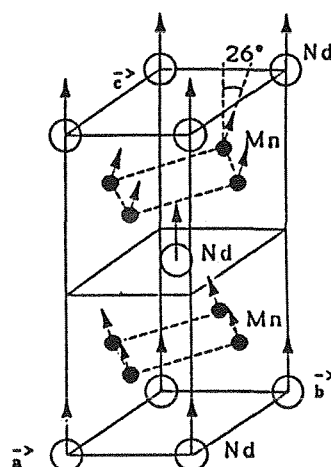
PLANCHE 4

Exemples de structures magnétiques rencontrées dans les composés RMn_2Si_2 et RMnSi_2



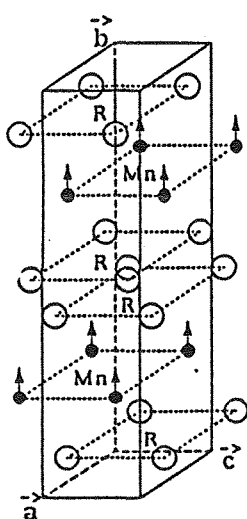
RMn_2Si_2 (H.T)
 (antiferro.)
 $T_N \sim 350 \text{ K}$

PrMn_2Si_2
 pas d'ordre sur
 le sous-réseau du Pr
 au dessus de 2 K

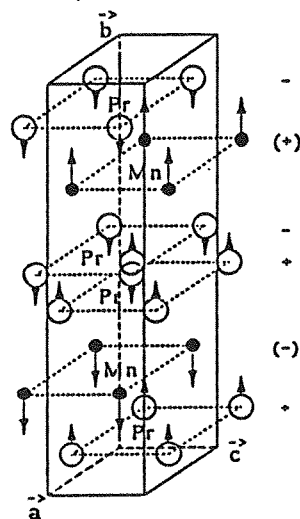


NdMn_2Si_2 (ferro., $T_C = 40 \text{ K}$)
 ($\mu_{\text{Nd}} \approx 3 \mu_B$)
 [couplage "Nd-Mn" ferro.]

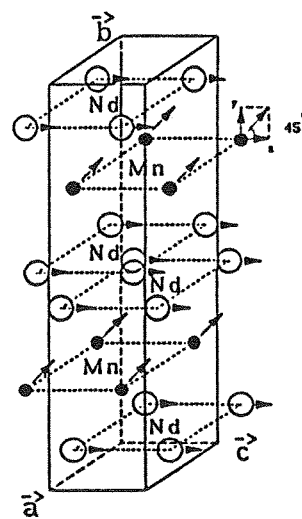
RMnSi_2
 ($\mu_{\text{Mn}} \approx 2.3 \mu_B$)



RMnSi_2 (H.T)
 (ferro.)
 $T_C \sim 440 \text{ K}$



PrMnSi_2
 (antiferro., $T_N = 35 \text{ K}$)
 ($\mu_{\text{Pr}} \approx 2 \mu_B$)
 [couplage "Pr-Mn" antiferro.]



NdMnSi_2
 (ferro., $T_C = 40 \text{ K}$)
 ($\mu_{\text{Nd}} \approx 1.8 \mu_B$)
 [couplage "Nd-Mn" ferro.]

systèmes RTX afin de confirmer les données concernant les phases déjà signalées et éventuellement d'en trouver d'autres. Ce travail indispensable de synthèse est exposé dans le second chapitre du mémoire qui définit également le facteur important à prendre en compte quant à l'existence du type CeFeSi.

Le chapitre trois est consacré aux propriétés magnétiques des composés RTX ($X = \text{Si, Ge}$; $T = \text{Fe, Co, Ru, Os}$) qui se caractérisent par l'absence de moment sur le métal de transition.

Le chapitre quatre concerne les composés à base de manganèse : RMnSi et RMnGe . Afin de préciser l'influence de la valence du métal R et des distances Mn-Mn sur la mise en ordre du sous-réseau de manganèse, nous y décrivons également les propriétés magnétiques des phases CaMnGe , CaMnSi ainsi que celles du composé $\text{La}_2\text{Y}_{1/3}\text{MnSi}$.

Enfin, pour compléter nos investigations, nous présentons dans le chapitre V notre contribution à l'étude des propriétés magnétiques de quelques composés RMn_2X_2 ($R = \text{Ca, Ba, La}$; $X = \text{Si, Ge}$) isotypes de ThCr_2Si_2 .

Une discussion générale sur l'évolution des interactions magnétiques dans les phases RTX, RTX_2 et RT_2X_2 en fonction de R, T, X et de l'anisotropie cristalline conclut ce mémoire.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. "Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases"
P. VILLARS and L.D. CALVERT
2. E. PARTHE et E. CHABOT
"Handbook on the Physics and Chemistry of Rare-Earth", Vol.6, North Holland, Amsterdam (1984), 199.
3. A. SZYTULA and J. LECIEJEWICZ
"Magnetic properties of ternary intermetallic compounds of the RT_2X_2 type"
"Handbook on the Physics and Chemistry of Rare-Earth", Vol.12, Chapter 83.
4. G. VENTURINI
Doctorat d'Etat (1989) Université de NANCY I, France.
5. E. HOVESTREYDT
Thèse de l'Université de GENEVE (1986), Suisse.

CHAPITRE I

METHODES EXPERIMENTALES ET TRAITEMENTS DES DONNEES

I- SYNTHESE.

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

Les mélanges de poudres sont pastillés puis scellés sous 300 Torr d'argon dans des ampoules de silice. Une première réaction ("flash") est réalisée à 1100°C. Les alliages sont ensuite fondus par chauffage inductif à haute fréquence sur sole de cuivre refroidie puis soumis à un recuit de recristallisation à 1000°C pendant trois jours suivi d'une trempe à l'eau.

La nature et la pureté des alliages ainsi obtenus sont ensuite vérifiées par diffraction des rayons X.

II- METHODES D'ETUDES

Les techniques suivantes ont été utilisées :

- * la diffraction des rayons X.
- * l'analyse thermomagnétique.
- * la diffraction des neutrons.
- * la spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe .

II-1- Diffraction des rayons X .

Cette technique est primordiale puisqu'elle permet de contrôler 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 (programme CELREF [2] et programme U-FIT [3]) à partir des distances réticulaires mesurées sur :

- les clichés de poudre pris en chambre de GUINIER (IV NONIUS, rayonnement $K\alpha$ du cuivre) avec un étalon de silicium, en ce qui concerne les composés au manganèse,
- un diffractogramme recueilli par un détecteur courbe de type INEL CPS 120 (montage DEBYE-SCHERRER en réflexion; rayonnement $K\alpha$ du cobalt) en ce qui concerne les composés au fer, cobalt, ruthénium et osmium. Avec cette technique, les spectres de diffraction expérimentaux sont ajustés à un ensemble de profils gaussiens à l'aide du programme DIFFRACTINEL (société INEL), avec calibration interne.

II-2- Mesures magnétiques.

II-2-1- Balance magnétique.

Il s'agit d'une balance à compensation de type UGINE-EYRAUD, couplée à un électroaimant BRUCKER. L'appareil permet de mesurer la variation de la force qui s'exerce sur l'échantillon, soumis à des champs variables en discontinu de 1 à 16 kG, entre 77 K et 700 K.

II-2-2- Magnétomètre de FONER.

Ce dispositif à échantillon vibrant permet de mesurer l'aimantation d'échantillons soumis à des champs variables de 0 à 20 kG et à des températures de 4,2 K à l'ambiante. Il fonctionne en Service Commun de Recherche à l'Université de NANCY I (J. Hübsch).

II-2-3- Magnéto-susceptomètre MANICS

L'échantillon, monté au bout d'une canne rigide, est soumis, dans le champ magnétique (électroaimant DRUSCH -champs variables de 0 à 19 kG), à une force horizontale qui déplace la tige en dehors de sa position d'équilibre. Le système est alors ramené à sa position initiale automatiquement par un couple de rappel. L'intensité du

courant nécessaire à cette force de rappel est une mesure directe de la susceptibilité magnétique de l'échantillon. Un cryostat à circulation d'hélium permet des mesures de 2,5 à 300 K. L'ensemble du dispositif est géré informatiquement.

II-2-4- Traitements des données

La susceptibilité paramagnétique des différents composés a été analysée en utilisant la relation :

$$\chi_M = \chi_0 + \frac{C_M}{T - \Theta_p}$$

où χ_M est la susceptibilité molaire, χ_0 la contribution indépendante de la température qui est prise égale à la susceptibilité du composé au lanthane correspondant, C_M la constante de Curie, T la température et Θ_p la température de Curie paramagnétique. Les moments effectifs des éléments R sont calculés suivant :

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{8 C_M}$$

puis comparés à :

$$g \sqrt{J(J+1)}$$

moments effectifs théoriques des ions trivalents des lanthanoïdes dans l'état paramagnétique.

Dans le cas des composés RMnX , les moments effectifs du manganèse sont calculés à partir de :

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

où μ_R est le moment théorique de l'ion libre R^{3+} et μ_{eff} le moment effectif total déduit de la constante de Curie.

II-3- Diffraction des neutrons par une poudre.

Les mesures ont été réalisées :

- * à l'Institut LAUE-LANGEVIN de Grenoble (avec l'appareillage multicompteur D1B).

* au Centre d'Etude Nucléaire de Grenoble (réacteur Siloe - appareillage multicompteur DN5).

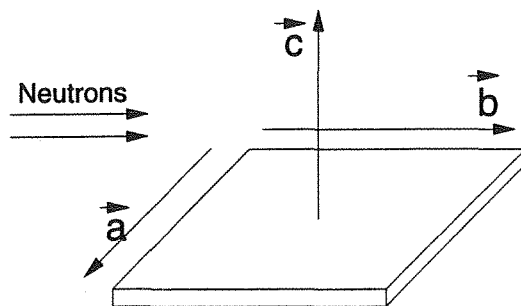
Ces dispositifs, équipés d'un monochromateur en graphite fournissent très rapidement des diagrammes bien résolus avec une grande longueur d'onde ($\lambda \sim 2.5 \text{ \AA}$). Un cryostat à hélium pompé permet des enregistrements de $\sim 1,5 \text{ K}$ à la température ambiante. Dans le cas de **DyFeSi**, un porte échantillon spécial (annulaire) a été utilisé afin de minimiser l'absorption.

Dans chaque cas, de nombreux spectres ont été collectés de $1,5$ à 300 K , par pas de 5 degrés (rampes thermiques).

II-3-1- Traitements des données

Les intensités expérimentales sont déduites d'un ajustement des spectres à un ensemble de profils gaussiens par le programme ABfit [4]. Par ailleurs, les affinements réalisés à partir des spectres neutroniques enregistrés dans le domaine paramagnétique mettaient en évidence un important effet de texture de l'échantillon pulvérulent.

Ce phénomène d'orientation préférentielle résulte de la présence de cristallites tabulaires (morphologie en plaquette) dont l'axe *c* s'oriente perpendiculairement au faisceau de neutrons.



*Représentation schématique de la morphologie des cristaux des siliciures et germaniures
RTX isotypes de CeFeSi.*

Une correction des intensités calculées tenant compte de cet effet de texture s'est donc imposée. L'étude de W. A. DOLLASE [5] nous a suggéré l'utilisation de la formule de MARCH [6] :

$$M_{hkl} = \left(f_{\text{cor}} \cos^2 \alpha + \frac{\sin^2 \alpha}{f_{\text{cor}}} \right)^{-3/2}$$

- M_{hkl} : facteur correctif de l'intensité calculée pour chaque réflexion,

- f_{cor} : coefficient ajustable qui reflète l'importance de l'orientation préférentielle,
- α : angle entre l'axe c et le plan hkl en position de Bragg et tel que :

$$\sin \alpha = \left(\frac{\frac{l^2}{c^2}}{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}} \right)^{1/2}$$

En utilisant les longueurs de Fermi issues de [7] et les facteurs de forme magnétiques issus de [8,9,10], le facteur d'échelle, les positions atomiques et les moments magnétiques de Mn et R^{3+} ont été affinés par moindres carrés à l'aide du programme MXD [11]. Ce programme permet, en effet, d'ajuster simultanément les contributions nucléaires et magnétiques aux spectres neutroniques. Le facteur de confiance R qui reflète la qualité de l'affinement est défini par :

$$R = \sum |I_{obs} - I_{calc}| / \sum I_{obs}$$

L'introduction de la formule de MARCH dans le programme MXD permet également d'affiner le facteur f_{cor} .

II-4- Spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe .

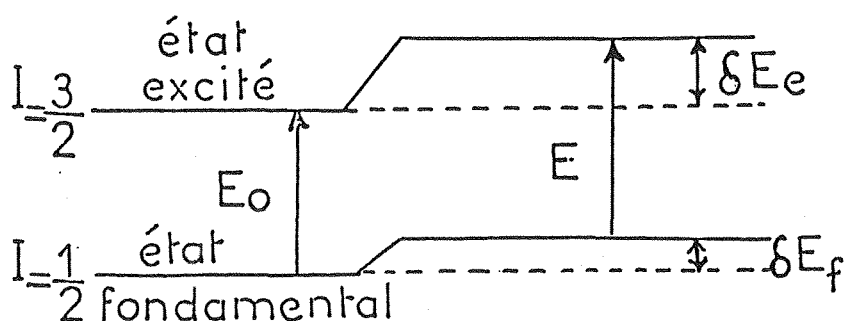
Les spectres ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre ELSCINT AME 40C à accélération constante, et d'une source ^{57}Co de 25 mCi dans une matrice de Pd. Ils sont relevés sur 1024 canaux et repliés automatiquement.

Les enregistrements à 300 K ont été effectués au laboratoire en collaboration avec R. GERARDIN. Les spectres à 4.2 K ont été enregistrés au Laboratoire de Physique du Solide de l'Université de NANCY I (P. DELCROIX).

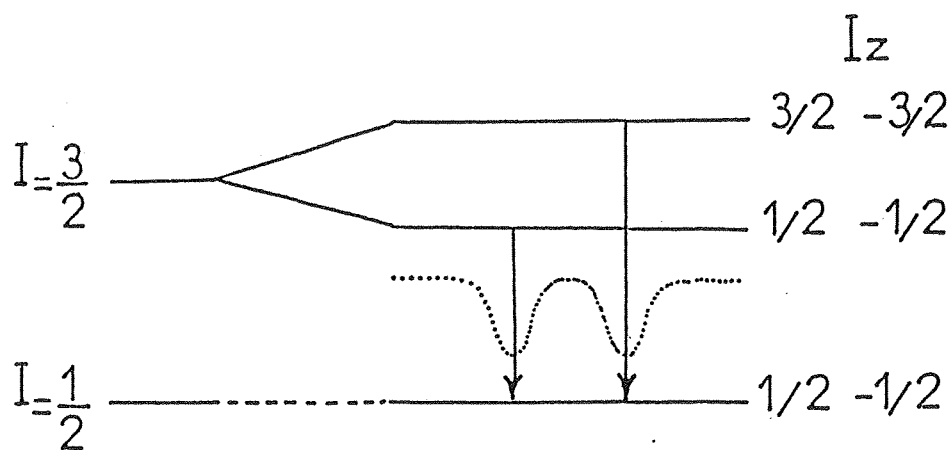
La théorie, les techniques expérimentales et les principaux résultats concernant la spectrométrie Mössbauer ont fait l'objet de nombreux ouvrages. Nous ne rappellerons ici que les bases du phénomène physique et les éléments nécessaires à l'étude [12,13].

PLANCHE 5

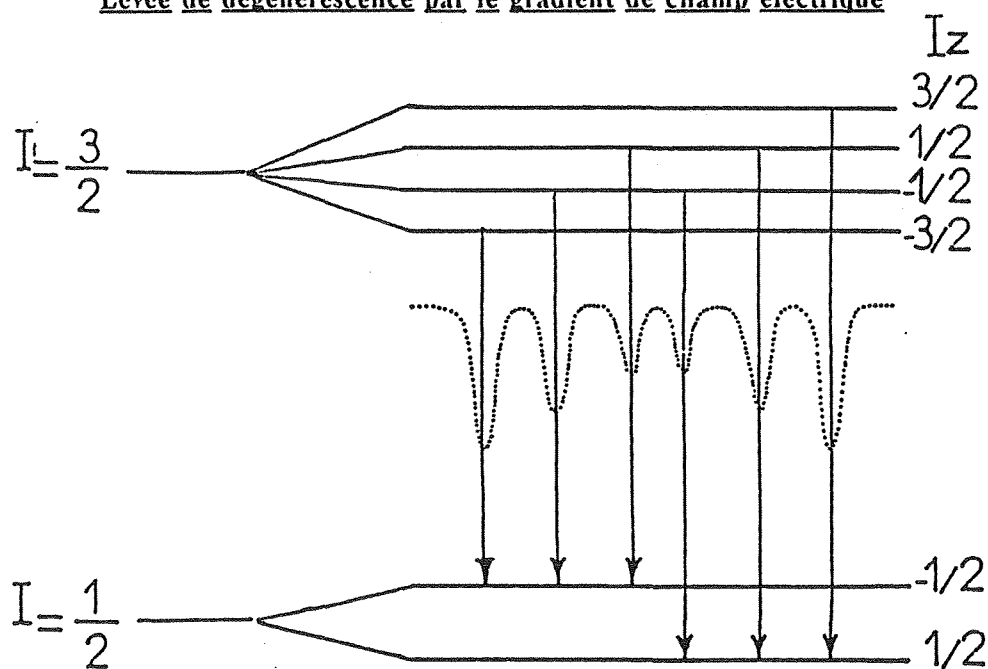
Interprétation physique de l'effet Mössbauer du Fe^{57}



Déplacement isomérique par rapport au Fer métal



Levée de dégénérescence par le gradient de champ électrique



Levée de dégénérescence par le champ magnétique interne

II-4-1- Généralités

L'effet Mössbauer est un phénomène d'absorption résonnante des photons gamma, sans recul du noyau. La transition Mössbauer utilisée à une énergie de 14,4 keV et s'effectue entre deux niveaux nucléaires de spin $I_0=1/2$ et $I_e=3/2$ (Cf. planche 5). Elle permet d'atteindre les paramètres hyperfins suivant:

- * le déplacement isomérique : IS
- * l'éclatement quadrupolaire : Δ
- * le champ magnétique hyperfin : H (*isotrope, anisotrope, transféré...*)

Le système que l'on étudie est irradié par des photons gamma dont l'énergie varie faiblement autour de la valeur de E_0 de l'énergie de transition. C'est l'effet Doppler qui permet de modifier l'énergie de $\Delta E = E_0 V/c$ où V est la vitesse de déplacement de l'émetteur (^{57}Co) et c la vitesse de la lumière. Il se produit une modification détectable du taux de transition lors du passage à la résonance. La détermination des diverses positions énergétiques du système se réduit alors à la mesure de la vitesse V avec laquelle l'énergie émise est modulée.

II-4-2- Interaction électrostatique.

L'interaction électrostatique entre les charges du noyau et toutes les autres charges qui l'entourent a deux effets :

- * le premier, lié à la taille du noyau, est le déplacement isomérique.
- * le second, lié à la forme du noyau, est l'effet quadrupolaire.

II-4-2-1- Déplacement isomérique.

Le déplacement isomérique IS entre l'état fondamental et l'état excité est fourni par l'expression suivante :

$$IS = \delta E_e - \delta E_f = \frac{4\pi}{5} Z e^2 R^2 \frac{\delta R}{R} |\Psi(0)|^2$$

où R représente le rayon effectif du noyau et $\delta R/R$ sa variation relative entre l'état excité et l'état fondamental.

Le déplacement isomérique est calculé par rapport à une substance de référence, en l'occurrence le fer métallique à la température ambiante.

Ce paramètre fournit des informations quant à la nature de la liaison chimique; en effet, par l'intermédiaire de $|\Psi(0)|^2$, le déplacement isomérique est caractéristique de l'environnement électronique (couches 4s) du noyau résonnant. (la densité électronique de la couche 4s est directement liée à la nature de liaison chimique)

II-4-2-2- Effet quadrupolaire.

Cet effet n'existe que si la symétrie autour du noyau résonnant est inférieure à la symétrie cubique. Il est mesuré par l'éclatement quadrupolaire Δ . Les valeurs propres de l'Hamiltonien d'interaction quadrupolaire sont données par :

$$E_{EQ} = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} [3I_z^2 - I(I-1)] \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2}$$

où Q est le moment quadrupolaire nucléaire, V_{zz} et η des grandeurs qui caractérisent le gradient de champ électrique mesuré au centre du noyau, I_z la composante Z du spin nucléaire. L'éclatement quadrupolaire est alors donné par :

$$\Delta = \frac{eQV_{zz}}{2} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2}$$

L'Hamiltonien est exprimé dans le système des axes principaux du tenseur gradient de champ électrique tel que :

$$|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}| \quad \text{et} \quad \eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (0 \leq \eta \leq 1)$$

Les électrons dont la fonction d'onde est sphérique n'ont aucune influence sur l'éclatement quadrupolaire. Par contre, l'effet quadrupolaire peut apporter d'utiles renseignements sur le remplissage des orbitales 3d.

II-4-3- Champs magnétiques hyperfins.

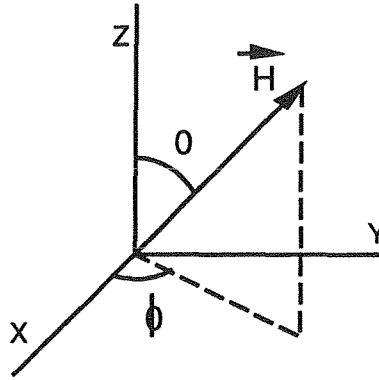
L'Hamiltonien H , qui permet de déduire les niveaux d'énergie de l'état nucléaire de spin I, s'écrit en présence d'interactions magnétique et quadrupolaire combinées :

$$H = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} [3I_z^2 - I(I+1) + \frac{\eta}{2}(I_+^2 + I_-^2)] - g_I \mu_N H \left[\frac{1}{2}(I_+ + I_-) \cos \phi \sin \theta - \frac{i}{2}(I_+ - I_-) \sin \phi \sin \theta + I_z \cos \theta \right]$$

g_I est le rapport gyromagnétique nucléaire, μ_N le magnéton nucléaire, H le champ hyperfin au noyau, supposé isotrope (en présence de champs hyperfins anisotropes, il est nécessaire d'utiliser un tenseur champ hyperfin), I_z la composante Z du spin nucléaire et :

$$I_{\pm} = I_x \pm iI_y$$

θ et ϕ sont définis sur la figure suivante :



Angles θ et ϕ de la direction du champ hyperfin dans le système des axes principaux du tenseur gradient de champ électrique.

II-4-3- Calcul des spectres Mössbauer.

Dans le cas où l'interaction magnétique est dominante ($H \gg \Delta$), les positions des six raies d'un spectre sont données par :

$$v_i = \alpha_i H + \beta_i \epsilon + \delta \quad (i = 1, \dots, 6)$$

Les α_i sont caractéristiques de l'isotope étudié et :

$$\beta_1 = \beta_6 = 1, \quad \beta_j = -1 \quad (j = 2, \dots, 5)$$

ϵ est donné par:

$$\epsilon = \frac{eQV_{zz}}{4} \frac{3\cos^2\theta - 1 + \eta \sin^2\theta \cos 2\phi}{2}$$

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. Le calcul donne les positions, amplitudes et largeurs à mi-hauteur de tous les pics du spectre. Les relations précédentes permettent alors de calculer H , Δ , IS pour chaque ensemble de sextuplets du spectre.

Dans le cas d'interactions magnétiques et quadrupolaires quelconques, HÄGGSTRÖM [14,15] a donné une méthode simple de calcul des niveaux d'énergie pour $I = 3/2$. Les relations qu'il pose permettent de déduire les positions des huit raies du spectre Mössbauer et d'en calculer les intensités à partir des valeurs propres de l'Hamiltonien. La faible sensibilité des positions et des intensités des raies à la valeur de ϕ interdisent pratiquement d'optimiser ce paramètre. Les paramètres du dépouillement, H , eQV_{zz} , IS , θ ,

η , pour chaque site, sont obtenus à l'aide d'un programme de calcul [16] qui utilise la méthode de HÄGGSTRÖM [15]. Les valeurs initiales de ces paramètres sont, soit déduites d'un modèle, soit déterminées à l'aide des abaques de KUNDIG [17]. L'angle ϕ est déduit d'un modèle ou fixé arbitrairement ($\phi = 0, 45, 90^\circ$). Comme toute l'information sur eQV_{zz} , θ , ϕ , η , est contenue dans les sous-niveaux d'énergie de l'état excité et que:

$$\sum_{i=1}^4 E_i = 0$$

il est impossible de déterminer ces quatre paramètres à partir de trois énergies pour des échantillons en poudre. Seuls H , δ , $|eQV_{zz}\sqrt{1+\eta^2/3}|$, sont déterminés sans ambiguïté. Nous avons donc alors appliqué la méthode de KARYAGIN [18] aux niveaux d'énergie E_i^* déduits de la solution optimale (IS^* , H^* , eQV_{zz}^* , θ^* , η^* , ϕ_0). Lorsque la solution a été obtenue, la méthode de KARYAGIN est alors appliquée pour affiner les niveaux d'énergie (*les termes $-4\sqrt{3} C|E|$ et $+4\sqrt{3} C|E|$ doivent être ajoutés dans les racines carrées des termes $x_{9,10}$ et $x_{11,12}$ respectivement, dans l'équation (10) de la publication de KARYAGIN*).

Cette méthode de calcul fournit les paramètres:

$$- H^*, IS^*, |eQV_{zz}\sqrt{1+\eta^2/3}|^*$$

$$- \text{un ou plusieurs domaines } (eQV_{zz}^1, eQV_{zz}^2), (\theta_1, \theta_2), (\eta_1, \eta_2), (\phi_1, \phi_2).$$

En général, (θ_1, θ_2) est de l'ordre de quelques degrés alors que les intervalles (η_1, η_2) et (ϕ_1, ϕ_2) sont grands.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. YVON(K.), JEITSCHKO(W.), PARTHE(E.)
Programme LAZY-PULVERIX. J. Appl. Cryst. (1977), 10, 73.
2. Programme CELREF.
Bibliothèque des programmes. Institut Laue Langevin. Grenoble. France.
3. Programme Ufit.
C. EVAIN, Institut Des Matériaux de Nantes. Nantes. France.
4. Programme ABfit.
A. ANTONIADIS, J. BERRUYER, A. FILHOL. Institut Laue Langevin. Grenoble. France.
5. DOLLASE (W.A.).
J. Appl. Cryst. (1986), 19, 267-272
6. MARCH (A.).
Z. Kristallogr. (1932), 81, 285-297
7. Atomic a. Nucl. Data Tables 49 (1991) 65
Publié dans "*Neutron News*" Vol. 3 (1992) 3
8. SHULL(C.G.), YAMADA (Y.)
J. Phys. Soc. Jpn. , 22 (1962) 1210.
9. FREEMAN(A.J.), DECLAUX(J.P.)
J. of M. M. M. 69, (1979) 61.
10. STASSIS(C.), DECKMAN(H.W.), HARMON(B.N.), DECLAUX(J.P.),
FREEMAN(A.J.)
Phys. Rev. B15, (1977) 369.
11. WOLFERS(P.)
Programme MXD. *J. Appl. Cryst.* (1990), 23, 554-557.
12. DUBOIS (J.M.), LE CAER (G.).
J. Phys. E : Sci. Instrum., 13, (1980), 1002
13. JANOT (C.).
"L'effet Mössbauer et ses applications", (1972), MASSON
14. LE CAER (G.), DUBOIS (J.M.), HÄGGSTRÖM (L.), ERICSSON E.).
Nucl. Instrum. and Meth., 157, (1978), 127
15. HÄGGSTRÖM (L.).
Rapport U.U.I.P. - 851, (1974), UPPSALA
16. LE CAER (G.)/
Communication personnelle
17. KUNDIG (W.).
Nucl. Instr. and Meth., 48, (1967), 219
18. KARYAGIN (S.V.).
Sov. Phys; Solid. St. , 2, (1966), 391

CHAPITRE II

SYNTHESE ET CRISTALLOCHIMIE

I.- DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES

La structure cristalline de CeFeSi et ses isotypes a été signalée en 1970 par BODAK et al [1]. CeFeSi cristallise dans la symétrie quadratique avec le groupe d'espace $P4/nmm$. Les coordonnées atomiques et les principales distances interatomiques sont précisées dans le tableau 2.

Les distances Fe-Si très courtes montrent que le fer est dans un tétraèdre de silicium "FeSi₄", comme c'est le cas dans les isotypes de TbFeSi₂ et ThCr₂Si₂.

Dans ce tableau sont également consignées les symétries ponctuelles des différents sites cristallographiques comparées à celles rencontrées pour les mêmes éléments dans les deux autres familles structurales ThCr₂Si₂ et TbFeSi₂.

Dans le cas des isotypes RFeSi [1], la série s'étend de LaFeSi à HoFeSi. YFeSi et YbFeSi sont également signalés de type CeFeSi. L'évolution des paramètres de maille avec le numéro atomique du lanthanoïde (tableau 1 et fig. 1) suggère un état de valence intermédiaire pour le cérium dans CeFeSi.

Dans le cas des isotypes RCoSi [1], la série ne s'étend que de LaCoSi à GdCoSi. L'évolution des paramètres de maille avec le numéro atomique du lanthanoïde (tableau 1 et figure 1) suggère un état de valence essentiellement trivalent pour le cérium dans CeCoSi.

Tableau 1 : Paramètres de maille des siliciures au fer et cobalt isotypes de $CeFeSi$. (données bibliographiques)

Composés	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	Composés	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)
YFeSi	3.990	6.800	108.3	/	/	/	/
LaFeSi	4.062	7.179	118.5	LaCoSi	4.089	7.100	118.9
CeFeSi	4.062	6.752	111.4	CeCoSi	4.040	6.979	113.9
PrFeSi	4.062	6.927	114.9	PrCoSi	4.035	6.934	112.9
NdFeSi	4.057	6.893	113.5	NdCoSi	4.032	6.872	111.7
SmFeSi	4.031	6.820	110.8	SmCoSi	4.010	6.776	109.0
GdFeSi	4.001	6.793	108.8	GdCoSi	3.975	6.746	106.6
TbFeSi	3.984	6.751	107.2	/	/	/	/
DyFeSi	3.961	6.745	105.8	/	/	/	/
HoFeSi	3.937	6.774	105.0	/	/	/	/
YbFeSi	3.972	6.784	107.0	/	/	/	/

Figure 1 : Evolution du volume de maille en fonction du rayon du lanthanoïde pris à l'état trivalent dans les familles $RFeSi$, $RCoSi$ et $RMnSi$ (données bibliographiques)

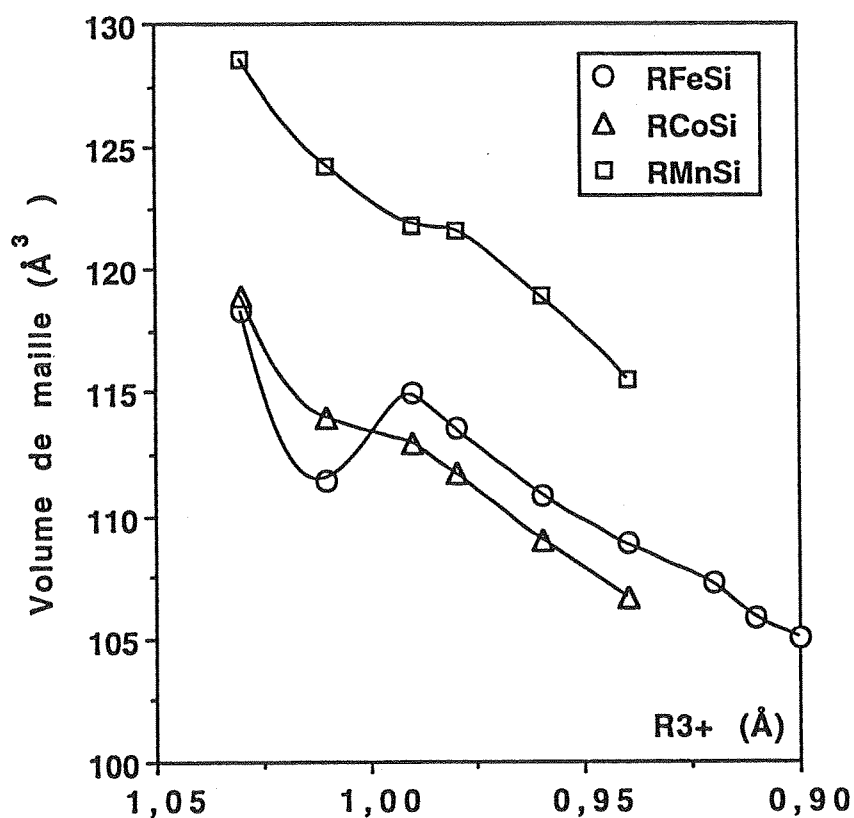


Tableau 2 : Structure type CeFeSi : *principaux paramètres cristallographiques et distances interatomiques* . Comparaison avec les structures types ThCr₂Si₂ et TbFeSi₂ [NC : nombre de coordination]

Atome	Symétrie ponctuelle	x	y	z	Voisins	d (Å)	NC
Ce	4mm	0, 1/2, 0.675			4 Fe	3.005	
					4 Si	3.053	
(122)	4/mmm				2 Si	3.356	18
(112)	mm				4 Ce	3.693	
					4 Ce	4.062	
Fe	42m	0, 0, 0			4 Si	2.349	
(122)	4m2				4 Fe	2.872	12
(112)	mm				4 Ce	3.005	
Si	4mm	0, 1/2, 0.175			4 Fe	2.349	
					4 Ce	3.053	10
					2 Ce	3.356	

Les composés RMnSi sont isotypes de CeFeSi et la série s'étend dans ce cas de LaMnSi à GdMnSi [2].(YMnSi, synthétisé sous pression, a été signalé de type CeFeSi [3])

Les paramètres de maille varient régulièrement en fonction du rayon des cations R³⁺ (figure 1 et tableau 3), indiquant un état de valence purement trivalent pour le cérium dans CeMnSi.

En ce qui concerne les propriétés physiques, les données bibliographiques sont succinctes.

LaMnSi et GdMnSi [4] sont signalés ferromagnétiques (T_c ~ 300 K) tandis que NdMnSi et SmMnSi [5] seraient antiferromagnétiques vers 160 K (tableau 3). Ces auteurs ne donnent d'ailleurs aucune autre précision quant au(x) sous réseau(x) magnétique(s) responsable(s) des transitions observées. A partir de mesures de résistivité, Kido et al. [5] suggère un comportement semiconducteur pour CeMnSi.

Tableau 3 : Paramètres de maille et données magnétiques des siliciures $RMnSi$ (*) Kido et al [3]; (**) Nikitin et al [4]; (***) Kido et al [5];

Composés	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	Type d'ordre magnétique	T _{CN} (K)
YMnSi*	3.978	7.152		Ferromagnétique	280
LaMnSi**	4.177	7.372	128.6	Ferromagnétique	295
CeMnSi***	4.130	7.279	124.2	paramagnétique(77K)	/
PrMnSi	4.097	7.256	121.8	/	/
NdMnSi***	4.099	7.236	121.6	Antiferromagnétique	153
SmMnSi***	4.060	7.215	118.9	Antiferromagnétique	172
GdMnSi**	4.009	7.183	115.5	Ferromagnétique	314

De plus, aucune mesure à basse température ($T < 77$ K) n'a été réalisée. Une investigation à des températures inférieures est donc nécessaire en ce qui concerne, en particulier, d'éventuelles mises en ordre des sous réseaux de lanthanoïdes.

Enfin, aucune donnée magnétique n'a été signalée sur PrMnSi ainsi que sur les composés RFeSi et RCoSi.

II- SYNTHESE.

II-1- Remarques générales

Pour les mesures magnétiques, les échantillons doivent être exempts de traces d'impuretés (surtout celles de nature ferromagnétique). Un soin tout particulier a donc été apporté à cette étape de l'étude. Les premiers alliages synthétisés contenaient des phases étrangères (essentiellement la phase isotype de $ThCr_2Si_2$; figure 2) en quantité trop importante pour des mesures physiques sérieuses. Cette constatation nous a alors conduit à enrichir le mélange de poudre initial en lanthanoïde (ce dernier se sublimant plus aisément que les deux autres constituants de l'alliage lors de la première réaction à 1100°C). La difficulté a donc résidé dans la détermination d'une "stoechiométrie" appropriée, et ceci de manière expérimentale en répétant les synthèses. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec une composition initiale $R_{1,1}TX_{1,1}$ (ligne à deux phases $RTX - R_5X_3$).

Tableau 4 : Paramètres de maille des composés RTX ($T = \text{Fe, Co, Ru, Os}$; $X = \text{Si, Ge}$) isotypes de CeFeSi synthétisés pour ce travail. Les valeurs de $Z_{\text{Si,Ge}}$ et Z_{R} sont précisées lorsqu'elles ont été déterminées par affinement à partir des clichés de diffraction neutronique.

Composés	a (Å)	c (Å)	c/a	V (Å ³)	$Z_{\text{Si,Ge}}$	Z_{R}
LaFeSi	4.096(4)	7.133(7)	1.741	119.7		
CeFeSi	4.086(2)	6.788(3)	1.661	113.3		
PrFeSi	4.076(2)	6.952(4)	1.706	115.5		
NdFeSi	4.069(1)	6.918(2)	1.700	114.5	0.179(2)	0.677(1)
SmFeSi	4.035(2)	6.831(3)	1.693	111.2		
GdFeSi	4.001(3)	6.818(4)	1.704	109.2		
TbFeSi	3.975(2)	6.778(3)	1.705	107.1	0.209(9)	0.672(4)
DyFeSi	3.948(2)	6.844(4)	1.733	106.7	0.200(5)	0.676(1)
HoFeSi	3.937(2)	6.774(5)	1.721	105.0		
LaCoSi	4.076(2)	7.195(3)	1.765	119.5		
CeCoSi	4.044(2)	6.993(2)	1.729	114.4		
PrCoSi	4.043(2)	6.951(5)	1.719	113.6		
NdCoSi	4.026(3)	6.949(3)	1.726	112.6	0.157(8)	0.692(3)
SmCoSi	3.978(3)	6.855(5)	1.723	108.5		
GdCoSi	3.966(2)	6.769(4)	1.707	106.5		
TbCoSi	3.973(6)	6.710(9)	1.689	105.9	0.228(5)	0.652(9)
LaCoGe	4.194(2)	7.028(5)	1.675	123.6		
CeCoGe	4.170(2)	6.865(4)	1.646	119.4		
PrCoGe	4.149(1)	6.856(5)	1.652	118.0		
NdCoGe	4.140(2)	6.856(5)	1.639	116.3	0.190(4)	0.690(4)
LaRuSi	4.211(2)	7.078(5)	1.680	125.6		
CeRuSi	4.197(2)	6.894(4)	1.643	121.4		
PrRuSi	4.192(1)	6.880(5)	1.641	120.9	0.172(2)	0.680(2)
NdRuSi	4.194(2)	6.814(4)	1.625	119.8	0.175(4)	0.679(2)
SmRuSi	4.183(2)	6.686(4)	1.598	117.0		
GdRuSi	4.173(2)	6.586(4)	1.578	114.7		
LaRuGe	4.294(1)	7.019(3)	1.634	129.4		
CeRuGe	4.275(1)	6.871(3)	1.607	125.6		
PrRuGe	4.268(1)	6.842(3)	1.603	124.6	0.185(2)	0.676(4)
NdRuGe	4.267(1)	6.791(3)	1.592	123.6		
SmRuGe	4.244(2)	6.711(4)	1.581	120.9		
CeOsSi	4.159(2)	6.943(4)	1.670	120.1		

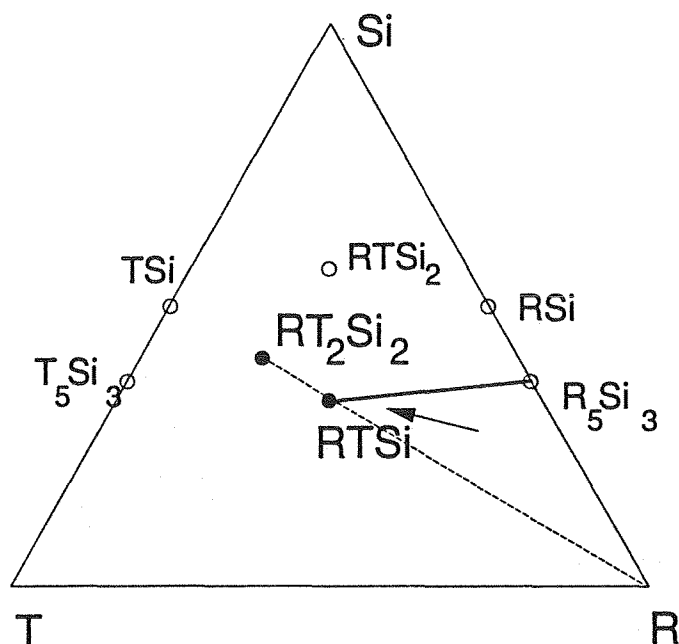


Figure 2 : Diagramme ternaire R-T-Si (partiel) à 1100°C ($T = \text{Fe, Mn, Co, Ru, Os}$)

II-2- Synthèses effectuées

Nous avons dans un premier temps synthétisé les phases de structures type CeFeSi déjà connues et dont nous venons de rappeler l'existence ci-dessus. Il s'agit des siliciures de fer, de cobalt et de manganèse.

Nos synthèses confirment que la série RFeSi s'étend de LaFeSi à HoFeSi, en accord avec les résultats de BODAK et al. [1]. Dans le cas des siliciures de cobalt et de manganèse, nos synthèses révèlent l'existence des phases TbCoSi et TbMnSi non signalées par les auteurs précédents. Ces deux séries de composés s'étendent donc en réalité de :

- LaCoSi à TbCoSi pour les siliciures de cobalt,
- LaMnSi à TbMnSi pour les siliciures de manganèse.

Dans un deuxième temps et afin d'étendre nos études magnétiques à un maximum de composés de structure type CeFeSi, nous avons cherché dans divers diagrammes ternaires R-T-X ($R = \text{Ca, Sr, Ba, Y, La}$ et lanthanoïdes; $T = \text{métaux des groupes 8 à 10} + \text{Mn}$; $X = \text{Si, Ge, Sn}$) les phases équiatomiques susceptibles de cristalliser dans cette structure. Ces investigations nous ont permis de mettre en évidence cinq nouvelles familles de composés ayant la structure type CeFeSi.

Tableau 4₁ : Paramètres de maille des composés $RMnX$ ($R = Ca, La$ et lanthanoïdes; $X = Si, Ge$) isotypes de $CeFeSi$ synthétisés pour ce travail. Les valeurs de $Z_{Si,Ge}$ et Z_R sont précisées lorsqu'elles ont été déterminées par affinement à partir des clichés de diffraction neutronique.

Composés	a (Å)	c (Å)	c/a	V (Å ³)	$Z_{Si,Ge}$	Z_R
LaMnSi	4.181(3)	7.388(5)	1.767	128.1	0.207(3)	0.664(2)
CeMnSi	4.135(4)	7.312(6)	1.768	125.0	0.200(1)	0.665(1)
PrMnSi	4.124(1)	7.307(5)	1.772	124.3	0.205(3)	0.664(2)
NdMnSi	4.079(3)	7.280(5)	1.785	121.2	0.206(2)	0.666(2)
SmMnSi	4.045(2)	7.201(3)	1.780	117.8		
GdMnSi	4.018(2)	7.180(4)	1.787	115.9		
TbMnSi	4.007(1)	7.132(4)	1.780	114.5	0.216(3)	0.666(2)
LaMnGe	4.254(1)	7.425(4)	1.745	134.4	0.207(1)	0.661(1)
CeMnGe	4.235(3)	7.386(6)	1.744	132.5	0.218(1)	0.660(1)
PrMnGe	4.182(3)	7.308(7)	1.747	127.8	0.217(2)	0.652(4)
NdMnGe	4.173(7)	7.349(9)	1.761	128.0		
SmMnGe	4.134(3)	7.375(3)	1.784	126.0		
CaMnSi	4.194(3)	7.149(6)	1.705	125.7	0.211(1)	0.666(1)
CaMnGe	4.242(3)	7.23(1)	1.704	130.1	0.231(2)	0.684(2)
La ₂ Y ₂ MnSi	4.023(4)	7.191(11)	1.787	116.4	0.214(3)	0.659(2)

Tableau 4₂ : Paramètres de maille des composés RMn_2X_2 ($R = Ca, Ba, La$; $X = Si, Ge$) isotypes de $ThCr_2Si_2$ synthétisés pour ce travail. Les valeurs de $Z_{Si,Ge}$ sont précisées lorsqu'elles ont été déterminées par affinement à partir des clichés de diffraction neutronique.

Composés	a (Å)	c (Å)	c/a	V (Å ³)	$Z_{Si,Ge}$
CaMn ₂ Ge ₂	4.153(2)	10.864(5)	2.616	187.37	0.379(1)
BaMn ₂ Ge ₂	4.473(5)	10.98(1)	2.455	219.68	0.378(1)
LaMn ₂ Ge ₂	4.204(2)	10.996(6)	2.616	194.34	0.380(1)
LaMn ₂ Si ₂	4.108(3)	10.685(5)	2.601	180.32	0.382(1)

Il s'agit des phases **RCoGe**, **RMnGe**, **RRuSi**, **RRuGe**, et **ROsSi**, dont les domaines d'existence sont précisés ci-dessous. Les paramètres de maille sont rassemblés dans le tableau 4.

- La série **RCoGe** s'étend de **LaCoGe** à **NdCoGe**.
- La série **RMnGe** s'étend de **LaMnGe** à **SmMnGe**.
- La série **RRuSi** s'étend de **LaRuSi** à **GdRuSi**.
- La série **RRuGe** s'étend de **LaRuGe** à **SmRuGe**.

En ce qui concerne les phases **ROsSi**, nous avons pour l'instant synthétisé uniquement **CeOsSi**. (en raison de la difficulté de préparation ($T_F(\text{Os}) = 3300 \text{ K}$) et le coût de l'osmium)

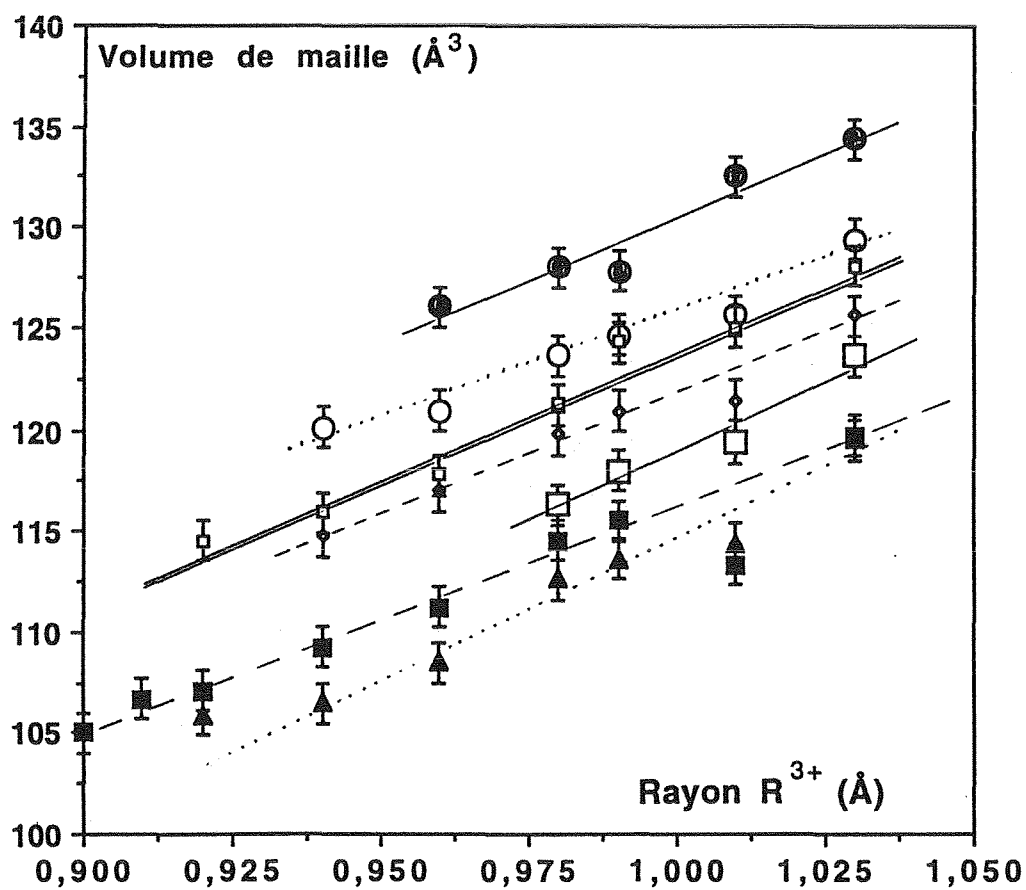
La mise en évidence ou l'agrandissement de familles structurales amène naturellement à s'interroger sur les facteurs qui expliquent la stabilité de la structure type de la famille en question. Pour apporter des éléments à cette réflexion, nous avons cherché dans un premier temps à déterminer les limites d'existence des composés de type **CeFeSi**. Nous avons ensuite examiné quel type structural apparaît lorsque la structure **CeFeSi** n'est plus stable. Le tableau ci-dessous montre l'extension de chacune des séries que nous avons mises en évidence et les structures types qui encadrent la famille **CeFeSi**. Nous reviendrons sur cette étude de la stabilité relative des différentes structures types que l'on rencontre dans les systèmes équiatomiques RTX (au II- de ce chapitre) après avoir décrit les autres synthèses effectuées dans le cadre de ce travail.

Tableau 5 : Domaines d'existence des différents types structuraux rencontrés dans les systèmes équiatomiques RTX.

Composés	Ca	Ba	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
RMnSi	+		-	+	+	+	+	+	+	+	+						
RFeSi			*	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+			+	
RCoSi			*	+	+	+	+	+	+	+	+		*	*	*		
RMnGe	+	+	-		+	+	+	+	+		*	*					
RFeGe			-														
RCoGe			*	*	+	+	+	+	*	*	*	*	*	*	*	*	
RRuSi			-		+	+	+	+	+	+							
ROsSi						+											
RRuGe			-		+	+	+	+	+								

Légende : type **CeFeSi** : +; type **TiNiSi** : *; type **Fe₂P** : -

Figure 3 : Evolution du volume de maille dans les familles de composés isotypes de CeFeSi;
Présent travail



- RFeSi
- ▲ RCoSi
- RCoGe
- ◆ RRuSi
- RRuGe
- RMnSi
- RMnGe

Remarque : L'évolution des paramètres de maille en fonction du rayon R^{3+} des lanthanoïdes suggère un état essentiellement trivalent du cérium dans l'ensemble de ces familles (figure 3). Seuls CeFeSi et CeOsSi font exception.

Dans le but de préciser l'influence des facteurs électroniques et structuraux, et d'étendre les comparaisons entre les composés de types CeFeSi et ceux isotypes de ThCr₂Si₂, nous avons également synthétisé les composés suivant :

- CaMnGe, CaMn₂Ge₂, BaMn₂Ge₂ [7,8], CaMnSi et la solution solide La_xY_{1-x}MnSi (Cf. chapitre IV)

- LaMn₂Ge₂ et LaMn₂Si₂ [9,10] (Cf. chapitre V).

Les paramètres de maille de l'ensemble de ces phases sont regroupés dans le tableau 4.

III- CRISTALLOCHIMIE DES COMPOSES EQUIATOMIQUES RTX.

On trouvera une bibliographie exhaustive de l'ensemble des phases ou types structuraux cités dans ce paragraphe dans "PEARSON'S HANDBOOK OF CRYSTALLOGRAPHIC DATA for Intermetallic Phases [33]" où les références aux études originales sont indiquées. Afin de ne pas surcharger cette discussion, nous nous sommes limités ici à quelques données bibliographiques essentielles.

III-1- Introduction

D'un point de vue cristallographique, les phases équiatomiques associant un lanthanoïde, un métal de transition et un métalloïde ont été largement étudiées et une classification structurale a même été proposée par E. HOVESTREYDT [11].

Les nouveaux représentants de la structure type CeFeSi que nous avons mis en évidence au cours de ce travail nous amènent à revoir le diagramme de stabilité des phases équiatomiques RTX de E. Hovestreydt [11]. En effet, la majorité des composés nouveaux ne s'intègrent pas dans le cadre de ce diagramme de stabilité (fig. 4). Notre problème a donc consisté à évaluer les facteurs pouvant rendre compte de la stabilité de la structure type CeFeSi.

Les conclusions d'E. Hovestreydt [11] nous avaient surprises puisqu'elles conduisaient à faire adopter aux siliciures et germaniures équiatomiques RRuSi et RRuGe, les types LaIrSi et TiNiSi principalement rencontrés dans les siliciures d'iridium et de rhodium et ce, en contradiction avec les tendances générales de la cristallographie comparée

Figure 4 : Classification des structures types empruntées par les siliciures et germaniures équiatomiques dans les systèmes RTX (R = Sc, Y, La et lanthanoïdes; T = métaux des groupes 8 à 10)

Les prédictions de E. HOVESTREYDT sont repérées par un astérisque (*).

		Siliciures			Germaniures		
Légende		Fe	Co	Ni	Fe	Co	Ni
# : CeFeSi	La	#	#	L	#*	L*	L*
@ : ZrNiAl	Ce	#	#	L	£*	£*	£*
£ : TiNiSi	Pr	#	#	L	£*	£*	£*
\$: CeCu ₂	Nd	#	#	L	£*	£*	£*
§ : LaIrSi	Sm	#	#	£*	£*	£*	£*
L : LaPtSi	Eu	#*	#*	£*	£*	£*	£
E : EuNiGe	Gd	#	£, #	£	£*	£	£
	Tb	#	£	£	£*	£	£
	Dy	#	£	£	£*	£	£
	Ho	#	£	£	£*	£	£
	Er	#	£	£	£*	£	£
	Tm	#	£	£	£*	£	£
	Yb	#	£*	£*	£*	£	£
	Lu	#	£	£	£*	£	£
	Y	#	£	£	£*	£	£
	Sc	£	£	£	@	£	£

	Ru	Rh	Pd	Ru	Rh	Pd
La	§*	§	£*	§*	£*	\$
Ce	§*	§*	£*	£*	£	\$
Pr	§*	§*	£*	£*	£	\$
Nd	§*	§*	£*	£*	£	\$
Sm	§*	£*	£*	£*	£	\$
Eu	§*	£*	£*	£*	£*	\$*
Gd	§*	£	£*	£*	£	\$
Tb	§*	£	£*	£*	£	\$
Dy	§*	£	£*	£*	£	\$
Ho	§*	£	£*	£*	£	\$
Er	§*	£	£*	£*	£	\$
Tm	§*	£*	£*	£*	£	\$
Yb	§*	£*	£*	£*	£*	\$*
Lu	§*	£*	£*	£*	£*	\$*
Y	§*	£	£*	£*	£	\$
Sc	@	£	£	@	@, £	@

	Os	Ir	Pt	Os	Ir	Pt
La	§*	§	L	§*	L	L
Ce	§*	§*	L	£*	£	\$
Pr	§*	§*	L	£*	£	\$
Nd	§*	§	L	£*	£	\$
Sm	§*	£*	L	£*	£	£
Eu	§*	£*	L*	£*	£*	£*
Gd	§*	£	L	£*	£	£
Tb	§*	£*	£	£*	£	£
Dy	§*	£*	£	£*	£	£
Ho	§*	£*	£	£*	£	£
Er	§*	£	£	£*	£	£
Tm	§*	£*	£	£*	£	£
Yb	§*	£*	£	£*	£*	£*
Lu	§*	£*	£	£*	£*	£*
Y	§*	£	£	£*	£	£
Sc	@*	£	£	@	£	£

systèmes R-Ru-Si(Ge) d'une part et R-Mn-Si(Ge), R-Ir-Si(Ge) d'autre part. Dans ces systèmes, il y a peu de recouvrement entre les types structuraux adoptés par les siliciures ternaires d'iridium et ceux adoptés par les siliciures de ruthénium correspondants (Tableau 6). A la composition RT_2Si_2 , les siliciures d'iridium forment des composés de type $CaBe_2Ge_2$ ou $ThCr_2Si_2$ alors que les siliciures de ruthénium ne forment que des isotypes de $ThCr_2Si_2$ comme les phases RFe_2Si_2 et RMn_2Si_2 . A la composition $R_2T_3Si_5$, les siliciures d'iridium sont isotypes de $U_2Co_2Si_5$, ceux de ruthénium isotypes de $Sc_2Fe_3Si_5$. Autour de la composition RTX_2 les siliciures et germaniures d'iridium forment les composés $R_3Ir_4X_{10}$ isotypes de $Sc_3Co_4Si_{10}$ ou $RIrGe_2$ isotypes de $YIrGe_2$ et les germaniures de ruthénium, les composés $RRuGe_2$ isotypes de $TiMnSi_2$.

Tableau 6 : Types rencontrés pour quelques compositions dans les siliciures et germaniures de ruthénium, de manganèse ou d'iridium et de lanthanoïdes

Compositions	Ru	Mn	Ir
RT_2Si_2	$ThCr_2Si_2$ [12]	$ThCr_2Si_2$ [13]	$CaBe_2Ge_2$ [14] $ThCr_2Si_2$ [14]
$R_2T_3Si_5$	$Sc_2Fe_3Si_5$ [15]	$Sc_2Fe_3Si_5$ [16]	$U_2Co_2Si_5$ [17]
$\sim RTSi_3$	$Er_3Ru_4Si_{12}$ [18] $BaNiSn_3$ [14]	- -	$Yb_3Rh_4Sn_{13}$ [19] $BaNiSn_3$ [14]
$\sim RTGe_2$	$TiMnSi_2$ [20]	$TiMnSi_2$ [20] $LuMnGe_2$ [21]	$YIrGe_2$ [22] $Sc_3Co_4Si_{10}$ [23]

Comme dans les systèmes R-Fe-Si, R-Mn-Si et R-Mn-Ge, la phase équiatomique adopte la structure $CeFeSi$, il était probable que les siliciures et germaniures de ruthénium équiatomiques adopteraient préférentiellement le type $CeFeSi$.

La mise en évidence des nouveaux siliciures et germaniures de ruthénium rendait donc caduque le modèle d'évolution structurale proposé par E. Hovestreydt. En examinant les paramètres initiaux formant les trois axes de son diagramme, il apparaît clairement que c'est le choix de l'échelle d'électronégativité de Martynov et Batsanov [24] qui est responsable du mauvais positionnement des composés du ruthénium. Dans son mémoire de doctorat G. Venturini [25] a montré, à partir de nombreuses déterminations structurales que les interactions essentielles dans les ternaires R-T-X sont les liaisons R-X et T-X qui conservent toujours, à coordination égale, le même taux de contraction par rapport à la somme des

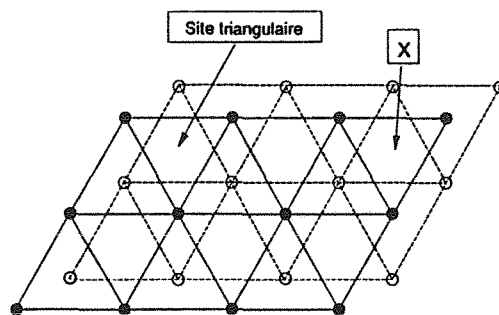


Figure 5 : Sous-réseau métallique hexagonal des phases T_2X et $(TT')_2X$

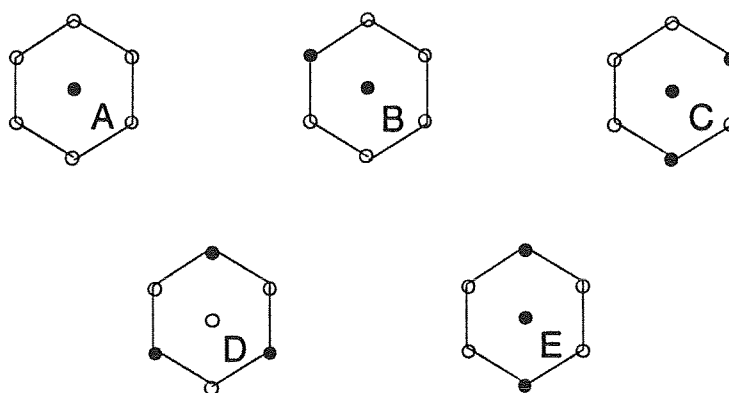


Figure 6 : Arrangements autorisés des chaînes de métalloïdes dans les phases T_2X et $(TT')_2X$.

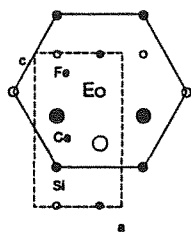


Figure 7a : $CeFeSi$ (E_2)

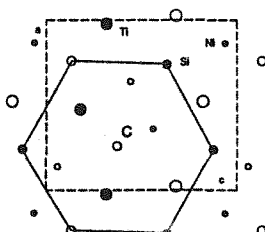


Figure 7b : $TiNiSi$ (C_4)

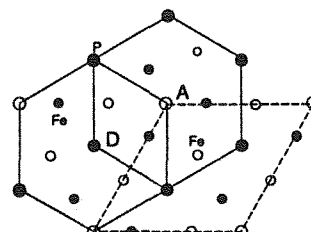


Figure 7c : Fe_2P (AD_2)

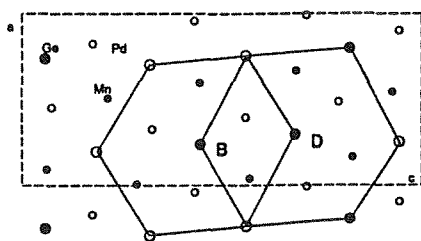


Figure 7d : $Pd_{12}Mn_4Ge_8$ (B_4D_4)

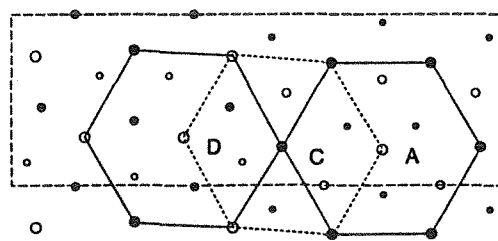


Figure 7e : $FeRhP$ ($A_2C_4D_4$)

rayons élémentaires. Ce facteur géométrique rend parfaitement compte des évolutions structurales en fonction de la taille des constituants. A contrainte stérique équivalente, il a noté l'influence déterminante des contacts R-T qui rendent également compte d'évolutions structurales en fonction de l'élément de transition considéré.

Nous allons dans un premier temps étudier en détail les six types structuraux rencontrés dans les siliciures, germaniures et stannures ternaires de métal de transition et de lanthanoïde en examinant plus particulièrement le comportement des contacts R-X, T-X et R-T.

III-2- Descriptions structurales

Ces six types peuvent être partagés en deux groupes en fonction de leur relations structurales :

Un premier, regroupant les types **CeFeSi**, **TiNiSi** et **ZrNiAl**

Un second, composé des types **LaIrSi** et **LaPtSi**

Le type désordonné **CeCu₂** pouvant être considéré comme le chaînon manquant permettant de relier les deux groupes.

Les types du premier groupe **CeFeSi**, **TiNiSi** et **ZrNiAl** sont des dérivés ternaires des types binaires **Fe₂As**, **Co₂Si** et **Fe₂P**. Ils peuvent être regardés comme l'insertion d'un métalloïde dans les sites triangulaires plans d'un sous-réseau hexagonal de métal de transition (fig. 5). La règle d'insertion pour former ces types structuraux ainsi que les types apparentés **Pd₁₂Mn₄Ge₈** [26] et **FeRhP** [27] est de ne pas placer trois atomes métalloïdiques formant un triangle à la même cote z. Parmi tous les arrangements hexagonaux de chaînes métalloïdiques, seuls cinq respectent cette règle (fig.6). L'arrangement B conduit au type **Fe₂As** (fig.7a), l'arrangement C au type **Co₂Si** (fig.7b), l'association des arrangements A et D au type **Fe₂P** (Fig.7c). L'arrangement E n'apparaît pas dans ces trois types binaires, il n'est présent que dans le composé ternaire **Pd₁₂Mn₄Ge₈** (fig.7d). Le type **FeRhP** (fig.7e) contient les motifs A, C et D. Moyennant la contrainte citée précédemment, ces arrangements du métalloïde génèrent deux types de polyèdres centrés par le métal de transition : un tétraèdre et une pyramide à base carrée en proportion équivalente.

En examinant l'enchaînement de ces polyèdres, il apparaît que dans le type **Fe₂P** chaque tétraèdre partage ses arêtes avec celles de trois pyramides et inversement chaque pyramide est accolée à trois tétraèdres (fig.8a), dans le type **Co₂P** les tétraèdres et les pyramides sont accolés deux à deux (fig.8b) et des plans infinis de tétraèdres et de pyramides caractérisent le type **Fe₂As** (fig.8c). Dans des dérivés ternaires, ces différences

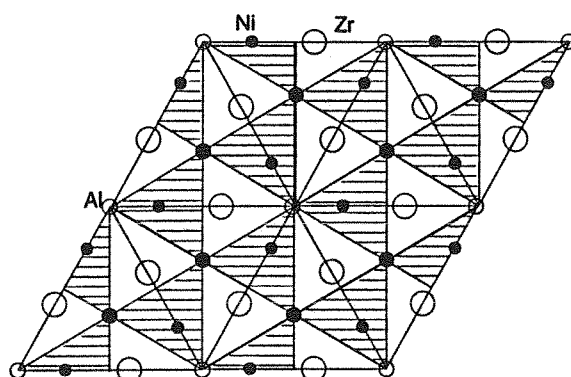


Figure 8a : Jonction des tétraèdres et pyramides dans le type Fe_7P -ZrNiAl

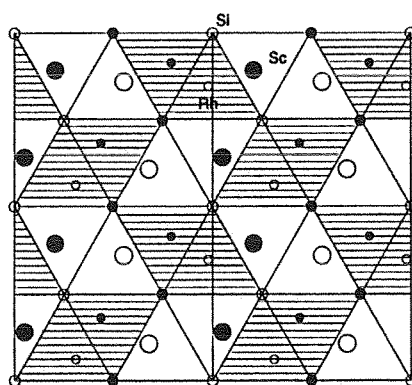


Figure 8b : Jonction des tétraèdres et pyramides dans le type Co_7P -ScRhSi

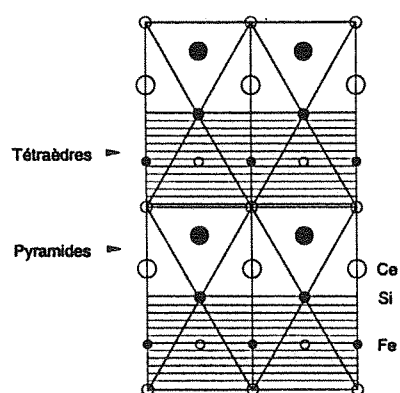


Figure 8c : Jonction des tétraèdres et pyramides dans le type Fe_7As -CeFeSi

d'enchaînement auront un effet déterminant sur la stabilité de chaque type en relation avec les tailles relatives des constituants car une forte "concaténation" des polyèdres ne permettra pas de modifier la taille d'un site par rapport à l'autre.

III-2-1- Cas du type Fe_2P

Dans le type Fe_2P , le sous réseau métalloïdique est parfaitement hexagonal, les atomes correspondants occupant les sites $(0,0,1/2)$ et $(1/3,2/3,0)$ de la maille hexagonale. En conséquence, et en rapport avec l'arrangement particulier à ce type la dimension d'un polyèdre conditionne la dimension de l'autre. Cette contrainte permet de comparer la taille de ces deux différents sites (fig. 9).

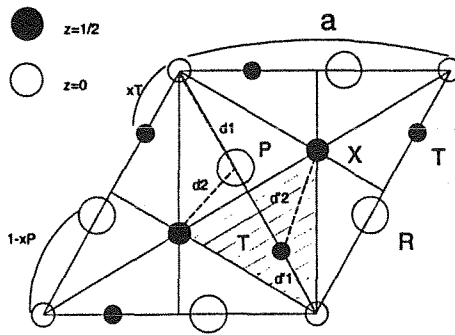


Figure 9 : Site tétraédrique et pyramidal engendré par le sous-réseau hexagonal de métal.

L'abscisse idéale de l'atome métallique en coordination pyramidale est donnée par la condition $d_1 = d_2$ qui conduit à un set de cinq distances T-X équivalente donnée par :

$$((1-x_p)a)^2 = (x_p - 1/2)^2 a^2 + a^2/12 + c^2/4$$

d'où :

$$x_p = 2/3 - 1/4 (c/a)^2 \quad (1)$$

Un calcul similaire donne l'abscisse idéale de l'atome métallique situé en site tétraédrique ($d'_1 = d'_2$) :

$$x_T = 1/3 - 1/4 (c/a)^2 \quad (2)$$

Les relations (1) et (2) permettent de calculer les distances T-X dans les deux sites :

$$d_p = (1/3 + 1/4(c/a)^2) a$$

$$d_T = (1/9 + 1/16(c/a)^4 + 1/12(c/a)^2)^{1/2} a$$

qui conduit pour un rapport c/a de l'ordre de 0.5 à :

$$d_p = 0.3959 a$$

$$d_T = 0.3685 a$$

Figure 10 : Abaque qui montre l'évolution de $z(X)$ avec c/a

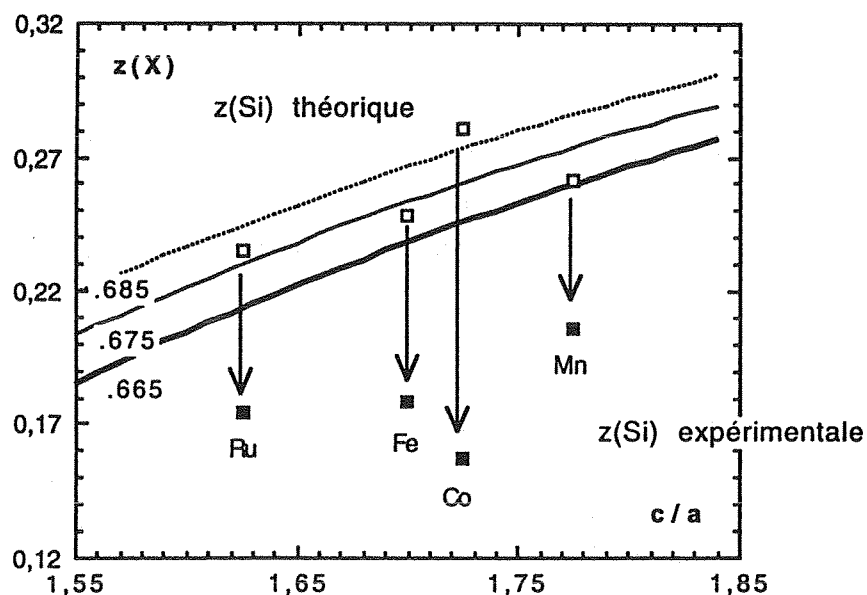
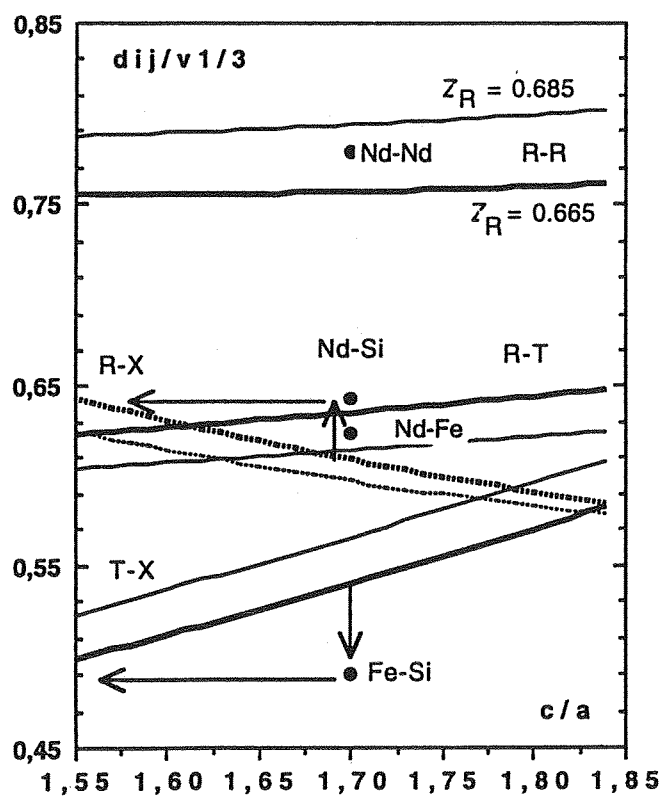


Figure 11 : Variation des distances interatomiques rapportée à la racine cubique du volume de maille en fonction de c/a



Ce type est donc caractérisé par deux sites à distances interatomiques et coordination en X voisines. Il est donc particulièrement adapté à des composés binaires ou à des composés ternaires où la taille des atomes métalliques est peu différente.

III-2-2- Cas du type CeFeSi

Le type CeFeSi-Fe₂As est par contre constitué de tranches de tétraèdres et de tranches de pyramides empilées suivant l'axe c. En ne considérant que les contacts R-X et T-X, la taille de chaque site est donc totalement indépendante de l'autre. Il peut s'adapter à chaque type d'atome métallique en modifiant ses paramètres ajustables tels que le rapport c/a et les cotes z_x et z_r du métalloïde et du métal R situé en site pyramidal.

Comme la position du métalloïde est également un paramètre ajustable, il est moins aisé d'établir des relations simples entre les tailles des deux sites comme dans le cas précédent. En raison de sa position cristallographique, l'élément T est par nature au centre de gravité de son tétraèdre de métalloïde. La relation qui définit la valeur de z_x pour laquelle l'élément R se place au centre de gravité du site pyramidal est donnée par la formule suivante qui dépend à la fois de la cote z_r du métal et du rapport c/a :

$$z_x = 1/2 + [4(c/a)^2 (1-2z_r)]^{-1/2} \quad (3)$$

Cette relation permet d'établir une abaque qui donne la valeur de z_x en fonction du rapport c/a pour diverses valeurs de z_r communément rencontrées dans les isotypes de CeFeSi étudiés. Ces valeurs idéales sont présentées sur la figure 10 pour des valeurs de z_r = .665, .675, .685. Sur la figure 10 sont également notées les valeurs expérimentales de z_{si} mesurées à partir des diffractogrammes neutroniques de composés NdTSi (T=Mn, Fe, Co, Ru) ainsi que les valeurs idéales correspondant au rapport c/a et à la cote z_r de ces composés calculées avec la relation (3). Nous pouvons remarquer que ces valeurs expérimentales s'écartent notablement de leur valeurs idéales. Dans son site, l'atome R est donc excentré. Les valeurs de z_{si} plus faibles que les valeurs théoriques indiquent que l'élément R est plus proche des atomes formant la base de la pyramide que de son sommet. Les raisons de cet écart à l'idéalité doivent être examinées en considérant les autres contacts interatomiques. La figure 11 présente, pour des valeurs z_x idéales, les variations des distances interatomiques rapportées à la racine cubique du volume (dimension d'une longueur) en fonction du rapport c/a et ce, pour deux valeurs de z_r (.665 et .685). Sur la figure 11 sont également représentées les distances interatomiques expérimentales mesurées dans le cas de NdFeSi d'après nos données de diffraction neutronique. En ne prenant en compte que les contacts R-X et T-X, il est aisé de remarquer que la structure pourrait adapter ses paramètres ajustables pour conduire à ces distances expérimentales tout en conservant des valeurs de z_x idéales. Deux voies sont à priori possibles : à c/a constant, la cote z_r peut être réduite (Flèches verticales),

à cote z_R constante le rapport c/a peut être réduit (Flèches horizontales). La réduction de z_R conduirait à une forte réduction des distances R-R en relation avec la forte dépendance de ces distances à la valeur de z_R (Figure 11). Cette diminution est certainement insupportable étant donné les distances expérimentales déjà proches de la somme des rayons métalliques. La réduction du rapport c/a entraînerait une réduction des distances RT et dans une moindre mesure des distances R-R (Cf. tableau 7 où sont présentées les pentes des différentes variations en fonction du rapport c/a). Cette réduction n'étant pas observée, il est raisonnable de penser que cette seconde possibilité est écartée en raison d'un trop fort accroissement des contacts R-T.

Tableau 7 : Pente de variation des divers atomes en contact en fonction du rapport c/a dans un composé de type CeFeSi à cotes z_X et z_R idéales.

i-j	$d(d_{ij})/d(c/a)$
T-X	.298
R-X	-.161
R-T	.072
R-R	.050
T-T	-.117

Les distances interatomiques pour l'ensemble des composés NdTSi sont présentées dans le tableau 8. Elles appellent les remarques suivantes :

- Les distances moyennes Nd-Si sont relativement constantes dans les quatre composés.
- Les distances T-Si suivent assez bien les tailles relatives des constituants métalliques.

Le type CeFeSi s'est donc adapté pour ajuster au mieux les contacts R-X et T-X. En outre, pour des contacts Nd-Si équivalents, les distances Nd-T se sont adaptées en fonction de la taille du métal T et sans doute également en fonction de l'affinité Nd-T, moyennement forte dans NdCoSi, très faible dans NdMnSi et intermédiaire dans les autres composés. Nous pouvons remarquer que, dans NdCoSi, ce rapprochement des éléments Nd-Co s'effectue au profit d'un accroissement, sans doute stabilisant, des distances Nd-Nd.

Tableau 9 : Caractéristiques cristallographiques de composés de type TiNiSi et PrPtGe isotype de CeCu₂ (PrPtGe Imma a été transformé en Pnma). Les distances en gras correspondent aux atomes qui se détachent nettement de la coordination)

Type	TiNiSi	ScFeSi	ScRhSi	ScPtSi	YNiSi	YNiSn	PrPtGe
a (Å)	6.1484	6.519	6.4736	6.566	6.870	7.126	7.292
b (Å)	3.6698	3.846	4.0500	4.130	4.155	4.439	4.438
c (Å)	7.0173	7.298	7.2483	7.275	7.205	7.674	7.616
x_R	0.0212	0.0133	0.0094	0.000	-0.0057	-0.0106	0
z_R	0.6803	0.6829	0.6893	0.700	0.7031	0.7039	0.7083
x_T	0.1420	0.1481	0.1568	0.1998	0.1869	0.1985	0.2051
z_T	0.0609	0.0588	0.0620	0.0835	0.0798	0.0843	0.0834
x_X	0.2651	0.2853	0.2857	0.305	0.304	0.3068	0.2949
z_X	0.3771	0.3803	0.3851	0.407	0.411	0.4128	0.4166
S_x	0.4071	0.4334	0.4425	0.5048	0.4909	0.5053	0.5
S_z	0.4380	0.4391	0.4471	0.4905	0.4908	0.4971	0.5
2x(R-X) (Å)	2.574	2.738	2.806	2.86	2.913	3.099	3.111
2x(R-X) (Å)	2.65	2.775	2.836	2.98	3.033	3.191	3.233
R-X (Å)	2.60	2.832	2.840	2.93	2.991	3.179	3.092
R-X (Å)	3.85	3.517	3.408	3.13	3.070	3.216	3.225
2x(T-X) (Å)	2.314	2.363	2.426	2.432	2.407	2.580	2.557
T-X (Å)	2.34	2.406	2.433	2.45	2.521	2.636	2.621
T-X (Å)	2.36	2.511	2.486	2.59	2.63	2.791	2.991
R-T (Å)	2.772	2.881	2.865	2.852	2.935	3.031	3.092
2x(R-T) (Å)	2.769	2.891	2.917	2.908	2.883	3.059	3.111
R-T (Å)	2.881	2.963	2.92	3.083	3.020	3.277	3.225
2x(R-T) (Å)	2.890	3.064	3.102	2.980	3.147	3.273	3.233
Moy. RX (Å)	2.816	2.896	2.922	2.957	2.992	3.164	3.167
Moy. RT (Å)	2.828	2.959	2.971	2.952	3.003	3.162	3.167

Ainsi, le type CeFeSi utilise tous ses paramètres ajustables pour obtenir un rapport des distances R-X aux distances T-X conforme aux différences de taille de ces constituants ($d_{RX}/d_{TX} = 1.31$ dans NdFeSi). Une déformation des polyèdres par rapport à l'idéalité, probablement liée à la prise en compte des autres contacts interatomiques est également à noter.

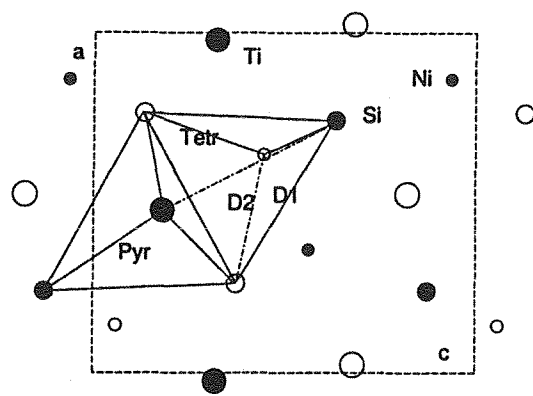
Tableau 8 : Distances interatomiques moyennes mesurées dans les composés NdTSi (T= Mn, Fe, Co, Ru) à partir des résultats de diffraction neutronique sur poudre.

Distances R-R	NdMnSi	NdFeSi	NdCoSi	NdRuSi
T-Si (Å)	2.540	2.380	2.280	2.412
Nd-Si (Å)	3.107	3.127	3.157	3.189
Nd-T (Å)	3.182	3.027	2.925	3.030
Nd-Nd (Å)	3.776	3.778	3.885	3.839
T-T (Å)	2.901	2.877	2.835	2.965

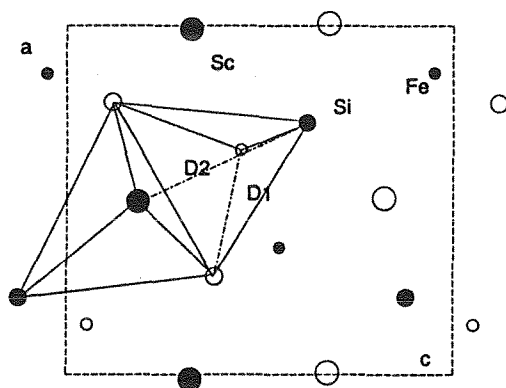
III-2-3- Cas du type TiNiSi

Les composés décrits comme isotypes de TiNiSi sont largement représentés parmi les ternaires équiatomiques RTX. Ce type présente la particularité d'exhiber une très grande variabilité de ses paramètres ajustables : coordonnées atomiques et paramètres de maille. Sa symétrie plus basse (orthorhombique) et ses six coordonnées atomiques ajustables ne permettent pas de présenter des variations de taille de sites comme dans les cas précédents. En ce qui concerne les tailles relatives des sites tétraédriques et pyramidaux, nous pouvons raisonnablement penser que l'enchaînement deux à deux de sites identiques doit permettre une meilleure adaptation de chaque site à la taille de l'atome qui y est inséré. Du point de vue des contraintes stériques, nous pouvons donc penser qu'il se comportera de manière intermédiaire par rapport aux types CeFeSi et ZrNiAl. Une vérification de cette hypothèse consisterait à affiner sur monocristal deux composés de métal T et métalloïde identique et d'éléments R très différents en taille et à examiner comment évoluent les coordonnées atomiques et la moyenne des distances interatomiques dans chaque site.

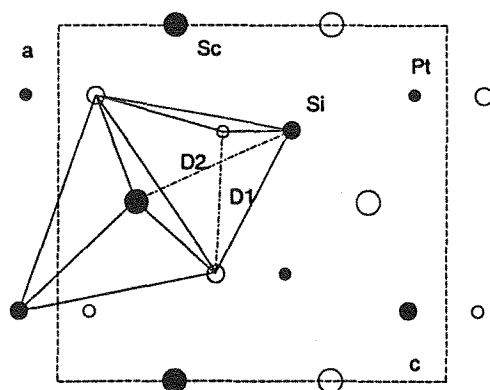
Sa grande variabilité s'exprime surtout par le comportement de ce type vis-à-vis de l'insertion dans le site tétraédrique d'éléments T très différents. Nous disposons à ce sujet d'une certaine quantité d'informations puisque nombre de siliciures de scandium et de



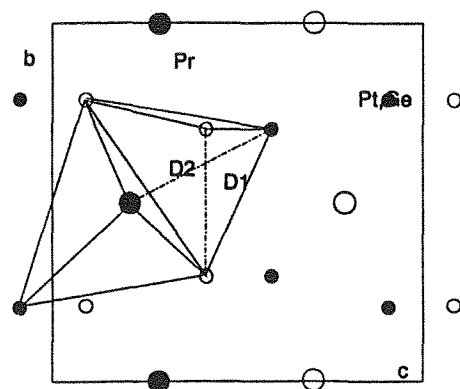
TiNiSi



ScFeSi



ScPtSi



Pr(Pt₅Ge₃)₂

Figure 12 : Projections de divers composés de type TiNiSi et de PrPtGe isotype de CeCu₂

métaux de transition ont fait l'objet de déterminations structurales sur monocristaux. Le tableau 9 présente les caractéristiques de divers isotypes de TiNiSi affinés sur monocristal : ScFeSi[28], ScRhSi[29], ScPtSi[29] à élément T différent, YNiSi[29] et YNiSn[30] à élément X différents ainsi que le type de base TiNiSi et PrPtGe, isotype de CeCu₂, pour comparaison. Les sommes $S_x = x_x + x_T$ et $S_z = z_x + z_T$ qui mesurent, selon E. Hovestreydt [29], le degré d'apparement du type TiNiSi au type CeCu₂, sont également indiquées. La figure 12 présente les projections le long du petit paramètre des composés TiNiSi, ScFeSi, ScPtSi et PrPtGe.

L'examen du tableau 9 montre que les coordonnées atomiques des composés d'éléments T situés dans la colonne du cobalt et surtout du nickel se rapprochent fortement des coordonnées de CeCu₂. Ces composés s'apparentent donc plus à un composé de type CeCu₂, ordonné qu'à un composé de type TiNiSi. Parallèlement, on note une profonde modification de la coordination en métalloïde des métaux T et R. L'atome T situé en site tétraédrique passe en coordination 3+1 assimilable à une coordination triangulaire plane alors que l'atome R situé en coordination pyramidale passe en coordination 5+1 assimilable à une coordination octaédrique. Simultanément, le métal de transition se rapproche du lanthanoïde qui s'entoure d'une coordination homogène en éléments T et X.

L'examen de la figure 12 montre que la projection hexagonale du sous réseau de métalloïde dans le type TiNiSi se déforme graduellement lorsque les métaux T se déplacent vers la droite du tableau périodique, confirmant ainsi la transition du type TiNiSi vers le type CeCu₂.

Ces constatations montrent bien la versatilité du type TiNiSi qui se comporte soit comme un type TiNiSi "vrai" soit comme un type CeCu₂, ordonné. Elles montrent également l'ambiguïté de positionnement du type CeCu₂, dans un schéma de relations structurales.

Si l'on considère les coordinations rencontrées dans ScPtSi, on peut regarder également cette forme du type TiNiSi comme une variété ternaire ordonnée du binaire AlB₂, dans laquelle le sous réseau hexagonal de métalloïde serait à moitié substitué par le métal de transition. Chaque plan ainsi substitué serait translaté par rapport aux plans adjacents du vecteur (1/3, -1/3, 0) dans la maille hexagonale, de manière à mettre en vis-à-vis le métal de transition et les métalloïdes des plans adjacents. La figure 13 présente cette suite de transformations permettant de passer du type AlB₂ au type TiNiSi (ScPtSi) en passant par le type Ni₂In. Après substitution chaque plan hexagonal se déforme pour créer une liaison T-X supplémentaire (coordination 3+1) qui semble cependant être relativement labile si l'on considère l'évolution des paramètres de réseau dans la série RPtSi (Tableau 10). Dans celle-ci la variation du paramètre a est nettement plus forte que celles des paramètres b et c.

Figure 13a : Projection selon $[100]$ de la structure de $GdGe_2$ type AlB_2

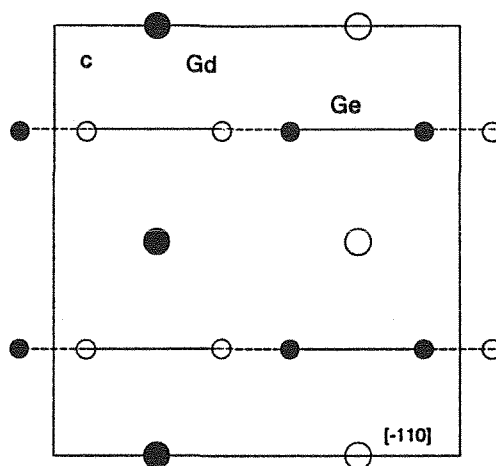


Figure 13b : Projection selon $[100]$ de la structure de $GdCuGe$ type Ni_2In (Structure de AlB_2 substituée)

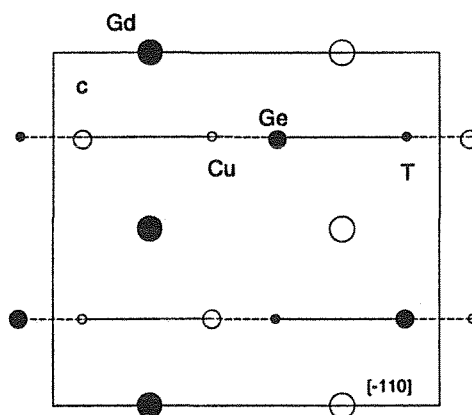
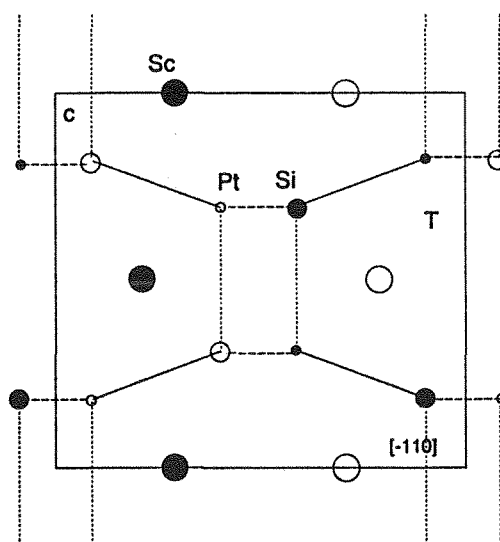


Figure 13c : Projection selon $[010]$ de la structure de $ScPtSi$ (Déformation de la structure Ni_2In)



Comme la liaison incriminée est essentiellement dirigée le long de ce paramètre a , il est raisonnable de penser que ce contact disparaît dans les composés des plus gros éléments R. La labilisation de cette liaison peut expliquer l'existence du type $CeCu_2$. Comme la coordination du lanthanoïde est homogène en métal de transition et métalloïde, l'inversion des populations dans chaque plan hexagonal T-X ne doit pas profondément modifier l'entourage du métal R. L'existence d'un empilement de plans hexagonaux T-X alternativement décalés de $(1/3, -1/3, 0)$ ne peut donc être corrélée qu'à la formation de la liaison T-X interplanaire. Si celle-ci devient extrêmement faible comme dans les composés de gros lanthanoïdes, des fautes d'empilement qui conduiraient à une succession de deux plans non décalés perturberaient peu le système. Ainsi, bien que chaque plan hexagonal conserverait l'ordre des sous-réseaux T et X, un certain nombre de fautes d'empilement créeraient une impression de désordre dans ces sous réseaux. Compte tenu de cette hypothèse, il est donc raisonnable, dans la série $RPtGe$, que les composés des petits éléments des terres rares soient ordonnés de type $TiNiSi$ et que les composés de lanthanoïdes plus gros soient de type $CeCu_2$ (labilisation de la liaison T-X interplanaire).

Tableau 10 : Variation des paramètres de réseau dans la série $RPtSi$

Composés	a (Å)	b (Å)	c (Å)
ScPtSi	6.566	4.130	7.275
TbPtSi	7.0045	4.2743	7.426
dp/p (%)	+6.7	+3.5	+2.1

III-2-4- Cas des types $LaPtSi$ et $LaIrSi$

Les types structuraux $LaPtSi$ et $LaIrSi$ appartenant au deuxième groupe se distinguent des types $CeFeSi$, $TiNiSi$ et $ZrNiAl$. Ils ne présentent pas les mêmes entités structurales (métal de transition en site tétraédrique et lanthanoïde en site pyramidal). Par contre, il sont relativement proches de certains composés de type $TiNiSi$ tels que $ScPtSi$. Le type $LaPtSi$ peut être considéré comme une variété ternaire ordonnée du type $ThSi_2$. La coordination du métal de transition est triangulaire plan en métalloïde et celle de l'élément des terres rares est prismatique en métalloïde. La coordination du lanthanoïde en métal de transition est similaire avec également une coordination prismatique (fig. 14). Le rapport des distances R-X aux distances T-X est élevé en relation avec l'apparition de ce type

Figure 14a : *Enchaînement des octaèdres dans ScPtGe type TiNiSi*

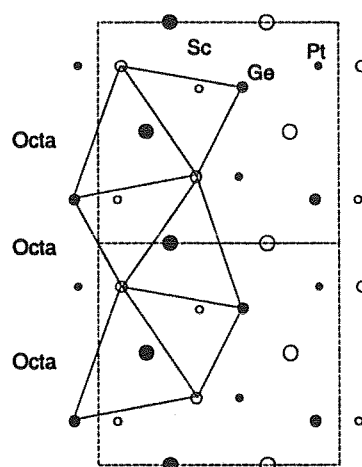


Figure 14b : *Enchaînement mixte d'octaèdres et de prisme dans NdPtGe type CeCu₂*

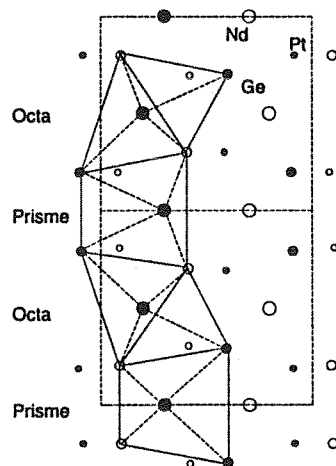
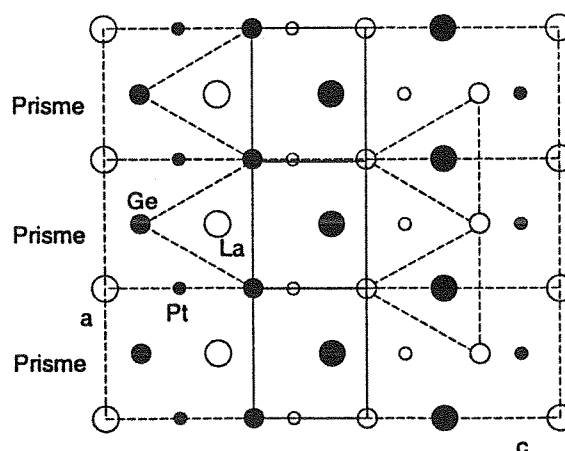


Figure 14c : *Enchaînement des prismes trigonaux dans LaPtGe type LaPtSi*



uniquement pour les terres rares les plus grosses. Le sous réseau T-X est tridimensionnel. Il se rapproche ainsi du type LaIrSi également caractérisé par la coordination triangulaire du métal de transition. La coordination du métal R en métalloïde est plus complexe.

III-3- Diagramme de stabilité

Outre le critère géométrique, l'apparition d'un type ou de l'autre semble corrélée entre autres à un effet de concentration électronique puisque les siliciures de rhodium et d'iridium de terres rares +III sont de type LaIrSi ainsi que les siliciures de platine ou palladium de métaux +II (alcalino terreux ou Eu +II). Par contre les siliciures de platine et de terres rares +III sont isotypes de LaPtSi.

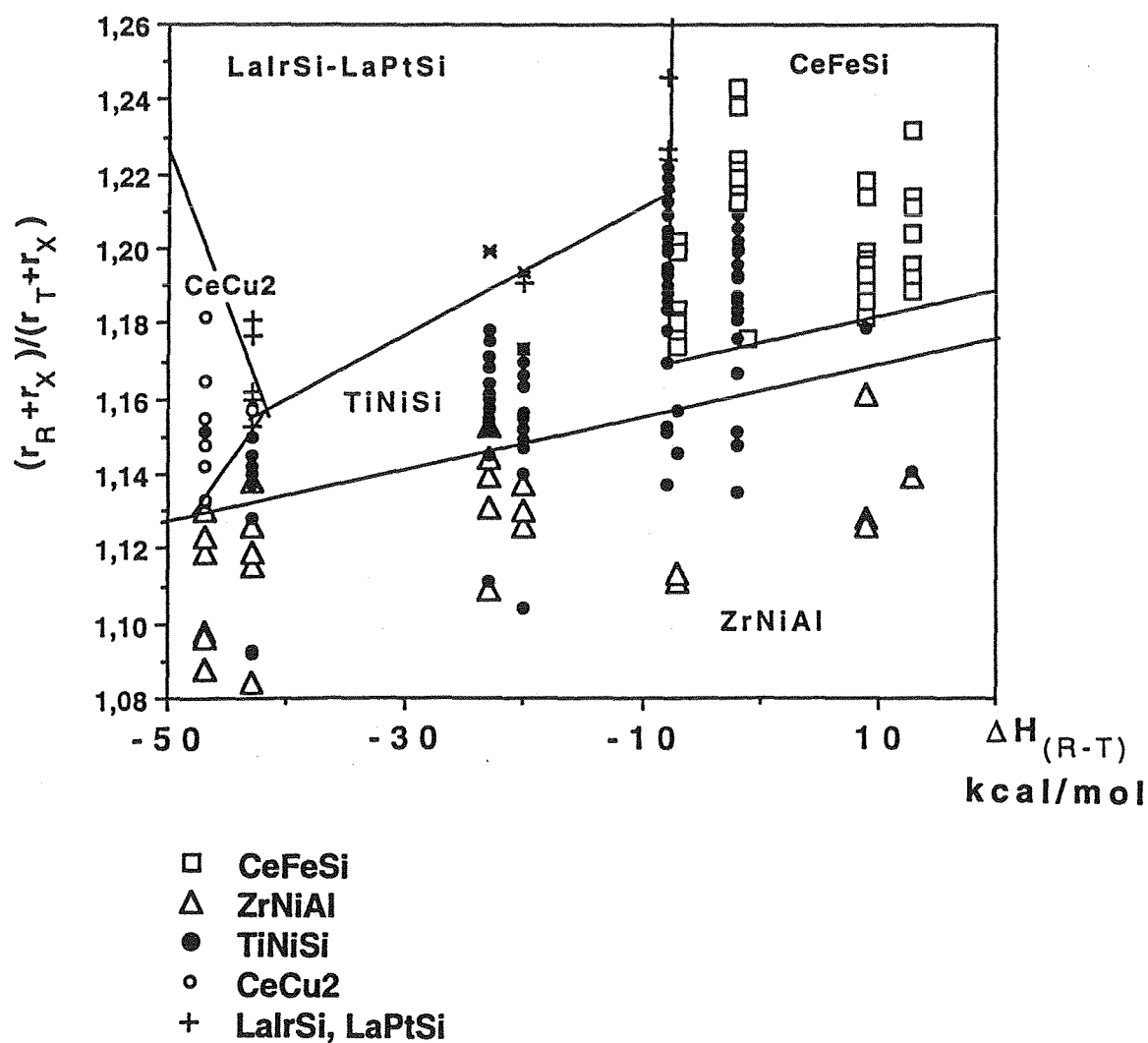
Forts de ces considérations, nous pouvons maintenant examiner les évolutions structurales en fonction de la nature des constituants et tenter d'élaborer un diagramme permettant une séparation des divers types structuraux.

Deux conditions ressortent de cet examen : un facteur géométrique lié au tailles relatives des constituants et probablement un facteur qui dépend du degré d'interaction R-T.

L'examen des différents types présents montre que la coordination et la taille relative des sites présentent de fortes discontinuités. Les types ZrNiAl, TiNiSi et CeFeSi bien que types dérivés de composés binaires présentent à des degrés divers certaines possibilités d'adaptation. En raison de la faible "concaténation" des polyèdres identiques, le type hexagonal ZrNiAl présente peu de possibilité d'adaptation et sera réservé aux systèmes présentant de faibles différences de taille de leurs constituants. Le type CeFeSi au contraire peut aisément modifier la taille de ses sites, la limitation provenant de la prise en compte de contacts additionnels : R-T et R-R. Le type TiNiSi intermédiaire peut dans une moindre mesure modifier la taille de ses sites. Par contre, le grand nombre de paramètres ajustables permet de profondes modifications de la coordination, le petit métal T passant d'une coordination 4 à une coordination 3+1 alors que le gros métal R passe de coordination 5 à la coordination 5+1. Ce changement de coordination métalloïdique du métal de transition et du lanthanoïde opérant simultanément induit une modification des contacts R-T. Enfin les types LaIrSi et LaPtSi caractérisés par les coordinations TX_3 et RX_6 seront plus particulièrement adaptés à des éléments T et R très différents en taille.

Le degré de contact R-T ressort également de notre examen. Les types LaIrSi et LaPtSi ainsi que le type TiNiSi lorsqu'il s'apparente au type CeCu₂ présentent une coordination du lanthanoïde en métal de transition comparable à sa coordination en métalloïde. Il devront donc être réservés aux composés d'éléments de transition à forte affinité pour l'élément des terres rares. Ces trois types sont caractérisés par six atomes de

Figure 15 : Diagramme de stabilité des structures types rencontrées pour les phases équiatomiques RTX.



métal de transition proches voisins de l'atome de lanthanoïde. Le type CeFeSi caractérisé par quatre contacts lanthanoïde-métal de transition proches voisins sera lui plus particulièrement adapté aux composés associant des éléments R et T à faible affinité. Il est plus délicat d'établir une échelle de force des contacts R-T entre les types CeFeSi, TiNiSi et ZrNiAl. Nous disposons cependant de données concernant les types binaires correspondants. Dans les phosphures et arséniures des études sous pression et par spectrométrie Mössbauer avaient amené J.P. Sénateur [31] à conclure à un accroissement des interactions métalliques du type CeFeSi vers le type TiNiSi en passant par le type ZrNiAl. Ces résultats signifieraient donc que les types CeFeSi, ZrNiAl et TiNiSi seraient de plus en plus adaptés à une croissance de l'affinité lanthanoïde-métal de transition.

En prenant en compte ces considérations, nous avons établi un diagramme bidimensionnel d'existence des différents types structuraux équiatomiques dans les siliciures, germaniures et stannures de terres rares et de métaux de transition du groupe du fer et du manganèse. Sur l'axe correspondant au critère géométrique nous avons fait figurer le rapport $q = (r_R + r_X)/(r_T + r_X)$ qui nous paraît rendre le mieux compte du critère taille. En effet il ne faut pas négliger le rôle de la taille de X qui a un effet "gommant" des différences de tailles des atomes métalliques en pondérant ce rapport par l'addition d'une quantité constante aux deux rayons. Sur l'autre axe nous avons porté les **enthalpies de formation des binaires RT** qui, bien que tirées du modèle empirique de Miedema [32], rendent mieux compte des évolutions structurales que les diverses échelles d'électronégativité connues.

Le diagramme présenté sur la figure 15 montre une assez bonne séparation des différents types en fonction des critères choisis. Pour les faibles valeurs de q le domaine est largement occupé par les isotypes de ZrNiAl qui sont, comme nous l'avons noté précédemment, caractérisés par une faible différenciation de la taille des sites. Le domaine où q présente une forte valeur est occupé par les types LaIrSi et LaPtSi dans la partie du diagramme correspondant aux métaux de transition ayant une forte affinité pour le lanthanoïde et par le type CeFeSi dans la partie correspondant aux faibles interactions lanthanoïde-métal de transition. Toute la partie centrale du diagramme est occupée par les isotypes de TiNiSi et CeCu₂, cette partie s'élargissant vers le domaine correspondant aux interactions R-T les plus fortes. On note en effet une faible représentation des isotypes de TiNiSi dans le domaine à faible interaction lanthanoïde-métal de transition au profit des types CeFeSi et ZrNiAl en accord avec les conclusions de R. Sénateur au sujet de la variation des interactions métalliques dans ces trois types. Ce diagramme ne sépare bien entendu pas parfaitement les divers types. On peut incriminer les paramètres utilisés : les enthalpies de formation des composés RT ne constituent sans doute qu'une grossière approximation. En outre, nombre de composés de la famille structurale CeFeSi, TiNiSi et ZrNiAl présentent des transformations allotropiques en fonction de la température qui ne

pourront bien entendu jamais être prises en compte par un tel diagramme. Néanmoins, ce diagramme peut constituer un guide dans le but d'étendre l'étude des isotypes de CeFeSi à des phases supplémentaires ou à des solutions solides intéressantes.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1 BODAK(O.I.), GLADYSHEVSKII(E.I.), KRIPYAKEVICH(P.I.)
Zh. Struct. Khim. 1970,11,283
- 2 KNIGENKO and al.
Vest. L'vovsk. Univ. Ser. Khim (1977), 19, 68.
- 3 H. KIDO, T. HOSHIKAWA, M. SHIMADA AND M. KOIZUMI,
Phys. Stat. Sol. A, 88, (1985) K39
- 4 S.A. NIKITIN, T.I. IVANOVA, O.V. NEKRASOVA, R.S. TORCHINOVA, YU.F. POPOV, O.N. KORYASOVA, YE.A. KLYUCHNIKOVA
Phys.Met.Metalov. Vol 64, n°6, 25-30, 1987
- 5 H. KIDO, T. HOSHIKAWA, M. TAGAMI
Osaka Shi, Japan, 536, 94(1), 232, 1986
- 6 C. GODARD
Communication privée
- 7 W. DÖRRSCHEIDT and H. SCHÄCHER
Zeitschrift für Naturforschung, teil B; 31B, 1050-1052 (1976)
- 8 W. DÖRRSCHEIDT , N. NIESS and H. SCHÄCHER
Zeitschrift für Naturforschung, teil B; 31B, 890-891 (1976)
- 9 O.I. BODAK, E.I. GLADYSHEVSKII, P.I. KRIPYAKEVICH,
Inorganic Materials 2(12), 1861-1864 (1966)
- 10 K.S.V.L. NARASIMHAN, V.U.S. RAO, W.E. WALLACE AND I. POP,
AIP Conf. Proc., 29, (1975) 594
- 11 E. HOVESTREYDT,
J. Less-Common Metals, 143 (1988) 25
- 12 M.R. BALLESTRACCI and G. ASTIER,
C.R. Acad. Sci. (Paris) Ser. B. 286 (1978) 109
- 13 D. ROSSI, R. MARAZZA, D. MAZZONE and R. FERRO
Less-Common Metals, 59 (1978) 79-83
- 14 WANG-XIAN-ZHONG, B. LLORET, WEE LAM NG, B. CHEVALIER, J. ETOURNEAU and P. HAGENMULLER,
Rev.Chim.Min. , 22, 711 (1985)
- 15 C.U. SEGRE,
Thesis, Univ. of California at San Diego, U.S.A.(1981)

- 16 M. MEOT-MEYER, G. VENTURINI, B. MALAMAN, E. Mc RAE et B. ROQUES
Mat. Res. Bull. 20 (1985) 1009-1014
- 17 M. HIRJAK, B. CHEVALIER, J. ETOURNEAU and P. HAGENMULLER,
Materials Research Bulletin, 19, 727-733 (1984)
- 18 P. GRAVEREAU, B. LLORET, B. CHEVALIER and J. ETOURNEAU
Acta Cryst. C43 (1987) 1455-1457
- 19 B. LLORET, B. CHEVALIER, P. LEJAY et J. ETOURNEAU,
C.R. Acad. Sci. (Paris) SerII. t.303, n°13, (1986)
- 20 G. VENTURINI, M. MEOT-MEYER et B. ROQUES
J. Less-Common Met. 107 (1985) L5-L7
- 21 M. MEYER, G. VENTURINI, B. MALAMAN, J. STEINMETZ et B. ROQUES
Mat. Res. Bull. 18 (1983) 1529-1535
- 22 M. FRANCOIS, G. VENTURINI, E. Mc RAE, B. MALAMAN, B. ROQUES
J. Less Common Met., 128, (1987) 249-257
- 23 H.F. BRAUN and C.U. SEGREE,
Ternary Superconductors, Proceedings of the international conference, Lake Geneva
1980, 239-242 (1981)
- 24 A.I. MARTYNOV AND S.S. BATSANOV,
Russ. J. Inorg. Chem., 25 (1980) 1737
- 25 VENTURINI(G.)
Doctorat d'Etat, 1989, Université de Nancy I, France.
- 26 G. VENTURINI, B. MALAMAN, J. STEINMETZ et B. ROQUES
Mat. Res. Bull. 16 (1981) 715-722
- 27 B. CHENEVIER
Doctorat d'Etat, 1989, Université J. Fournier de Grenoble, France.
- 28 B. CHABOT, N. ENGEL, and E. PARTHE,
J. Less Common Metals, 96 (1984) 331-340
- 29 E. HOVESTREYDT, N. ENGEL, K. KLEPP, B. CHABOT AND E. PARTHE,
J. Less Common Metals, 85 (1982) 247
- 30 M. FRANCOIS, B. MALAMAN, G. VENTURINI, J. STEINMETZ et B. ROQUES
J. Less-Common Met. 108 (1985) 45-51
- 31 J.P. SENATEUR, A. ROUAULT, R. FRUCHART, J.J. CAPPONI AND M. PERROUX,
Mat. Res. Bull., 11 (1976) 631
- 32 A.R. MIEDEMA,
J. Less Common Metals, 46 (1976) 67
- 33 "Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases"
P. VILLARS and L.D. CALVERT

CHAPITRE III

ETUDE MAGNETIQUE DES PHASES RTX

(R = La et Ln; T = Fe, Co, Ru, Os; X = Si, Ge)

Chaque série de composés fait l'objet d'une étude approfondie par mesures de susceptibilité, diffraction des neutrons et, dans le cas des alliages au fer, spectrométrie Mössbauer (^{57}Fe). Les données expérimentales ont été analysées en utilisant les diverses procédures décrites au chapitre I.

La plupart des composés ont été étudiés par diffraction des neutrons sur échantillons pulvérulents, à l'exception de ceux au samarium et au gadolinium en raison de leurs coefficients d'absorption trop élevés à la longueur d'onde utilisée ($\sim 2.5 \text{ \AA}$). Les effets de texture ont été corrigés (Cf. chap. I). Les valeurs des facteurs f_{cor} obtenues ($f_{\text{cor}} > 1$ i.e. morphologie en plaquettes des cristallites) reflètent l'importance de l'orientation préférentielle dans les différents composés et confirment la validité de cette correction. Dans le cas de DyFeSi, un porte-échantillon annulaire, utilisé afin de réduire l'absorption élevée de cet élément, permet d'ailleurs de minimiser cet effet ($f_{\text{cor}} \neq 1$).

Comme dans la structure type CeFeSi (P4/nmm), les éléments R, T et X occupent respectivement les sites 2(c) [$1/4, 1/4, z_R \sim 0.67$], 2(a) [$1/4, 3/4, 0$] et 2(c) [$1/4, 1/4, z_X \sim 0.17$], les affinements ont été menés avec, comme paramètres ajustables, le facteur d'échelle, z_R , z_X , f_{cor} et μ_R . Leurs valeurs ainsi que les intensités calculées et observées, les constantes de réseau et le facteur résiduel sont regroupés dans les tableaux situés en annexe de ce mémoire.

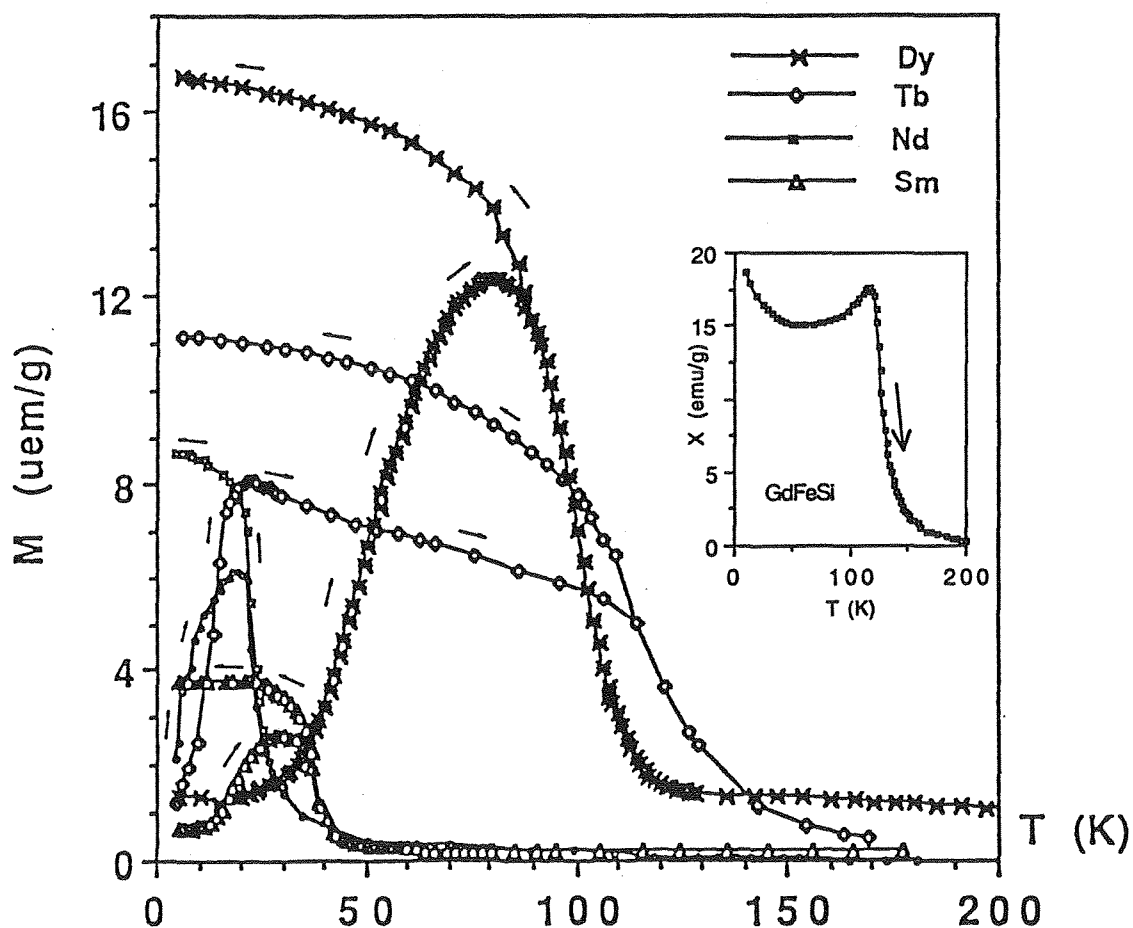
Enfin, dans chaque cas, des essais d'affinement des intensités nucléaires ne mettent en évidence aucun mélange métal de transition - métalloïde sur les sites 2(a) et 2(c).

Tableau 11 : *RFeSi* : Principaux paramètres magnétiques

Compounds	$T_c (\pm 2)$ (K)	Θ_p (K)	μ_{eff} (μ_B)	$g \sqrt{J(J+1)}$ (μ_B)	H_c à 4.2 K (kG)	M (4.2 K, 20 kG) (μ_B)	gJ (μ_B)
LaFeSi	-	-	-	0	-	-	0
CeFeSi	-	-	-	2.54	-	-	2.14
PrFeSi	-	35	3.62	3.58	-	-	3.2
NdFeSi	25	20	3.90	3.62	1.4	1.4	3.28
SmFeSi*	40	-	-	0.84	2.2	0.3	0.72
GdFeSi	135	165	8.09	7.94	0.0	7.1	7
TbFeSi	125	110	9.62	9.72	9	4.1	9
DyFeSi	110	75	10.57	10.63	5.4	5.2	10

*La susceptibilité magnétique de SmFeSi ne suit pas une loi type Curie-Weiss.

Figure 15 : Variation thermique de l'aimantation mesurées sur les composés *RFeSi* ($R = Nd, Sm, Tb, Dy$) $H = 500$ G



Nous présentons, dans un premier temps, tous les résultats expérimentaux. Une discussion d'ensemble est ensuite proposée en fin de ce chapitre.

I- ETUDE MAGNETIQUE DES COMPOSES RFeSi (R=La-Sm, Gd-Ho, Yb).

I-1- Mesures magnétiques.

Les phases RFeSi étaient les premiers isotopes de CeFeSi connus [1]. C'est donc sur ces phases que nous avons débuté nos investigations. Les composés HoFeSi et YbFeSi n'ont pu être isolés suffisamment purs pour une étude magnétique correcte.

Les résultats de nos mesures sont regroupés dans le tableau 11.

I-1-1- Domaine paramagnétique (Balance de Faraday).

Les susceptibilités de LaFeSi et CeFeSi sont très faibles (quelques 10^{-6} uem/g) et indépendantes de la température. Ces deux composés ont donc un comportement paramagnétique de Pauli.

Ce comportement indique que le fer ne porte pas de moment magnétique, comme dans ses autres siliciures ternaires RFe_2Si_2 et $RFeSi_2$ [2,3]. Dans CeFeSi, le cérium est dans un état de valence intermédiaire en accord avec les conclusions tirées des variations des paramètres de maille observées dans cette série. Un comportement similaire a été observé dans les phases $CeFe_2Si_2$ et $CeFeSi_2$ [2,3].

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

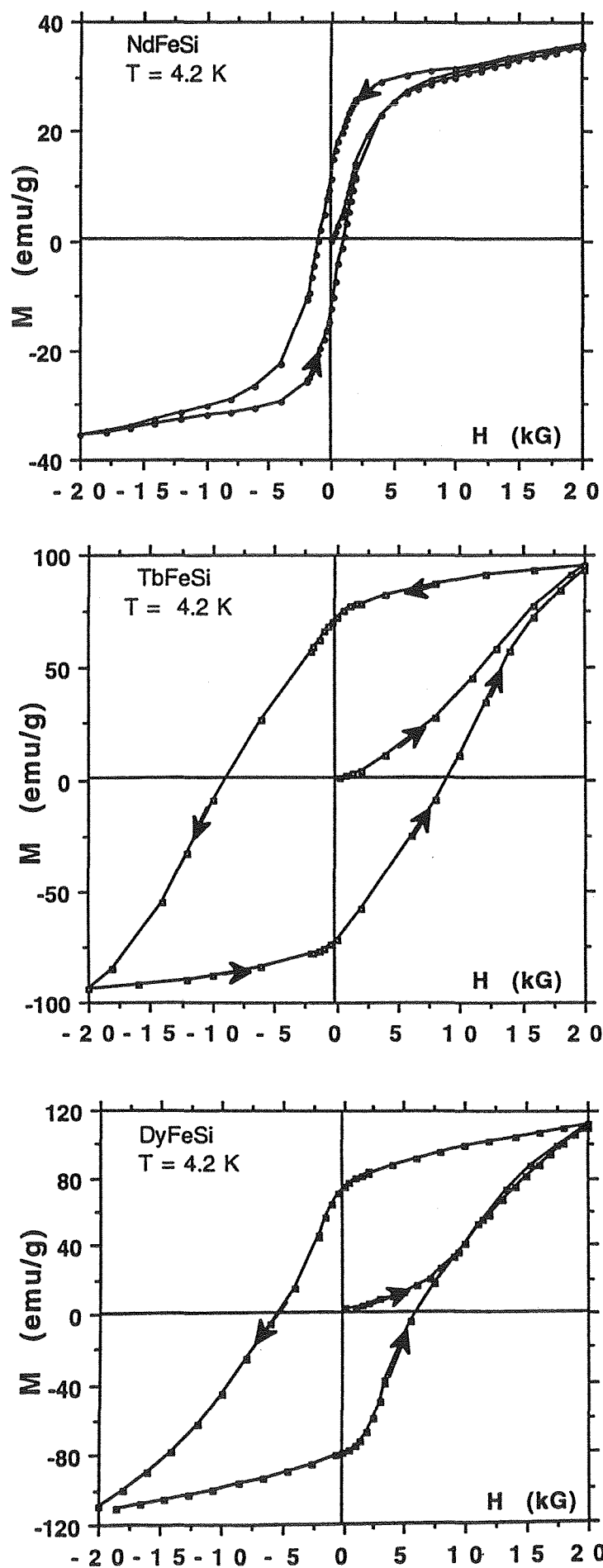
Les moments effectifs déduits des mesures de susceptibilité dans le domaine paramagnétique sont en bon accord avec ceux calculés pour les ions trivalents libres des lanthanoïdes concernés; l'absence de moment sur le fer s'en trouve confirmée.

I-1-2- Détermination des transitions magnétiques (Magnétomètre de Foner)

Les variations thermiques de l'aimantation (entre 4.2 K et l'ambiante) sous faibles champs sont rassemblées sur la figure 16.

Aucune transition magnétique n'est observée au dessus de 4.2 K pour PrFeSi. Tous les autres composés (de NdFeSi à DyFeSi) sont ferromagnétiques (Cf. tableau 11). La mise en ordre du sous-réseau lanthanoïdique est caractérisée par des températures de transition relativement élevées (de 25 K à 135 K).

Figure 17 : NdFeSi, TbFeSi et DyFeSi; *Cycle d'hystérésis à 4.2 K*



L'allure des courbes thermomagnétiques (à l'exception du gadolinium) est caractéristique de l'existence d'une forte anisotropie magnétique dans ces composés. A 4.2 K, les domaines magnétiques sont "figés" et, le champ extérieur étant inférieur au champ coercitif, l'aimantation ne parvient pas à aligner les différents domaines. Lorsque la température augmente, le champ coercitif diminue (*les constantes d'anisotropie K_i diminuent lorsque T croît*) et le champ magnétique appliqué peut retourner l'aimantation de l'échantillon. Le retour à 4.2 K sous champ appliqué permet ensuite de retrouver le comportement classique attendu pour un matériau ferromagnétique (fig. 16). Ces observations sont en accord avec les valeurs des moments mesurés à 4.2 K sous 20 kG, largement inférieures aux valeurs théoriques des moments des ions libres (tableau 11). De plus, certains de ces composés présentent de larges champs coercitifs (TbFeSi : ~ 9 kG à 4,2 K), témoins d'une forte anisotropie uniaxiale dans ces matériaux (fig. 17).

Dans GdFeSi ($H_c=0$), la valeur du moment à saturation correspond bien à la valeur calculée dans l'état ordonné ($gJ=7\mu_B$). Ce résultat est en accord avec le comportement isotrope de l'ion libre Gd³⁺ (ion ⁷S, répartition électronique sphérique autour du noyau).

Les températures de Curie suivent assez bien l'évolution du facteur de GENNES en ce qui concerne les lanthanoïdes légers et s'en écartent nettement pour les éléments de la deuxième partie de la série des lanthanoïdes (Gd-Dy)

I-2- Diffraction des neutrons. ($\lambda = 2.5203 \text{ \AA}$)

I-2-1- Domaine paramagnétique.

I-2-1-1- Résultats des affinements.

L'analyse des diagrammes de diffraction neutronique obtenus dans le domaine paramagnétique (figure 18) confirme que NdFeSi, TbFeSi et DyFeSi cristallisent dans le système quadratique de la structure type CeFeSi.

Les paramètres de maille déduits des spectres neutroniques sont les suivants :

$$\text{NdFeSi} \text{ ---> } a = 4.069(1) \text{ \AA} \quad c = 6.918(2) \text{ \AA}$$

$$\text{TbFeSi} \text{ ---> } a = 3.984(1) \text{ \AA} \quad c = 6.827(3) \text{ \AA}$$

$$\text{DyFeSi} \text{ ---> } a = 3.948(2) \text{ \AA} \quad c = 6.844(4) \text{ \AA}$$

Figure 19 : Structure magnétique des composés $RFeSi$ ($R = Nd, Tb, Dy$) déduite de la diffraction des neutrons

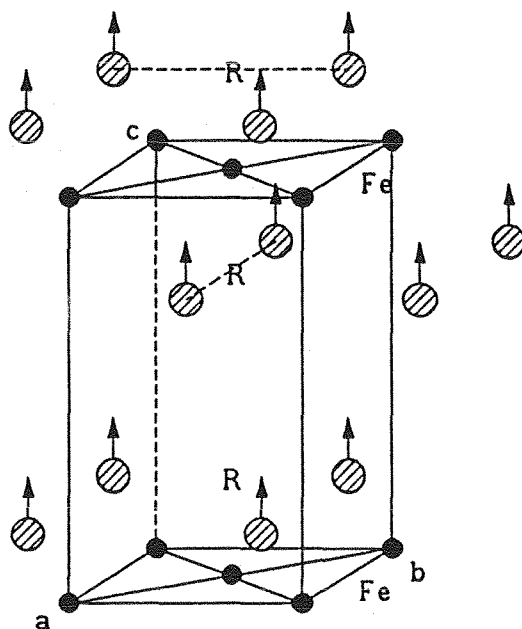
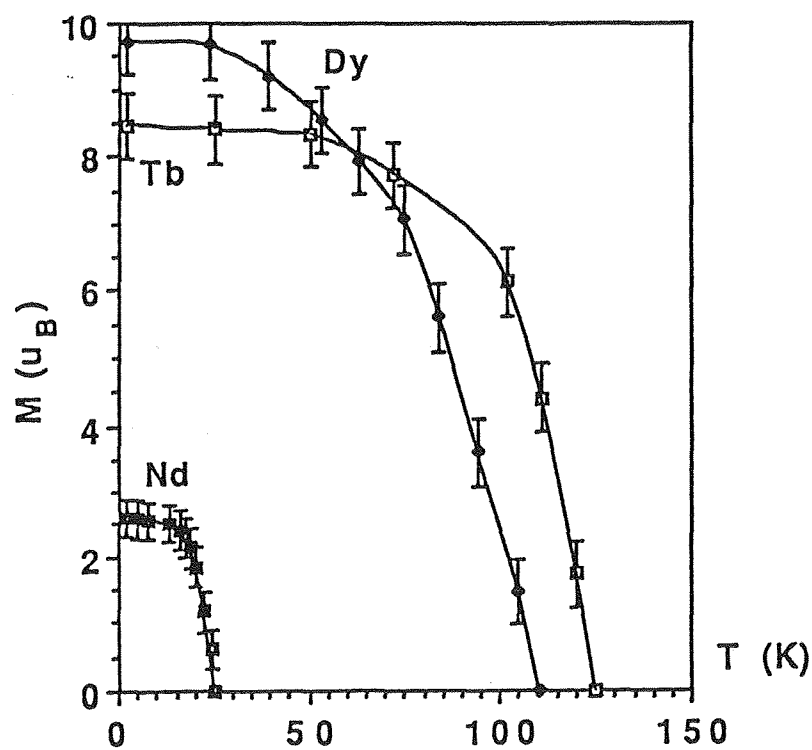


Figure 20 : Variations thermiques des moments des lanthanoïdes dans les composés $RFeSi$ ($R = Nd, Tb, Dy$) déduite de la diffraction des neutrons



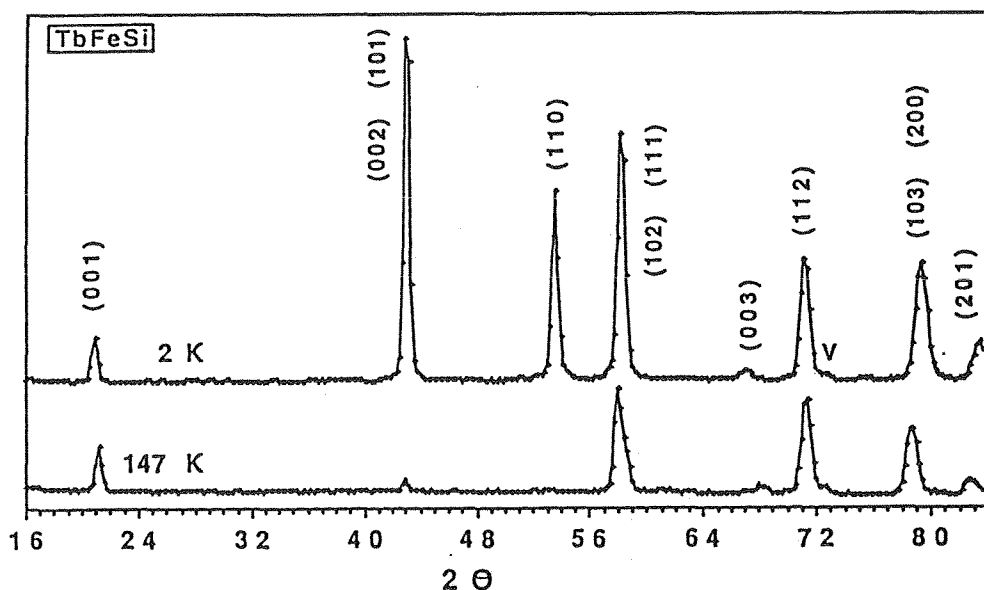


Figure 18 : *TbFeSi* : Diagrammes de diffraction neutronique à 147 et 2 K

Des essais d'affinement des intensités nucléaires permettent d'éliminer la possibilité d'éventuelles substitutions Fe-Si sur leurs sites respectifs.

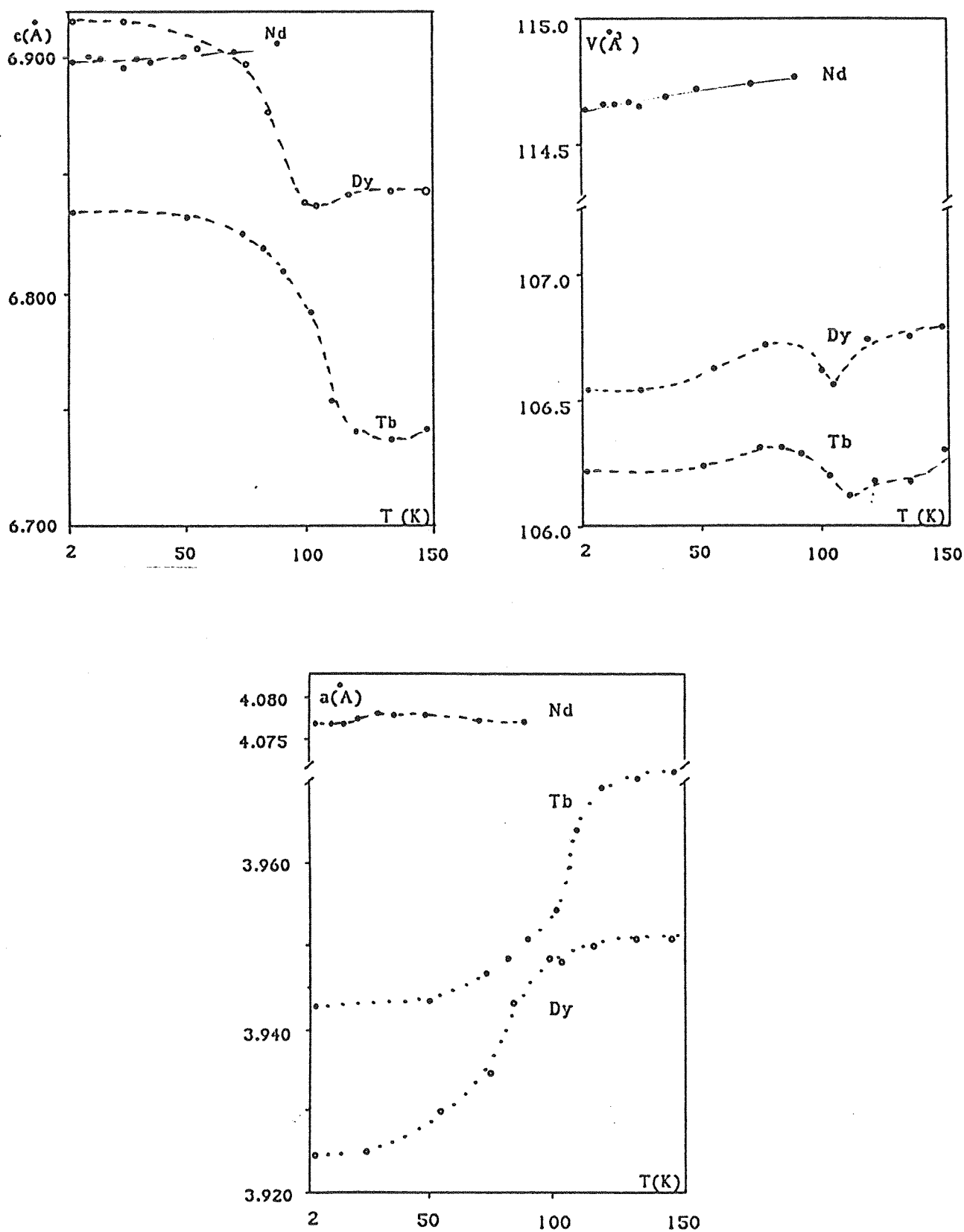
I-2-2- Structures magnétiques de NdFeSi, TbFeSi et DyFeSi

Les spectres de diffraction neutronique obtenus à 2 K (fig. 18) montrent uniquement l'accroissement de l'intensité des raies nucléaires indiquant une mise en ordre ferromagnétique des composés NdFeSi, TbFeSi et DyFeSi. L'absence de contribution magnétique sous les réflexions $00l$ montre que les moments magnétiques sont dirigés suivant l'axe c (la composante vectorielle du facteur de structure magnétique s'annule pour ces réflexions).

Les moments magnétiques du terbium et du dysprosium (8.6 et $9.7 \mu_B$ respectivement pour TbFeSi et DyFeSi) sont voisins de ceux des ions libres Tb^{3+} ($gJ = 9 \mu_B$) et Dy^{3+} ($gJ = 10 \mu_B$) tandis que l'on observe une légère réduction de moment dans le cas du néodyme ($M_{Nd} = 2.6 \mu_B$ contre $3.28 \mu_B$ pour l'ion libre). Ceci est probablement lié à un effet de champ cristallin sur l'atome de néodyme. De plus, ces résultats confirment, dans la limite de précision de la diffraction neutronique sur poudre, que les atomes de fer ne portent pas de moment magnétique.

La structure magnétique est montrée sur la figure 19. Elle correspond à un empilement de plans (001) ferromagnétiques, avec les moments perpendiculaires à ces plans.

Figure 21 : Evolutions des paramètres de maille des phases $RFeSi$ ($R = Nd, Tb, Dy$) en fonction de la température; résultat de la diffraction neutronique



Les variations thermiques des moments des lanthanoïdes (fig. 20) montrent que l'ordre ferromagnétique s'établit

pour NdFeSi à $T_c = 25 \pm 2$ K .

pour TbFeSi à $T_c = 125 \pm 2$ K .

pour DyFeSi à $T_c = 110 \pm 2$ K .

valeurs en bon accord avec celles déterminées par les mesures de susceptibilité magnétique.

L'évolution des paramètres avec la température (fig. 21) montre clairement un effet de magnétostriction dès la mise en ordre du sous réseau de lanthanoïdes. Elle se traduit par un accroissement sensible du paramètre c . L'importance de la magnétostriction semble d'ailleurs liée à la valeur du moment du lanthanoïde : faible pour NdFeSi comparativement à TbFeSi et DyFeSi.

Remarque : *Aucun ordre magnétique n'a été mis en évidence dans les spectres neutroniques de PrFeSi enregistrés de l'ambiante à 1.5 K, en accord avec les mesures magnétiques macroscopiques.*

1-2-3- Bilan.

L'étude neutronique de la série RFeSi confirme les principaux résultats déduits des mesures magnétiques :

- absence de moment sur le fer,
- pas de mise en ordre du Pr au dessus de 1.5 K, contrairement aux composés PrFe_2Si_2 et PrFeSi_2 [2,3],
- mise en ordre ferromagnétique du sous réseau de lanthanoïdes à basse température pour Nd, Tb et Dy,
- couplage ferromagnétique des lanthanoïdes au sein de leurs plans (001) avec l'axe de facile aimantation parallèle à la direction d'empilement (axe c), en accord avec la forte anisotropie uniaxiale mise en évidence par mesures magnétiques,
- faible réduction du moment dans le cas du néodyme.

I-3- Résultats de l'étude par spectrométrie Mössbauer du 57Fe.

I-3-1- Effet de texture.

Les spectres Mössbauer enregistrés à 300 K, montrent une nette dissymétrie entre les deux pics du doublet quadrupolaire résultant d'un effet de texture des échantillons (fig. 22).

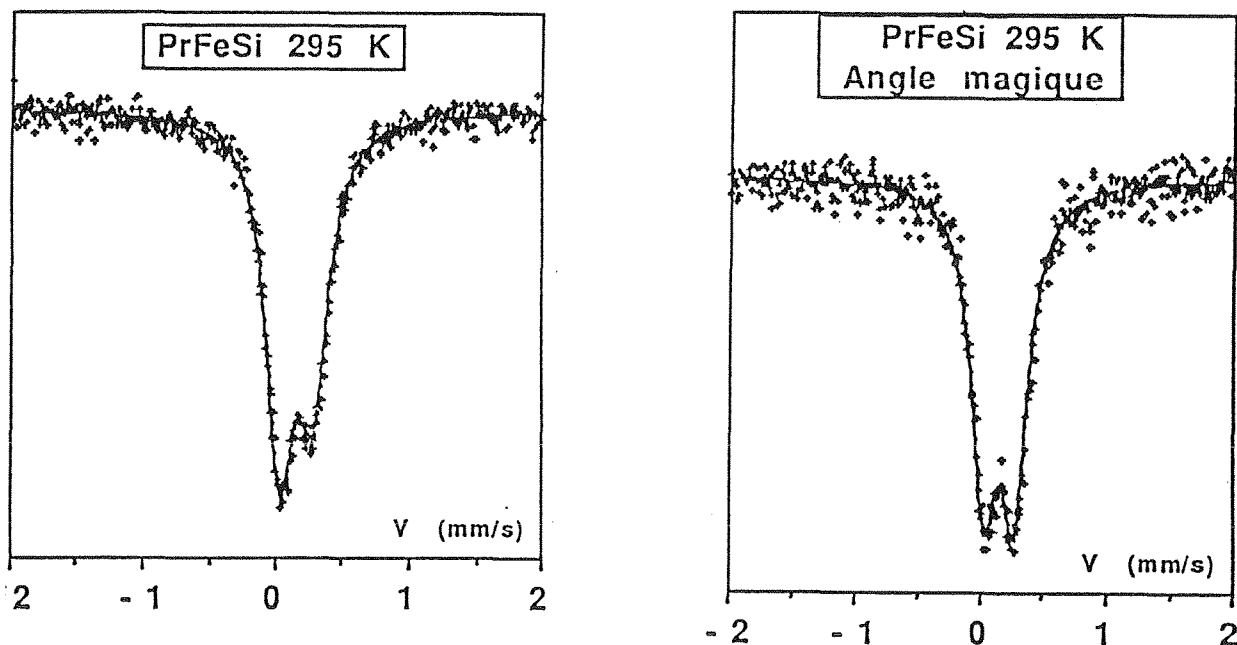
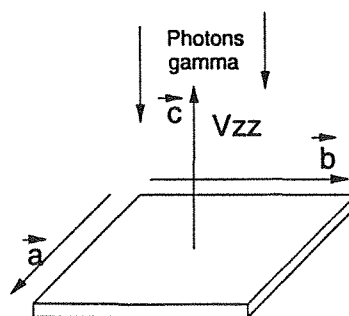


Figure 22 : Spectres Mössbauer de PrFeSi enregistrés avec ou sans le porte échantillon "Angle Magique".

En effet, la diffraction des neutrons a permis de mettre en évidence la morphologie tabulaire des cristallites constituant nos échantillons polycristallins. En spectrométrie Mössbauer, l'échantillon étant disposé perpendiculairement au faisceau gamma, ce dernier est ainsi parallèle à l'axe c des cristallites. La symétrie locale du site de fer ($42m$) imposant que l'axe principal V_{zz} du tenseur gradient de champ électrique (GCE) soit parallèle à l'axe c , ce dernier est donc également parallèle au faisceau gamma (fig.23). Dans ces conditions, les intensités théoriques des deux pics du doublet quadrupolaire (tableau 12) montrent une asymétrie prononcée. C'est bien ce que nous observons sur nos spectres.

Figure 23 : Disposition des plaquettes par rapport au faisceau γ



Le calcul théorique des intensités montre de plus que celles-ci varient en fonction de Θ , angle entre le faisceau gamma et la direction de V_{zz} ; les intensités des deux pics du doublet quadrupolaire étant égales pour $\Theta = 54^\circ 73'$ (tableau 12).

Pour éliminer l'effet de la texture, nous avons donc réenregistré l'ensemble des spectres avec un porte-échantillon spécial appelé "Angle Magique" qui permet de générer un angle $\Theta \sim 54^\circ$ entre le faisceau de photons incidents et la direction de V_{zz} (fig. 24). La figure 22 illustre parfaitement l'effet "correctif" d'un tel montage.

Tableau 12 : Intensités relatives des transitions $\pm 1/2 ; \pm 1/2$ et $\pm 1/2 ; \pm 3/2$ pour différents angles entre la direction des photons incidents et V_{zz} .

Transitions	Intensités	Absence d'orientation préférentielle.	$\Theta = 0^\circ$	$\Theta = 54^\circ$
$\pm 1/2 ; \pm 1/2$	$2 + 3 \sin^2 \Theta$	4	2	4
$\pm 1/2 ; \pm 3/2$	$3(1 + \cos^2 \Theta)$	4	6	4

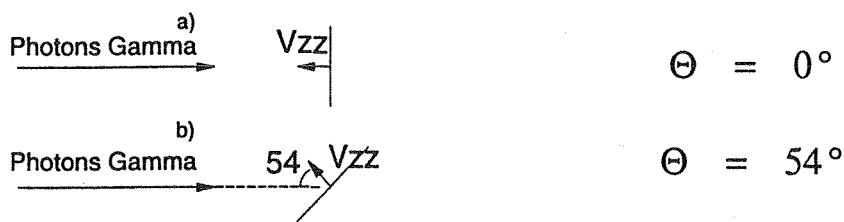


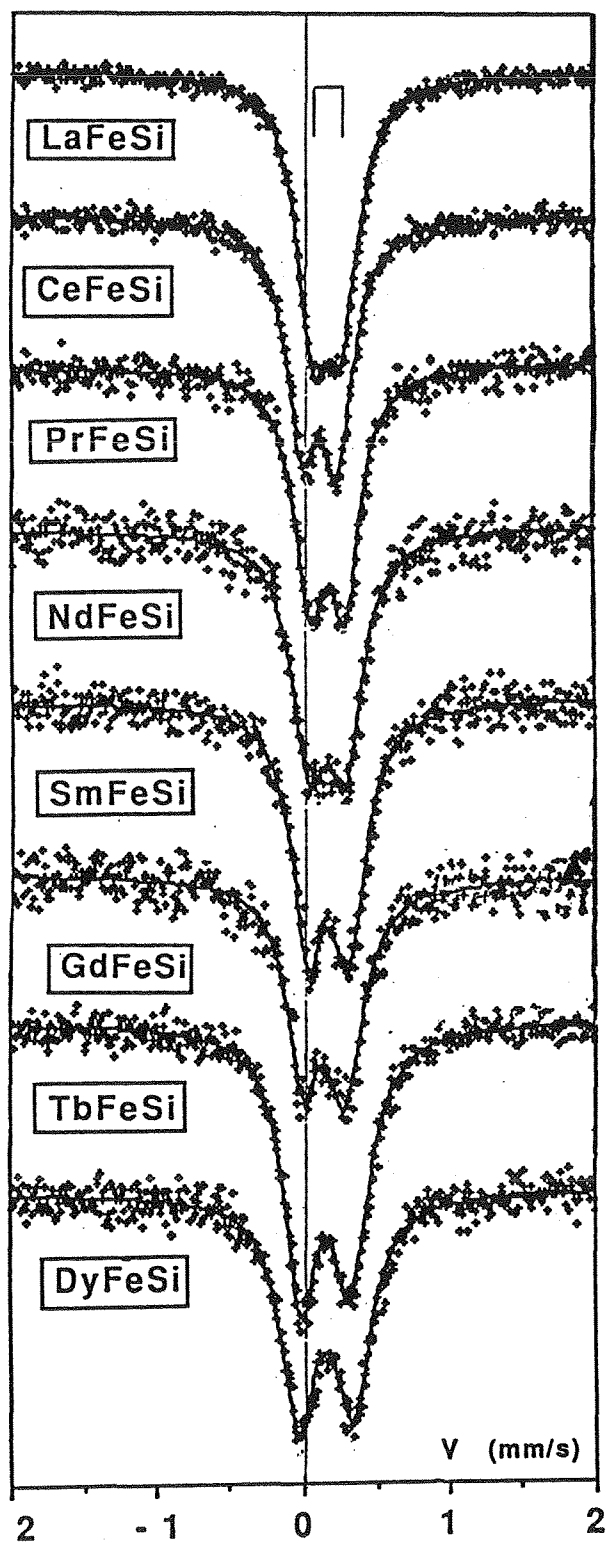
Figure 24 : Position du porte-échantillon sans (a) ou avec "Angle Magique" (b); Définition de l'angle Θ

Bien que gênant du point de vue expérimental, cet effet de texture apporte néanmoins un renseignement important puisqu'il permet de déduire le signe de l'éclatement quadrupolaire.

En effet, la figure 25 montre que dans le cas Δ **négatif**, la transition $\pm 1/2 ; \pm 3/2$ apparaît à plus basse énergie avec dans le cas $\gamma // V_{zz}$ l'intensité la plus forte (tableau 12). La dissymétrie observée sur nos spectres (fig. 22) implique nécessairement que Δ **soit négatif** dans nos composés.

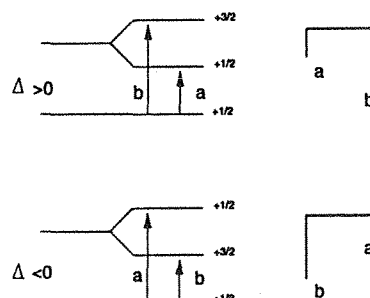
Cependant le porte-échantillon "Angle Magique" n'étant utilisable que pour les enregistrements à l'ambiante, le problème des enregistrements à basse température restait entier.

Figure 26 : Spectres Mössbauer de $R\text{FeSi}$ ($R = \text{La-Dy}$) à 300 K. En trait plein , spectres calculés avec un doublet quadrapolaire. (^{57}Fe)



Un certain nombre d'essais nous ont montré que l'effet de texture est nettement diminué lorsque l'alliage est broyé très finement puis dilué dans du nitrure de bore. Les échantillons ont donc été préparés de cette manière pour les mesures à basse température, afin de minimiser ce facteur gênant pour l'analyse des spectres dans le domaine magnétiquement ordonné.

Figure 25 : Dispositions relatives des deux pics du doublet quadrupolaire selon le signe de Δ pour $\Theta = 0$



II-3-2- Résultats à 300 K.

A 300 K, les spectres Mössbauer montrent qu'il y a un seul site de fer, non magnétique, dans chacun des isotopes $RFeSi$ ($R = La-Dy$) (figure 26).

Ces spectres ont été analysés par moindres carrés en affinant un doublet quadrupolaire. Les valeurs des déplacements isomériques et des éclatements quadrupolaires sont rassemblées dans le tableau 13.

Composés	IS (mms ⁻¹) ± 0.005	EQ (mms ⁻¹) ± 0.005
LaFeSi	0.181	- 0.200
CeFeSi	0.142	- 0.237
PrFeSi	0.162	- 0.244
NdFeSi	0.160	- 0.248
SmFeSi	0.169	- 0.275
GdFeSi	0.178	- 0.285
TbFeSi	0.160	- 0.334
DyFeSi	0.160	- 0.374

Tableau 13 : Paramètres Mössbauer des siliciures $RFeSi$ à 300 K.

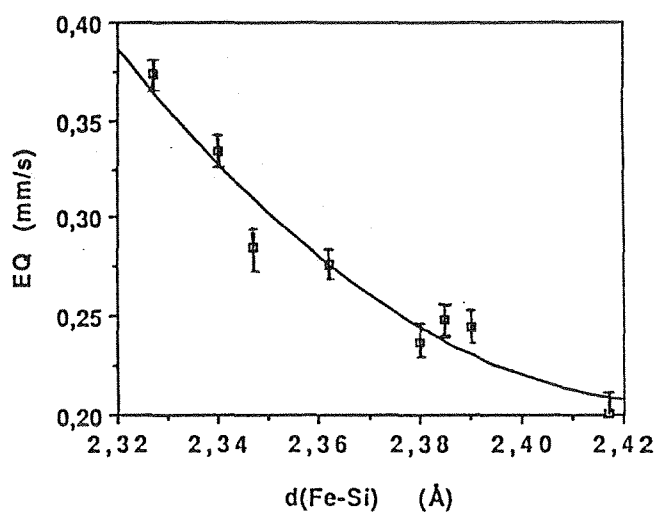
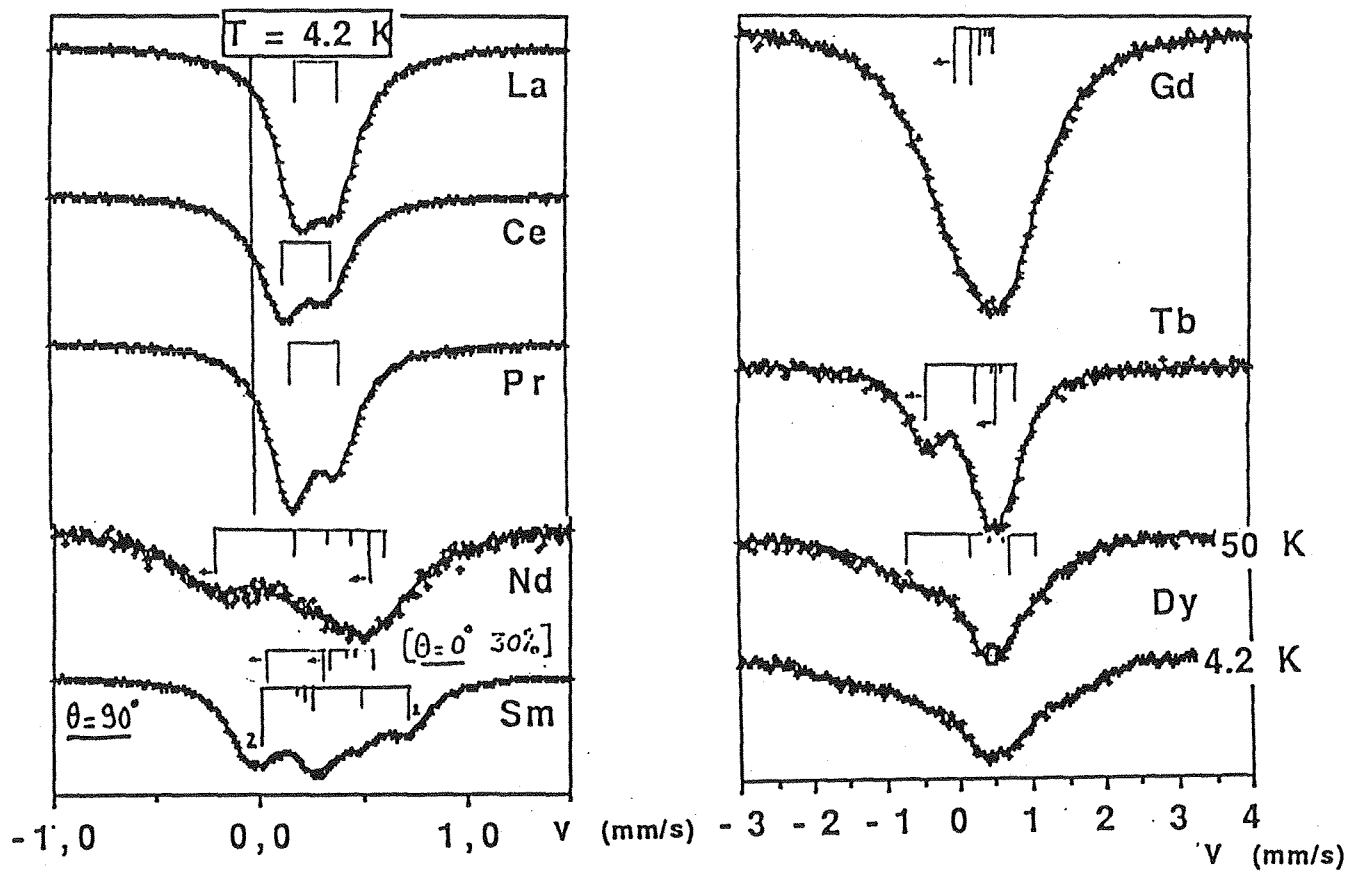


Figure 27 : Evolution de l'éclatement quadrupolaire avec la distance Fe-Si dans les tétraèdres " $FeSi_4$,"

Figure 28 : Spectres Mössbauer de $R\text{FeSi}$ ($R = \text{La-Dy}$) à 4.2 K. (^{57}Fe)



Les déplacements isométriques sont sensiblement constants (autour de 0.17 mms^{-1}) avec une irrégularité au niveau du cérium (0.14 mms^{-1}) qui peut correspondre soit à un changement de la structure de bande dû à l'état de valence intermédiaire de cet élément, soit à un effet de taille du réseau en relation avec le volume de maille relativement faible de CeFeSi. Les valeurs de ces déplacements isomériques sont typiques des siliciures où le fer ne porte pas de moment; c'est le cas notamment des siliciures ternaires $\text{R}_2\text{Fe}_3\text{Si}_5$ [4,5], RFe_2Si_2 [6,7], MFeSi [8] où $\text{M}=\text{Ti}, \text{Mo}, \text{Nb}$ et des binaires FeSi [9] et FeSi_2 [10], qui ont tous un déplacement isomérique faiblement positif. Les liaisons avec le silicium modifient la bande 3d du fer qui a ainsi un effet d'écran plus fort que dans l'état métallique.

Les éclatements quadrupolaires varient légèrement de LaFeSi (0.20 mms^{-1}) à DyFeSi (0.37 mms^{-1}). Ils sont à rapprocher de ceux observés dans les siliciures ternaires $\text{R}_2\text{Fe}_3\text{Si}_5$ et RFeSi_2 où ils sont voisins de $0,37 \text{ mms}^{-1}$ et $0,25 \text{ mms}^{-1}$ respectivement, et dans les composés RFe_2Si_2 où ils sont nettement plus faibles ou même nuls. Ces valeurs correspondent parfaitement aux changements de symétrie locale des atomes de fer dont la coordination tétraédrique en silicium est plus déformée dans les isotypes de CeFeSi et TbFeSi₂ que dans ceux de ThCr₂Si₂. C'est donc la contribution des charges du réseau au gradient de champ électrique qui détermine l'interaction quadrupolaire. La figure 27 montre d'ailleurs que l'éclatement quadrupolaire est corrélé à la distance fer-silicium dans les tétraèdres "FeSi₄".

Contrairement aux observations réalisées sur les isotypes de TbFeSi₂ [1], les éclatements quadrupolaires n'indiquent pas d'irrégularité notable au niveau du cérium dans la série RFeSi.

I-3-3- Résultats à 4.2 K.

Pour l'ensemble des siliciures RFeSi, des spectres ont été également enregistrés à 4.2 K (figure 28). On distingue trois types de comportement.

I-3-3-1- LaFeSi, CeFeSi et PrFeSi.

Ces spectres s'analysent en affinant un doublet quadrupolaire. Les valeurs des déplacements isomériques et des éclatements quadrupolaires déterminées à 4.2 K sont indiquées dans le tableau 14. Ces paramètres varient classiquement avec la température.

Tableau 14 : Valeurs de IS et Δ à 300 K et à 4.2 K pour *LaFeSi*, *CeFeSi* et *PrFeSi*.

Composés	T = 300 K		T = 4.2 K	
	IS (mms ⁻¹) ± 0.005	EQ (mms ⁻¹) ± 0.005	IS (mms ⁻¹) ± 0.005	EQ (mms ⁻¹) ± 0.005
LaFeSi	0.181	- 0.200	0.295	- 0.189
CeFeSi	0.142	- 0.237	0.243	- 0.229
PrFeSi	0.162	- 0.244	0.282	- 0.223

Ces résultats confirment l'absence de moment magnétique sur le fer.

I-3-3-2- NdFeSi, GdFeSi et TbFeSi.

Ces spectres révèlent l'existence d'un champ hyperfin au noyau de fer, corrélative à l'ordre magnétique du sous-réseau de lanthanoïdes. Conformément aux structures magnétiques déduites de la diffraction des neutrons, les spectres enregistrés à 4.2 K se résolvent avec un seul site de fer.

Les interactions magnétiques et quadrupolaires étant du même ordre de grandeur, les paramètres hyperfins de chacun des composés ont été évalués à partir d'un programme qui diagonalise l'hamiltonien complet suivant la méthode de Häggström (Cf. chapitre 1). De plus, la connaissance du signe de Δ (négatif) nous permet d'atteindre de façon univoque l'ensemble des paramètres hyperfins (tableau 15).

On constate que les effets quadrupolaires varient peu de l'ambiante à 4,2 K et que les déplacements isomériques augmentent logiquement vers les basses températures. Les champs hyperfins sur le fer sont égaux respectivement à 23, 6 et 30 kG dans NdFeSi, GdFeSi et TbFeSi. En l'absence de moment local sur le fer, le champ hyperfin est vraisemblablement induit par une polarisation des électrons de conduction suivant un mécanisme de type **RKKY**. Dans son étude des composés RFe_2Si_2 et $RFeSi_2$ (où des valeurs analogues de champ transféré sont observées), Venturini a de plus montré [2] que la possibilité d'un champ hyperfin d'origine purement dipolaire était exclue, en tout cas pour les terres rares légères.

Enfin, la valeur nulle observée pour Θ dans ces trois composés montre que les moments sont alignés le long de l'axe c, en accord avec les structures magnétiques déduites de la diffraction des neutrons.

Tableau 15 : Paramètres Mössbauer des siliciures *RFeSi* à 4.2 K. ($\eta = 0$, $\phi = 0$)

Composés	IS (mms ⁻¹) ± 0.005	EQ (mms ⁻¹) ± 0.005	H (kG) ± 0.5	$\Theta(^{\circ})/V_{zz}$	(g_J-1)J	($2-g_J$)J	Γ (mms ⁻¹)
NdFeSi	0.267	- 0.235	23	0	-1.23	5.73	0.46
SmFeSi	0.283	- 0.320	11/20	0/90	-1.78	6.00	0.26
GdFeSi	0.273	- 0.324	6	0	3.50	0	0.52
TbFeSi	0.286	- 0.475	30	0	3.00	3	0.57
DyFeSi	0.285	- 0.360	40+130	0	2.50	5	?

Il faut cependant remarquer que l'ajustement des spectres conduit à des largeurs de raies $\Gamma > 0,40$ mms⁻¹, valeurs supérieures à celles communément admises $\sim 0,28$ mms⁻¹. Une étude plus approfondie est donc nécessaire.

I-3-3-3- SmFeSi et DyFeSi.

Les spectres obtenus pour ces deux composés sont beaucoup plus complexes que prévus (fig. 28) et nos premiers essais d'ajustement conduisent à des résultats étonnants.

Dans le cas de SmFeSi, le meilleur ajustement ($\chi^2 = 1,1$) est obtenu avec deux sites de fer en proportion 0,33:0,66, des champs hyperfins largement différents (10 et 20 kG) et des angles Θ respectivement égaux à 0 et 90° (tableau 12); la largeur de raie étant cette fois parfaitement acceptable ($\sim 0,25$ mms⁻¹). Sans renseignement sur la structure magnétique, il est malheureusement difficile d'aller plus loin pour l'instant.

Le cas de DyFeSi est encore plus complexe puisque nos premiers ajustements conduisent à envisager des champs transférés de l'ordre de 130 kG! Cette observation impliquerait d'envisager une distribution de champ résultant soit d'une substitution fer-silicium, soit de l'existence de parois magnétiques importantes dans l'échantillon voire même un moment local sur le fer. Toutes ces hypothèses sont cependant en total désaccord avec les spectres de diffraction neutroniques.

Des études complémentaires telles que la spectrométrie Mössbauer du ¹⁶¹Dy et la spectroscopie RMN de ¹⁴⁷Sm et ¹⁴⁹Sm seraient nécessaires à une meilleure compréhension des champs hyperfins observés dans ces matériaux.

I-3-4- Conclusion.

L'étude par spectrométrie Mössbauer de la série RFeSi complète donc fort logiquement les résultats déduits des mesures d'aimantation et de la diffraction des neutrons.

L'absence de moment sur le fer d'une part et la direction de l'axe de facile aimantation d'autre part s'en trouvent confirmées.

La comparaison des champs hyperfins transférés au noyau du fer dans NdFeSi, SmFeSi, GdFeSi et DyFeSi montrent des écarts importants par rapport à un modèle simple de type RKKY (tableau 15). Dans une série isostructurale, il est généralement admis que le champ transféré doit être, en première approximation, proportionnel au spin $S = (g_J - 1)J$ des atomes de lanthanoïdes et à la somme vectorielle pondérée des moments magnétiques dans le voisinage des atomes de fer. Dans l'étude des composés RFeSi₂, Malaman et al. [11] ont montré que si l'on considère que la polarisation des électrons est essentiellement due aux deux plans d'atomes R proches voisins de l'atome de fer (planche 1), le champ transféré doit être donné par :

$$H_{hf} = 2H_S(g_J - 1)J(\mu_{ord}/\mu_{il})$$

où H_S est le champ produit par une unité de spin (à priori constant pour des composés isotypiques ayant la même structure de bande), μ_{ord} est le moment du lanthanoïde dans l'état ordonné et μ_{il} le moment de l'ion libre.

Leur calculs montrent un large écart entre les valeurs calculées et observées de H_{hf} , écarts que ces auteurs attribuent à une contribution orbitale significative au champ transféré. Pour décrire ces interactions, Dunlap et al. (Cf. chapitre 1) ont d'ailleurs proposé pour le champ hyperfin l'expression suivante :

$$H_{hf} = [(g_J - 1)H_{01} + (2 - g_J)H_{10} + c_n H_{21}] \langle J_z \rangle$$

H_{01} , H_{10} et H_{21} sont les contributions orbitales définies dans la publication de DUNLAP (Cf. Chapitre 1)

La coordination en atomes R du fer dans la série RFeSi étant identique à celle rencontrée dans la série RFeSi₂, c'est probablement une contribution orbitale aux champs transférés qui est responsable des écarts observés dans nos composés (tableau 15).

Enfin, cette étude nous a aussi permis de confirmer la sensibilité de la spectrométrie Mössbauer comme sonde locale. Grâce à cette technique, nous avons pu montrer que les

Tableau 16 : Paramètres magnétiques des composés $R\text{CoSi}$ ($R = \text{La-Sm, Gd, Tb}$)

Composés	T_N (K)	Θ_P (K)	μ_{eff} (μ_B)	$g\sqrt{J(J+1)}$ (μ_B)
LaCoSi	-	-	-	0
CeCoSi	-	-53	2.8	2.54
PrCoSi	-	-10	3.9	3.58
NdCoSi	7(1)	30	3.9	3.62
SmCoSi*	15(3)	-	-	0.84
GdCoSi	175(3)	70	8.6	7.94
TbCoSi	140(3)	70	9.6	9.72

* La susceptibilité de SmCoSi ne suit pas une loi de type Curie-Weiss.

structures magnétiques des composés RFeSi, en apparence simples, devaient être plus complexes dans le détail que ne le laissent prévoir les mesures magnétiques et/ou la diffraction des neutrons; c'est en particulier le cas pour les composés SmFeSi et DyFeSi.

II- ETUDE MAGNETIQUE DES COMPOSES RCoSi.

II-1- Mesures magnétiques.

La seconde famille de composés RTX isotypes de CeFeSi à laquelle nous nous sommes intéressé est celle des phases RCoSi. Elle s'étend de LaCoSi à TbCoSi.

L'ensemble des paramètres magnétiques est rassemblé dans le tableau 16.

II-1-1- Domaine paramagnétique (Balance de Faraday).

La susceptibilité de LaCoSi est très faible (quelques 10^{-6} uem/g) et indépendante de la température. Ce composé a donc un comportement paramagnétique de Pauli, indiquant que le cobalt ne porte pas de moment magnétique, comme dans les siliciures ternaires RCo₂Si₂ [3].

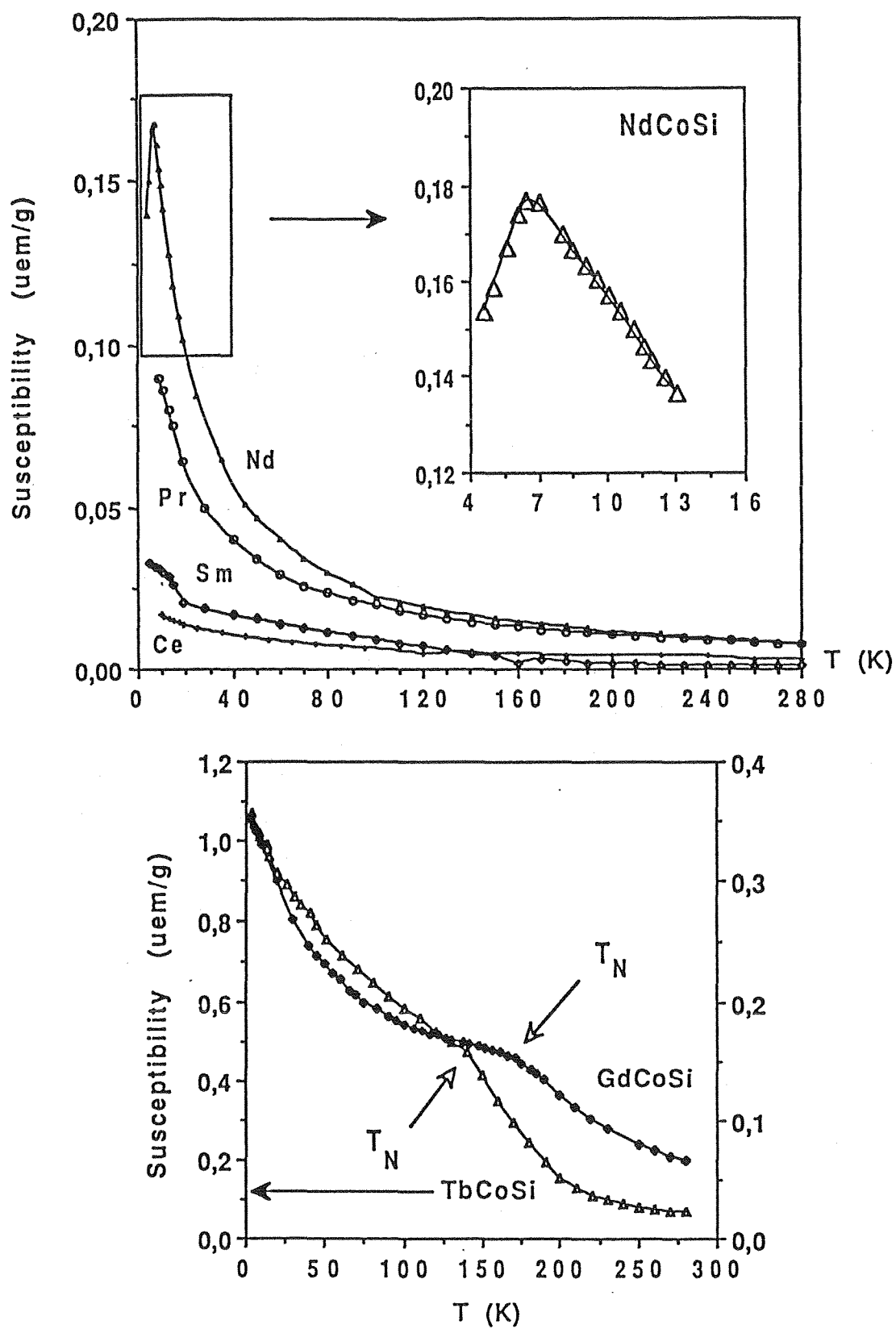
Les autres siliciures (R = Ce-Tb) sont paramagnétiques à la température ambiante et la variation de leur susceptibilité en fonction de la température suit une loi de type Curie-Weiss, sauf pour SmCoSi. Les moments effectifs sont en bon accord avec les valeurs du moment des ions R³⁺ libres (tableau 16). L'absence de moment magnétique sur le cobalt s'en trouve confirmé. Les valeurs positives des températures de Curie paramagnétique pour les phases au néodyme, gadolinium et terbium, semblent indiquer des interactions ferromagnétiques prédominantes dans ces composés.

II-1-2- Détermination des transitions magnétiques (Magnéto-susceptomètre Manics)

Les variations thermiques de l'aimantation (entre 4.2 K et l'ambiante) sous champs sont rassemblées sur la figure 29.

Aucune transition magnétique n'est observée au dessus de 4.2 K pour CeCoSi et PrCoSi. Tous les autres composés (de NdCoSi à TbCoSi) sont antiferromagnétiques avec des températures de transition valant 7(1)K, 15(3)K, 175(3)K et 140(3)K pour Nd, Sm, Gd et TbCoSi respectivement. Nous n'avons observé aucune transition métamagnétique pour des champs inférieurs à 1.9 Tesla.

Figure 29 : Variations thermiques de la susceptibilité mesurée sur les composés $R\text{CoSi}$ ($R = \text{La-Sm, Gd, Tb}$) $H = 5 \text{ kG}$



II-2- Diffraction des neutrons. ($\lambda = 2.4870 \text{ \AA}$)

II-2-1- *Domaine paramagnétique.*

L'analyse des diagrammes de diffraction neutronique obtenus dans le domaine paramagnétique (figure 30) confirme sans ambiguïté que CeCoSi, PrCoSi, NdCoSi et TbCoSi cristallisent dans le système quadratique de la structure type CeFeSi.

Remarque : Les affinements réalisés à partir des diffractogrammes enregistrés à 1.6 K sur CeCoSi et PrCoSi ne révèlent aucune contribution magnétique, en accord avec nos mesures de susceptibilités.

II-2-2- *Domaines magnétiquement ordonnés.*

Les spectres de diffraction neutronique obtenus à 2 K (fig.30) pour NdCoSi et TbCoSi montrent l'apparition de nouvelles raies, caractéristiques d'une mise en ordre antiferromagnétique du sous-réseau de lanthanoïde dans ces deux composés. Ces raies de surstructure s'indexent dans une maille magnétique multiple de la maille chimique par doublement du paramètre c (correspondant à un vecteur d'onde $\mathbf{k} = (0, 0, 1/2)$). L'intensité non nulle de la réflexion (001/2) indique que le moment magnétique s'écarte notablement de la direction [001]. En considérant les quatre atomes R de la maille magnétique, seules deux possibilités de couplage existent pour engendrer une structure antiferromagnétique (++- ou +-+). L'intensité nulle de la réflexion (003/2) élimine une de ces deux hypothèses comme nous le montre le calcul ci-dessous.

Le facteur de structure relatif à une réflexion magnétique (00 l) due à la mise en ordre du sous-réseau de lanthanoïde est donné par :

$$F(00l) = \sum_{i=1}^n K \mu_i \exp 2\pi i(l z_i)$$

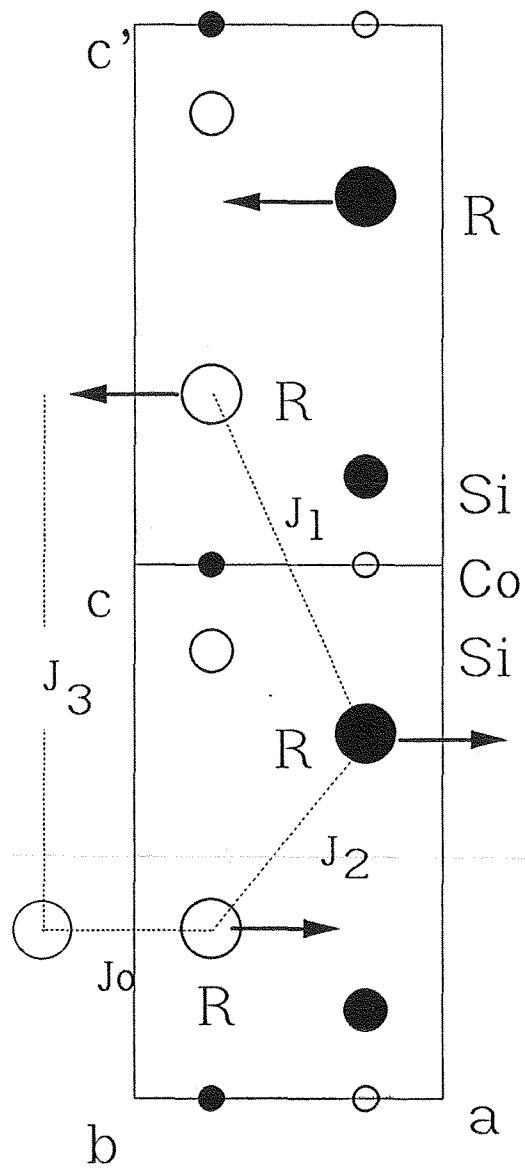
où μ_i est la projection du moment sur le plan (001) et n le nombre d'atomes lanthanoïdiques dans la maille magnétique.

Prenant en compte les quatre atomes de Nd ou Tb présents dans la maille magnétique et dans l'hypothèse d'une structure colinéaire, l'expression précédente s'écrit :

$$F(00l) = K \mu_R [\pm \exp 2\pi i(lz) \pm \exp 2\pi i(l(1/2-z)) \pm \exp 2\pi i(l(1/2+z)) \pm \exp 2\pi i(l(1-z))]$$

Seule la solution + + - - (rapportée à l'ordre des termes exponentiels de l'équation précédente) conduit à un facteur de structure magnétique nul pour la réflexion (003) [*i.e.*

Figure 31 : Structure magnétique de NdCoSi et TbCoSi déduite de la diffraction des neutrons.



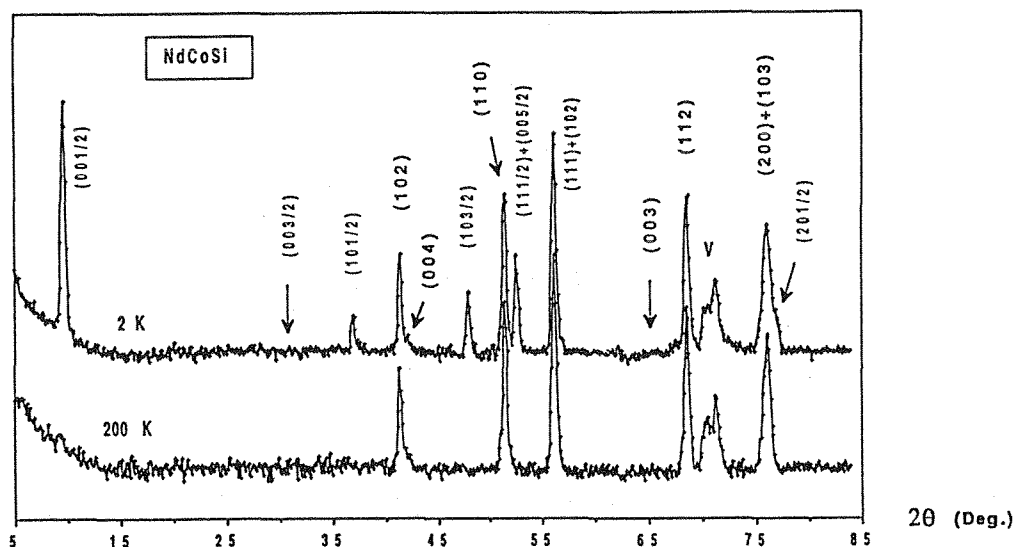
(003/2) dans la maille chimique]. Ceci résulte de la valeur particulière de la côte $z \sim 1/3$ du lanthanoïde. En effet, dans cette hypothèse, l'expression du facteur de structure de la réflexion (003) s'écrit :

$$F(003) = K\mu_R [4i \sin 2\pi z]$$

expression qui s'annule pour $z=1/3$. Un tableau synthétique qui présente les valeurs du facteur de structure des différentes raies magnétiques peut être consulté en annexe (A25).

Les résultats des affinements conduisent à situer l'axe de facile aimantation du néodyme et du terbium dans le plan (001). La structure magnétique de NdCoSi et TbCoSi est montrée sur la figure 31.

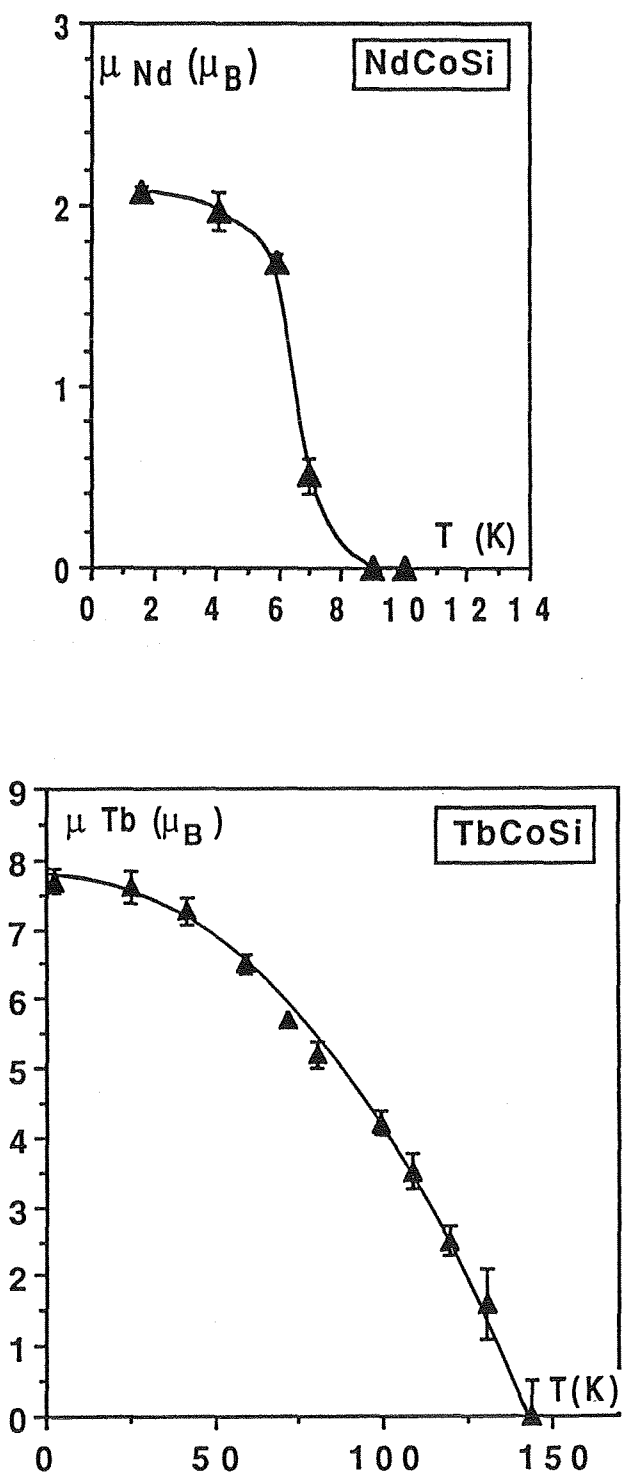
Figure 30 : Diffractogrammes neutroniques de NdCoSi à 200 et 2 K.



Les moments magnétiques du néodyme et du terbium ($2.1(0.1) \mu_B$ et $7(0.4) \mu_B$ pour NdCoSi et TbCoSi respectivement) sont plus faibles que la valeur théorique des moments des ions libre Nd^{3+} ($gJ = 3.28 \mu_B$) et Tb^{3+} ($gJ = 9 \mu_B$). Dans le cas de NdCoSi, ce résultat peut se comprendre aisément dans la mesure où, à 2 K, il est probable que la saturation magnétique ne soit pas atteinte. Dans le cas de TbCoSi, le phénomène est probablement lié à un effet de champ cristallin sur l'atome de terbium. De plus, les atomes de cobalt ne portent pas de moment magnétique (dans la limite de détection de la diffraction des neutrons) comme dans les phases RCo_2Si_2 .

La structure magnétique est montrée sur la figure 31. Elle correspond à un empilement le long de l'axe c de plans (001) ferromagnétiques avec la séquence de couplage (++--), les moments étant parallèles à ces plans.

Figure 32 : Variations thermiques du moment du néodyme et du terbium dans NdCoSi et TbCoSi respectivement. Résultat de la diffraction des neutrons.



Les variations thermiques des moments des lanthanoïdes (fig. 32) montre que l'ordre antiferromagnétique s'établit :

pour NdCoSi à $T_N = 7 \pm 1$ K .

pour TbCoSi à $T_N = 143 \pm 3$ K .

valeurs en bon accord avec celles déterminées par les mesures de susceptibilité magnétique.

II-2-3- Bilan.

L'étude neutronique de la série RCoSi confirme les principaux résultats déduits des mesures magnétiques :

- absence de moment sur le cobalt,
- pas de mise en ordre du Pr au dessus de 1.5 K comme nous l'avons observé pour PrFeSi mais contrairement aux composés PrCo_2Si_2 et PrFe_2Si_2 [3],
- mise en ordre antiferromagnétique du sous-réseau de lanthanoïdes à basse température pour NdCoSi et TbCoSi,
- couplage ferromagnétique des lanthanoïdes au sein de leurs plans (001) avec l'axe de facile aimantation situé dans ces plans : *séquence d'empilement* $++--$,
- faible réduction des moments du Nd et du Tb.

III- ETUDES MAGNETIQUES DES COMPOSES RCoGe.

La troisième famille de composés RTX isotypes de CeFeSi à laquelle nous nous sommes intéressés est celle constituée par les phases nouvelles RCoGe (R = La-Nd). Cette fois la famille se limite aux terres rares légères.

L'ensemble des paramètres magnétiques est rassemblé dans le tableau 17.

III-1- Mesures magnétiques.

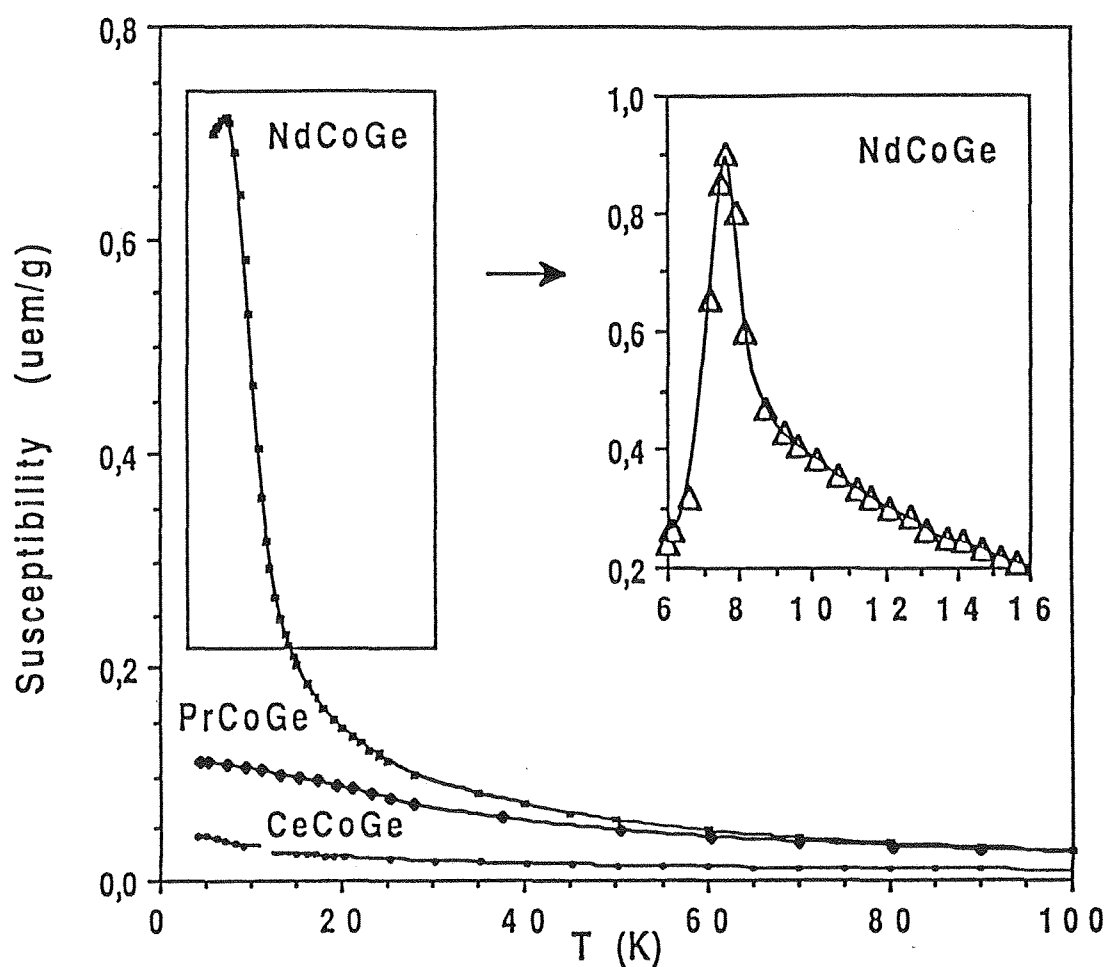
III-1-1- Domaine paramagnétique (Balance de Faraday).

La susceptibilité de LaCoGe est très faible (quelques 10^{-6} uem/g) et est indépendante de la température. Ce composé a donc un comportement paramagnétique de Pauli. Ceci indique que le cobalt ne porte pas de moment magnétique, comme dans les autres germadrées ternaires RCo_2Ge_2 [3].

Tableau 17 : Paramètres magnétiques des composés $R\text{CoGe}$ ($R = \text{La-Nd}$)

Composés	$T_N(\pm 1)$ (K)	Θ_P (K)	μ_{eff} (μ_B)	$g\sqrt{J(J+1)}$ (μ_B)
LaCoGe	-	-	-	0
CeCoGe	-	15	2.6(1)	2.54
PrCoGe	-	-7	3.9(1)	3.58
NdCoGe	8	-6	4.0(1)	3.62

Figure 33 : Variations thermiques de la susceptibilité mesurée sur les composés $R\text{CoGe}$ ($R = \text{Ce, Pr, Nd}$) $H = 5 \text{ kG}$



Les autres germaniures ($R = \text{Ce-Nd}$) sont paramagnétiques à la température ambiante et la variation de leur susceptibilité en fonction de la température suit une loi de type Curie-Weiss. Les moments effectifs sont en bon accord avec les valeurs du moment des ions R^{3+} libres. L'absence de moment magnétique sur le cobalt s'en trouve confirmée.

III-1-2- Détermination des transitions magnétiques (Magnéto-susceptomètre Manics)

Les variations thermiques de l'aimantation (entre 4.2 K et l'ambiante) sous champs sont rassemblées sur la figure 33.

Aucune transition magnétique n'est observée au dessus de 4.2 K pour CeCoGe et PrCoGe tandis que NdCoGe présente une transition antiferromagnétique très marquée à $T_N=8(1)\text{K}$. Nous n'avons observé aucune transition métamagnétique pour des champs inférieurs à 1.9 Tesla en accord avec la valeur négative de la température de Curie paramagnétique indiquant des interactions antiferromagnétiques prédominantes dans ce composé.

III-2- Diffraction des neutrons. ($\lambda = 2.494 \text{ \AA}$)

L'analyse des diagrammes de diffraction neutronique enregistrés à 75 K (figure 34) confirme sans ambiguïté la structure type CeFeSi de ces composés.

Remarque : Les diffractogrammes enregistrés à 1.6 K pour Ce et PrCoGe ne révèlent aucune contribution magnétique, en accord avec nos mesures de susceptibilités.

III-2-1- Structure magnétique de NdCoGe.

Le spectre de diffraction neutronique enregistré à 2 K (fig.34) présente les mêmes caractéristiques que celles relevées dans le spectre de NdCoSi.

Figure 34 : Diffractogrammes neutroniques de NdCoGe à 75 et 2 K.

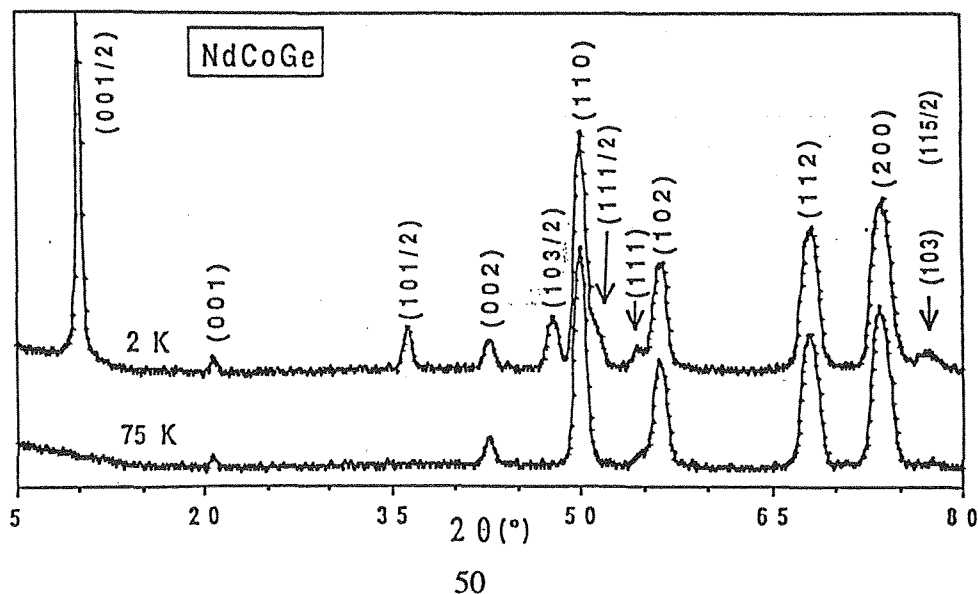
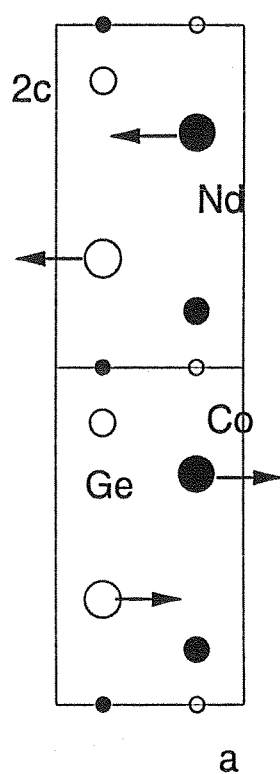
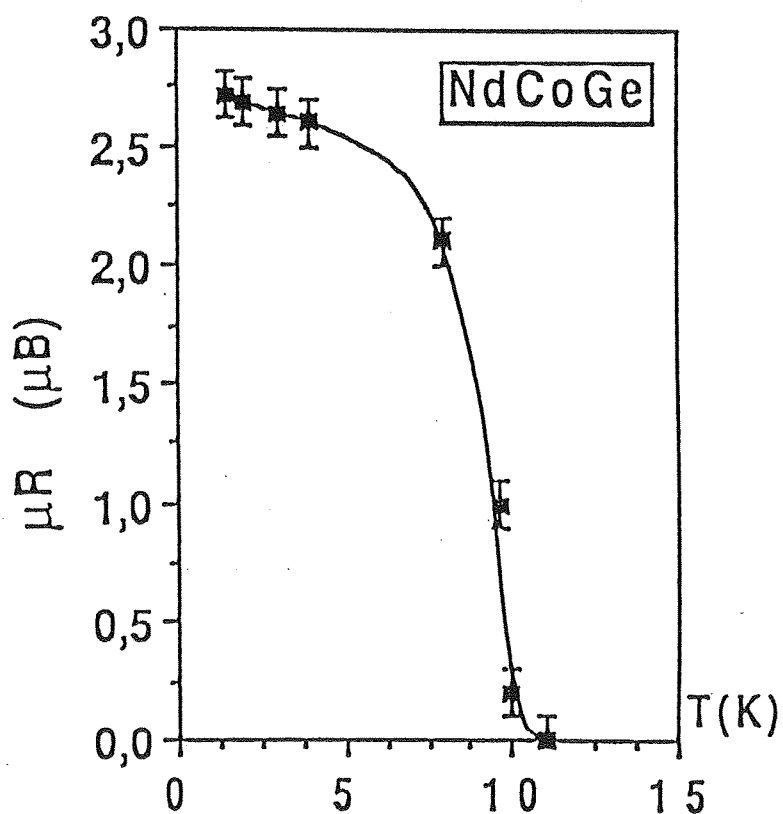


Figure 35 : Structure magnétique de NdCoGe déduite de la diffraction des neutrons



NdCoGe

Figure 36 : Variation thermique du moment du néodyme dans NdCoGe.
Résultat de la diffraction des neutrons



Les affinements conduisent à une structure magnétique identique à celle déterminée pour NdCoSi et TbCoSi (figure 35).

Le moment magnétique du néodyme ($2.6(0.2) \mu_B$) est légèrement plus faible que la valeur théorique du moment de l'ion libre Nd^{3+} ($gJ = 3.28 \mu_B$). Ce résultat pourrait en partie être dû au fait que, à 2 K, il est probable que la saturation magnétique ne soit pas atteinte.

La variation thermique du moment du néodyme (fig. 36) montre que l'ordre antiferromagnétique s'établit à $T_N = 10 \pm 1 \text{ K}$, valeur en bon accord avec celle déterminée par les mesures de susceptibilité magnétique.

III-2-2- Bilan.

Cette étude neutronique confirme les principaux résultats déduits des mesures magnétiques :

- absence de moment sur le cobalt,
- pas de mise en ordre du Cérium et du praséodyme au dessus de 1.5 K, comme nous l'avons déjà observé pour les siliciures isotypes mais contrairement aux composés $PrCo_2Si_2$ et $PrCo_2Ge_2$,
- mise en ordre antiferromagnétique du sous-réseau de néodyme à basse température pour NdCoGe,
- couplage ferromagnétique des lanthanoïdes au sein de leurs plans (001) avec l'axe de facile aimantation situé dans ces plans : *séquence d'empilement* $++--$,
- faible réduction des moments du Nd.

IV- ETUDES MAGNETIQUES DES COMPOSES $RRuSi$, $RRuGe$ et $CeOsSi$.

Afin de compléter notre systématique des propriétés magnétiques des phases RTX dans lesquelles le métal de transition ne porte pas de moment, nous proposons ici une étude des phases $RRuSi$ ($R = La-Gd$), $RRuGe$ ($R = La-Sm$) et du composé $CeOsSi$, seul représentant de la famille $ROsSi$ que nous ayons synthétisé pour l'instant.

L'ensemble des paramètres magnétiques est rassemblé dans le tableau 18.

Tableau 18 : Paramètres magnétiques des composés *RRuSi*, *RRuGe* et *CeOsSi*.

Composés	T_N (K)	T_C (K)	μ_{eff} (μ_B)	θ_p (K)	σ_s ($\mu_B \text{ mole}^{-1}$)	H_c (kG)
LaRuSi	-	-		-	-	
CeRuSi	-	-	2.56	-52	-	-
PrRuSi	7	-	3.52	7	-	-
NdRuSi	74	-	3.46	29	-	-
SmRuSi	-	65	ncw	ncw	0.15	12.5
GdRuSi	-	85	8.58	78	6.4	0
LaRuGe	-	-		-	-	
CeRuGe	-	-	2.55	-73	-	
PrRuGe	62	-	3.82	0	-	-
NdRuGe	65	-	3.91	4	-	-
SmRuGe	-	45	ncw	ncw	0.10	8.4
CeOsSi	-	-	2.03	-29	-	-

IV-1- Mesures magnétiques.

IV-1-1- Domaine paramagnétique (Balance de Faraday).

La susceptibilité de LaRuSi et LaRuGe est très faible (quelques 10^{-6} uem/g) et est indépendante de la température, de type paramagnétique de Pauli.

Les autres siliciures et germandrées sont paramagnétiques à la température ambiante et la variation de leur susceptibilité en fonction de la température suit une loi de type Curie-Weiss, sauf pour SmRuSi et SmRuGe. Les moments effectifs sont en bon accord avec les valeurs du moment des ions R^{3+} libres, sauf pour CeOsSi dans lequel l'état de valence du cérium est probablement intermédiaire entre III+ et IV+. De plus, le faible volume de maille observé pour CeOsSi (Cf. chapitre 2) induit un fort effet de champ cristallin sur l'atome de cérium, phénomène habituellement avancé pour expliquer une réduction notable du moment effectif d'un ion dans un environnement donné.

IV-1-2- Détermination des transitions magnétiques

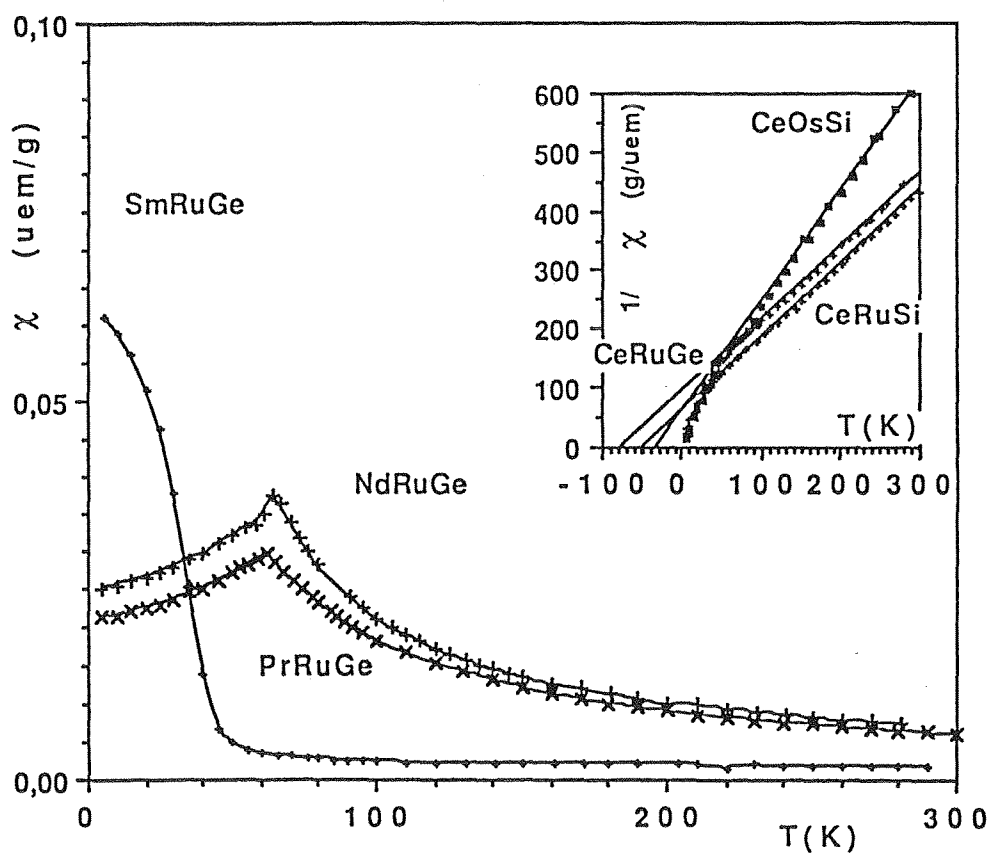
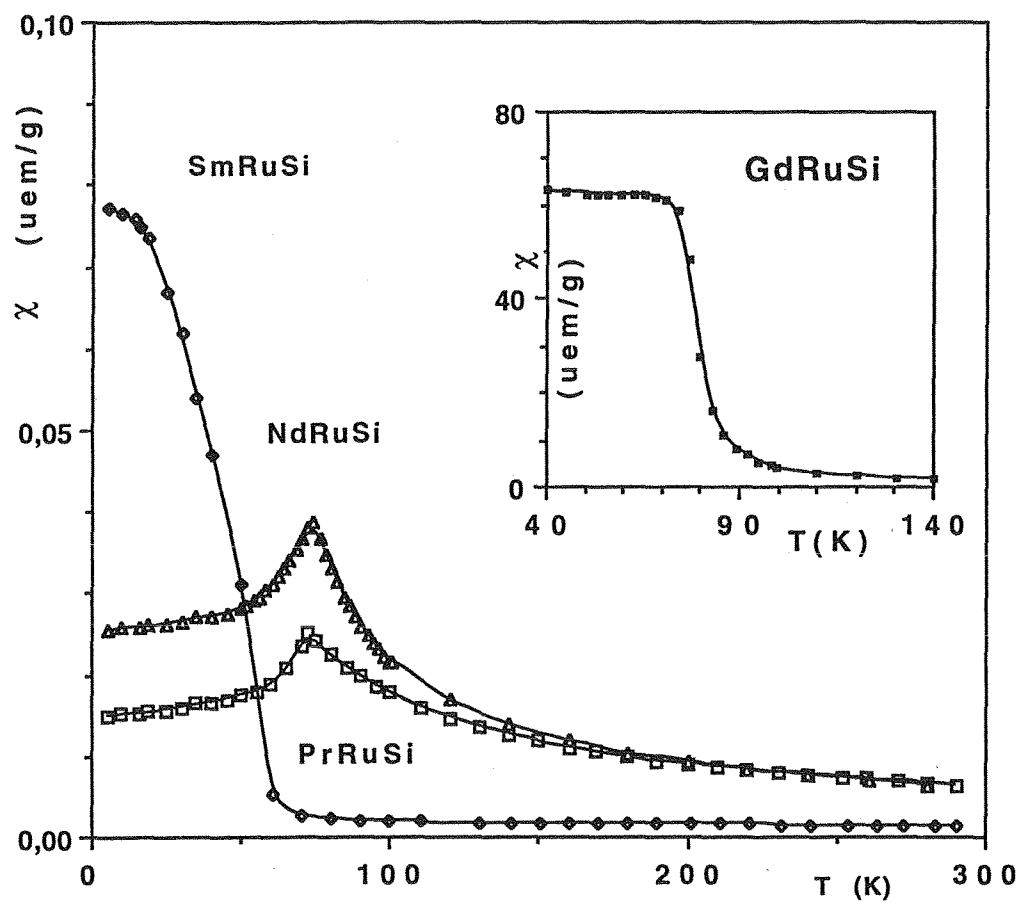
Les variations thermiques de l'aimantation (entre 4.2 K et l'ambiante) sous champs sont rassemblées sur la figure 37.

Aucune transition magnétique n'est observée au dessus de 4.2 K pour CeRuSi, CeRuGe et CeOsSi. Les autres composés sont antiferromagnétiques ($R = \text{Pr, Nd}$) ou ferromagnétiques ($R = \text{Sm, Gd}$) avec des températures de transition relativement élevées (tableau 18). Dans le cas des phases antiferromagnétiques, nous n'avons observé aucune transition métamagnétique pour des champs inférieurs à 1.9 Tesla.

Notons ici que les températures de transition antiferromagnétique observées pour PrRuSi, PrRuGe, NdRuSi, et NdRuGe (respectivement 73(1)K, 62(1)K, 74(1)K et 65(1)K) sont les plus élevées connues pour ces ions placés dans un environnement non magnétique. Szytula [3], dans sa revue des propriétés magnétiques concernant les phases intermétalliques associant un lanthanoïde, un métal de transition et un métalloïde, signale une mise en ordre antiferromagnétique du néodyme à 56 K dans NdRh₂Si₂, température record jusqu'ici dans ce type de matériaux.

L'aimantation à saturation mesurée sur GdRuSi ($6.4 \mu_B$) est proche de la valeur théorique de l'ion Gd³⁺ ($gJ = 7 \mu_B$) tandis que celle des composés au samarium est nettement réduite ($0.1 \mu_B$). Ce résultat peut être corrélé à la forte anisotropie magnétique de ces phases, en accord avec les champs coercitifs élevés que nous avons mesurés à 4.2K ($H_c = 12.5$ et 8.4 kG pour SmRuSi et SmRuGe respectivement). Les moments magnétiques étant "gelés" dans la direction d'anisotropie, la saturation n'est probablement pas atteinte sur échantillon pulvérulent à 4.2 K.

Figure 37 : Variations thermiques de la susceptibilité mesurée sur les composés $RRuSi$ ($R = Pr-Gd$) et $RRuGe$ ($R = Pr-Sm$) $H = 5$ kG



IV-2- Diffraction des neutrons. ($\lambda = 2.4940 \text{ \AA}$)

Seuls les composés PrRuSi, PrRuGe et NdRuSi ont été étudiés par cette technique.

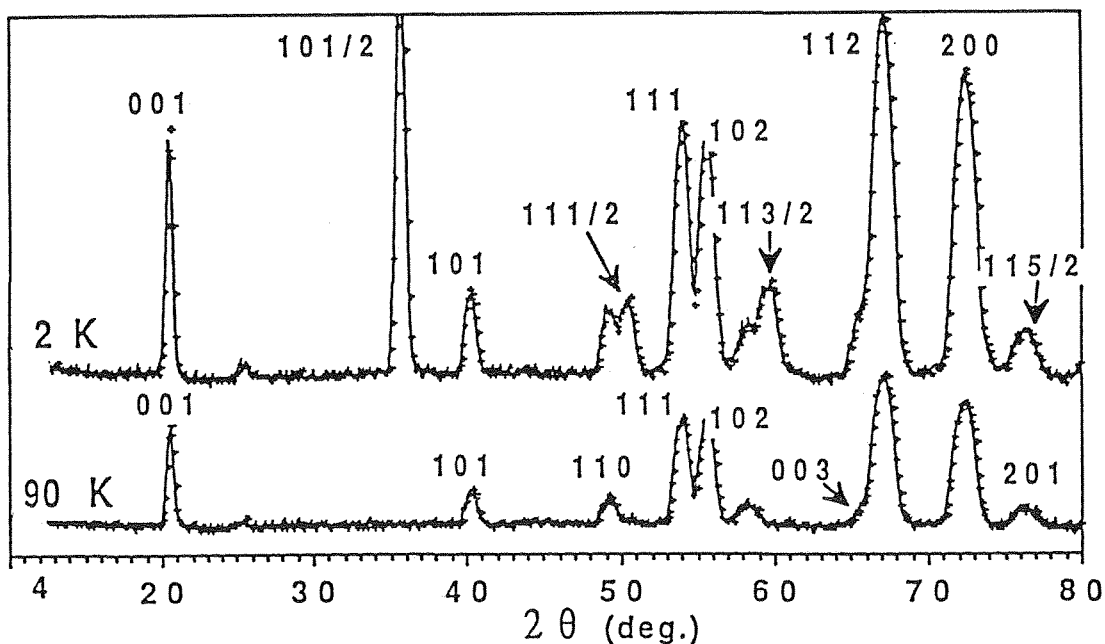
IV-2-1- *Analyse des spectres neutroniques dans le domaine paramagnétique.*

L'analyse des diagrammes de diffraction neutronique obtenus dans le domaine paramagnétique (figure 38) confirme sans ambiguïté la structure type CeFeSi de ces trois composés.

IV-2-2- *Structure magnétique de PrRuSi, PrRuGe et NdRuSi.*

Les spectres neutroniques de ces trois composés sont identiques. Malgré le doublement de la maille chimique suivant c comme dans les composés du cobalt correspondants, les spectres sont notablement différents (fig. 38). D'une part l'absence de la réflexion (001/2) indique que le moment magnétique est le long de c , d'autre part l'absence de la raie (103/2) implique que l'arrangement des moments diffère de celui des composés du cobalt (Cf. Annexe A25).

Figure 38 : *Diffractogramme neutronique de NdRuSi à 90 et 2K*



La structure magnétique de PrRuSi, PrRuGe et NdRuSi (figure 39) se décrit donc comme un empilement de plans (001) ferromagnétiques, antiferromagnétiquement couplés le long de c avec la séquence $+-+-$, avec l'axe c comme axe facile.

Figure 39 : Structure magnétique des composés PrRuSi , PrRuGe et NdRuSi déduite de la diffraction des neutrons

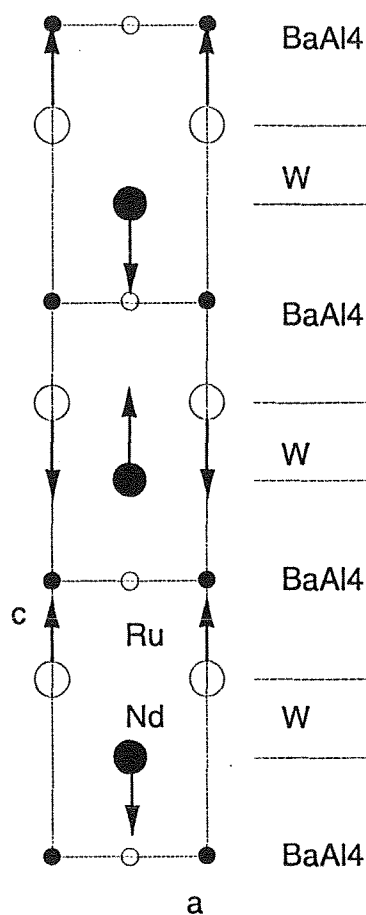
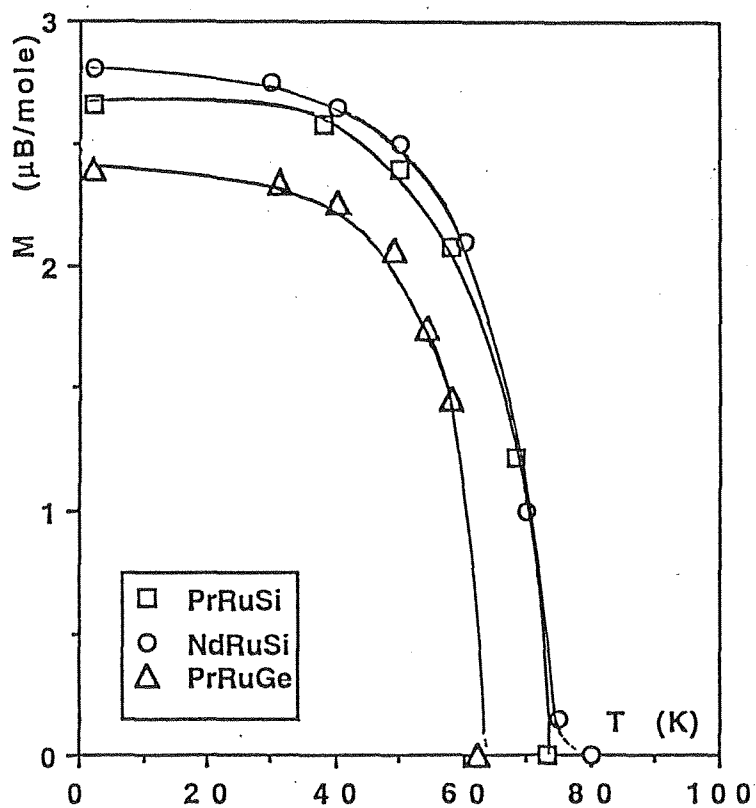


Figure 40 : Variation thermique du moment du lanthanoïde dans PrRuSi , PrRuGe et NdRuSi .
Résultat de la diffraction des neutrons



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

<i>Composés</i>	T_N (K)	M_R à 2 K (μ_B)	gJ (μ_B)
PrRuSi	73 (2)	2.67(4)	3.20
PrRuGe	62 (2)	2.39(3)	3.20
NdRuSi	74 (2)	2.81(5)	3.28

Tableau 19 : *PrRuSi, PrRuGe et NdRuSi : Résultats de la diffraction des neutrons*

La variation thermique des moments du praséodyme et du néodyme (fig.40 et tableau 19) confirme les valeurs des transitions déduites des mesures magnétiques macroscopiques.

Les moments des ions lanthanoïdiques sont légèrement plus faibles que la valeur théorique des moments des ions libres correspondants.

IV-2-3- Bilan.

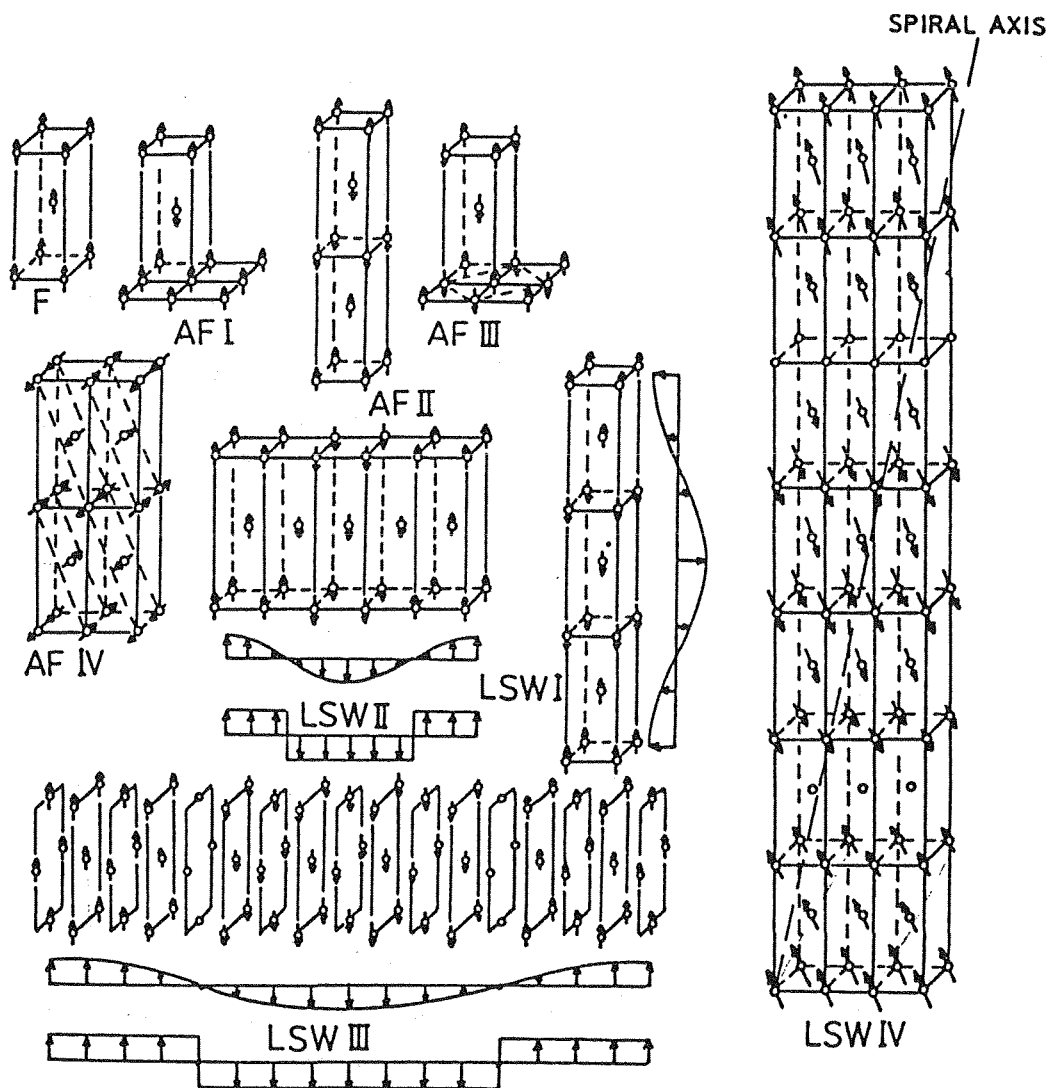
L'étude neutronique des séries RRuSi et RRuGe confirme les principaux résultats déduits des mesures magnétiques :

- mise en ordre antiferromagnétique du sous-réseau de terre rare qui s'établit à des températures record pour de tels matériaux intermétalliques ,
PrRuSi et PrRuGe sont les premiers exemples d'une mise en ordre du praséodyme dans la famille des composés équiatomiques RTX isotypes de CeFeSi.

- couplage ferromagnétique des lanthanoïdes au sein de leurs plans (001) avec l'axe de facile aimantation parallèle à la direction d'empilement (axe c) : *séquence d'empilement +--+ ,*

- faible réduction du moment des terres rares.

Figure 41 : Nomenclature des structures magnétiques adoptées par les phases RT_x , isotypes de $ThCr_2Si_2$, d'après [2]



V- DISCUSSION

Nous examinons, dans un premier temps, les analogies de comportements magnétiques rencontrées dans les isotypes de CeFeSi , ThCr_2Si_2 et TbFeSi_2 en relation avec leur parenté structurale.

Le magnétisme des phases isotypes de ThCr_2Si_2 et TbFeSi_2 a été largement étudié. Si la famille des isotypes de TbFeSi_2 est relativement restreinte, il n'en va pas de même pour celle des isotypes de ThCr_2Si_2 . Dans le chapitre d'un ouvrage consacré aux propriétés magnétiques des ternaires à base terres rares [3], une synthèse relativement exhaustive des propriétés magnétiques des composés "122", a été proposée par A. Szytula. Cette analyse bibliographique, outil de travail très précieux, doit néanmoins être utilisée avec une certaine prudence car un certain nombre de données expérimentales se sont révélées incomplètes voire erronées.

Les résultats de diffraction neutronique mettent en évidence dans la famille des isotypes de ThCr_2Si_2 une grande variété d'arrangements magnétiques des sous-réseaux de lanthanoïdes :

- ferromagnétique colinéaire : **F** (composés du manganèse)
- quatre types d'antiferromagnétiques colinéaires : **AFI**, **AFII**, **AFIII** et **AFIV**, (composés du fer, cobalt, rhodium, iridium, cuivre, or)
- quatre types de structures magnétiques incommensurables et modulées en amplitude : **LSWI**, **LSWII**, **LSWIII** et **LSWIV** (composés du ruthénium, nickel, palladium, fer, argent, osmium)

montrant clairement que les arrangements magnétiques dépendent non seulement de R mais aussi de la nature du métal de transition.

Les notations F, AF et LSW se rapportent à la nomenclature proposée par A. Szytula et correspondent aux différentes structures magnétiques représentées sur la figure 41. Nous conserverons cette notation tout au long de la discussion.

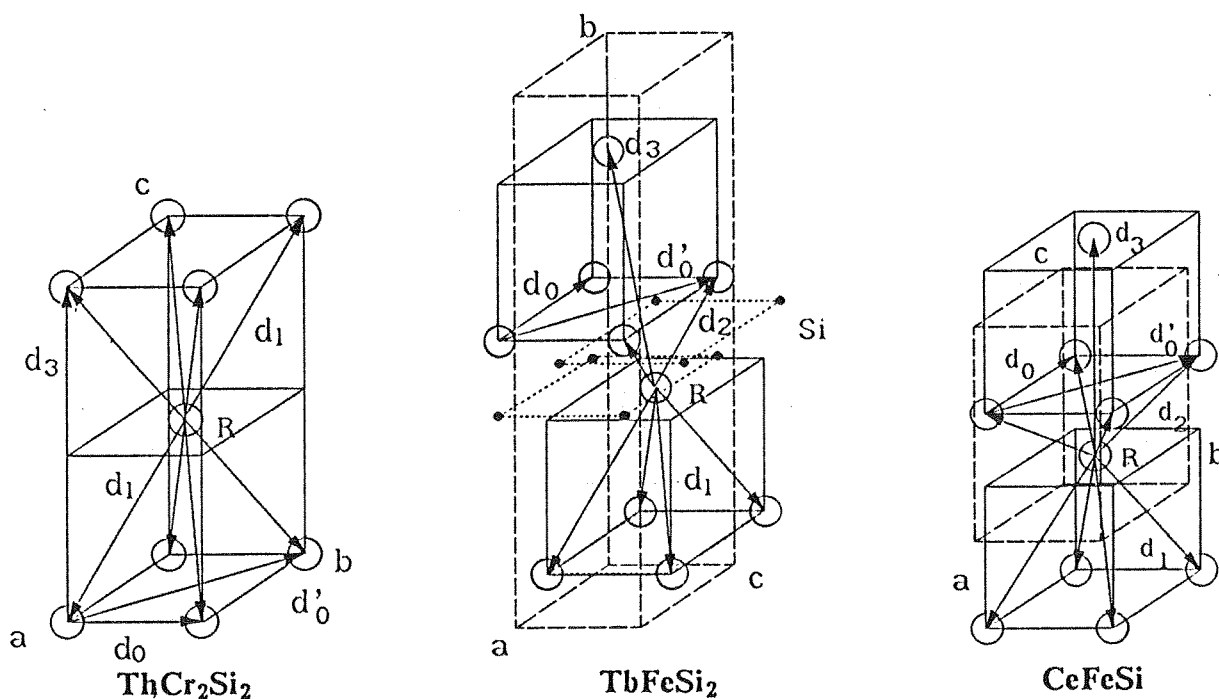
Analyse des interactions magnétiques

Comme nous l'avons largement décrit au chapitre I, le type CeFeSi peut être décrit comme un empilement de blocs BaAl_4 isolés (contenant les plans de métal T) : unité de base de la structure type ThCr_2Si_2 , ces blocs sont connectés par des tranches X-X dans le type TbFeSi_2 (fig.42).

Tableau 20 : Quelques distances interatomiques R-R dans les structures type ThCr_2Si_2 , TbFeSi_2 , et CeFeSi (les distances sont calculées pour les composés au néodyme correspondants)

Type Structural	Symétrie locale	Distances intraplanaires (Å)		Distances interplanaires (Å)		
		$(4 \times) d_0$	$(4 \times) d'_0$	$(4 \times) d_1$	d_2	d_3
ThCr_2Si_2	4/mmm	3.98	5.63	5.75	-	$(2 \times) 10$
TbFeSi_2	mm	4.08	5.71	5.69	$(2 \times) 4.03$	$(4 \times) 8.73$
CeFeSi	4mm	4.07	5.75	5.32	$(4 \times) 3.77$	$(2 \times) 6.90$

Figure 42 : Distances interatomiques R-R dans les structures type ThCr_2Si_2 , TbFeSi_2 , et CeFeSi



Plusieurs interactions magnétiques entre lanthanoïdes doivent être considérées (fig. 42 et tableau 20) :

J_0 : dans les plans de lanthanoïdes R (d_0 et d'_0)

J_1 : entre les plans R bordant le bloc $BaAl_4$ (d_1)

J_2 : entre les premiers voisins des blocs $BaAl_4$ adjacents (d_2) (*pour les composés $RTSi_2$, (bloc AlB_2 et RTX (bloc W) uniquement*)

J_3 : entre seconds voisins R des blocs $BaAl_4$ adjacents (d_3)

V-1- Magnétisme des composés du fer.

Résultats expérimentaux

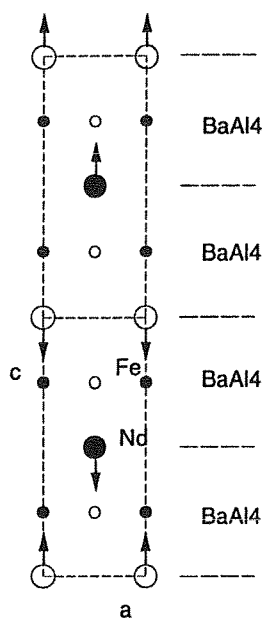
Dans les trois séries de composés $RFeSi$, $RFeSi_2$ et RFe_2Si_2 , le fer ne porte pas de moment et le couplage des lanthanoïdes est ferromagnétique dans leurs plans (001). L'axe de facile aimantation est parallèle à la direction d'empilement en relation avec les champs coercitifs élevés observés dans nos composés.

L'arrangement magnétique tridimensionnel est ferromagnétique dans la série $RFeSi$ (*qui présente les températures de transition les plus élevées*) tandis qu'il est antiferromagnétique dans les deux autres séries à l'exception de $PrFeSi_2$. Ces différences peuvent s'expliquer si l'on considère que les interactions magnétiques dominantes se font par l'intermédiaire de la bande de conduction et donc dépendent du nombre d'électrons de conduction et des distances R-R (fig.42).

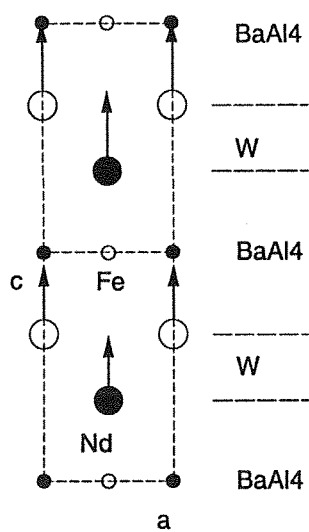
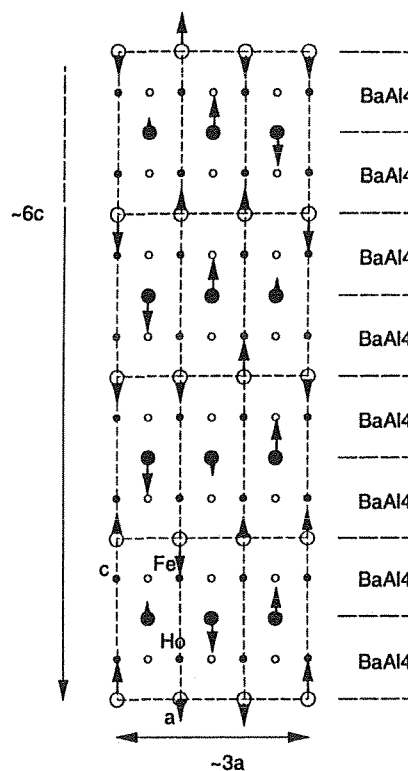
La famille des composés $RFeSi_2$ est limitée aux terres rares légères. L'analyse de leurs structures magnétiques (fig. 43) montre que J_0 est toujours positive. Pour J_2 , la situation est plus complexe. Elle est probablement positive dans le composé ferromagnétique $PrFeSi_2$. $NdFeSi_2$ présente une structure incommensurable modulée sinusoïdalement en amplitude. Une telle structure implique des blocs $BaAl_4$ dans lesquels les couplages sont ferromagnétiques et d'autres où ils sont antiferromagnétiques. Une étude par spectrométrie Mössbauer de ^{57}Fe a permis de mettre en évidence une structure antiphase à 2 K [11]. Elle montre de plus que dans ce composé 58 % des atomes de fer portaient un champs hyperfin transféré i.e. 58 % des atomes de fer sont dans un environnement ferromagnétique (tranche R-Si- Fe_2 -Si-R). L'incommensurabilité résulte probablement d'une compétition entre les interactions opposées J_1 (>0) et J_3 (<0). En définitive, dans cette série, le couplage terre rare-terre rare à travers les blocs $BaAl_4$ (J_1) a donc une nette tendance à être ferromagnétique. La présence d'interactions ferromagnétiques dominantes transparaît également dans le comportement métamagnétique de $NdFeSi_2$ caractérisé par un champ seuil $H_s = 24kG$.

Figure 43 : Structures magnétiques des composés au fer

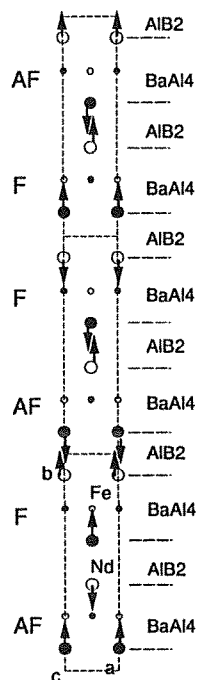
NdFe_2Si_2 (AFII)



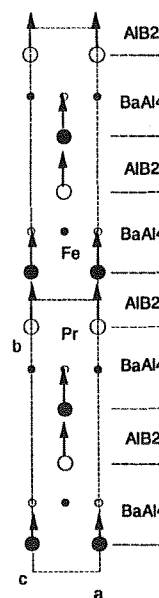
HoFe_2Si_2 (LSWIV)



RFeSi



NdFeSi_2



PrFeSi_2

Divers types de structures magnétiques déterminées par diffraction des neutrons caractérisent les composés RFe_2Si_2 et RFe_2Ge_2 . Elles sont présentées sur la figure 43 et le tableau 21 résume les caractéristiques de ces composés. Les structures magnétiques de types AFII et LSWI, à plans (001) ferromagnétiques peuvent être décrites dans un modèle de type ANNNI (anisotropic next nearest neighbour Ising) en fonction des valeurs relatives des interactions J_1 entre plans proches voisins (bloc $BaAl_4$) et J_3 entre plans seconds voisins [12]. Ce schéma évolutif est présenté sur le diagramme de la figure 44. Ce modèle indique que, pour une intégrale d'échange J_3 positive ou négative et faible comparée à J_1 ($|J_3| < J_1/4$), les structures magnétiques simples, ferromagnétiques ou antiferromagnétiques de type AFI, sont stables. Lorsque J_3 est négative et plus forte en valeur absolue ($J_1/4 < |J_3| < J_1/2$) la structure incommensurable LSWI à vecteur de propagation $(0,0,q_z)$ est stable. Les valeurs de la composante q_z sont corrélées aux intégrales d'échange par l'équation : $\cos(\pi q_z) = -J_1/4J_3$. Ainsi, une composante q_z supérieure à $1/2$ est le résultat d'interactions J_1 antiferromagnétiques et inversement une interaction J_1 ferromagnétique conduit à une composante q_z inférieure à $1/2$. Lorsque $|J_3| > J_1/4$, l'interaction J_3 domine J_1 et la structure antiferromagnétique AFII est stable quel que soit le signe de J_1 . Les structures magnétiques des siliciures et germaniures de fer de type LSWI avec des composantes q_z inférieures à $1/2$, suggèrent la présence d'interactions R-R ferromagnétiques à travers le bloc $BaAl_4$. Les structures antiferromagnétiques de type AFII n'interdisent pas la présence de telles interactions ferromagnétiques. Quant aux structures LSWIV plus complexes, elles indiquent également la présence d'interactions R-R ferromagnétiques à travers les blocs $BaAl_4$ en relation avec les faibles valeurs de q_z , l'existence d'une composante q_x non nulle suggérant des interactions antiferromagnétiques supplémentaires dans le plan (001).

Dans la série $RFeSi$ (fig. 43), l'interaction J_2 , entre blocs $BaAl_4$ (fig. 42), s'exerce entre atomes R séparés par des distances voisines de celles observées dans l'état métallique (interactions directes "R-R") et est toujours positive. Par conséquent, l'hypothèse d'une interaction J_1 positive (comme dans les séries correspondantes 112 et 122) est en accord avec le ferromagnétisme des phases $RFeSi$. Dans ces conditions, J_3 doit être positive ou frustrée.

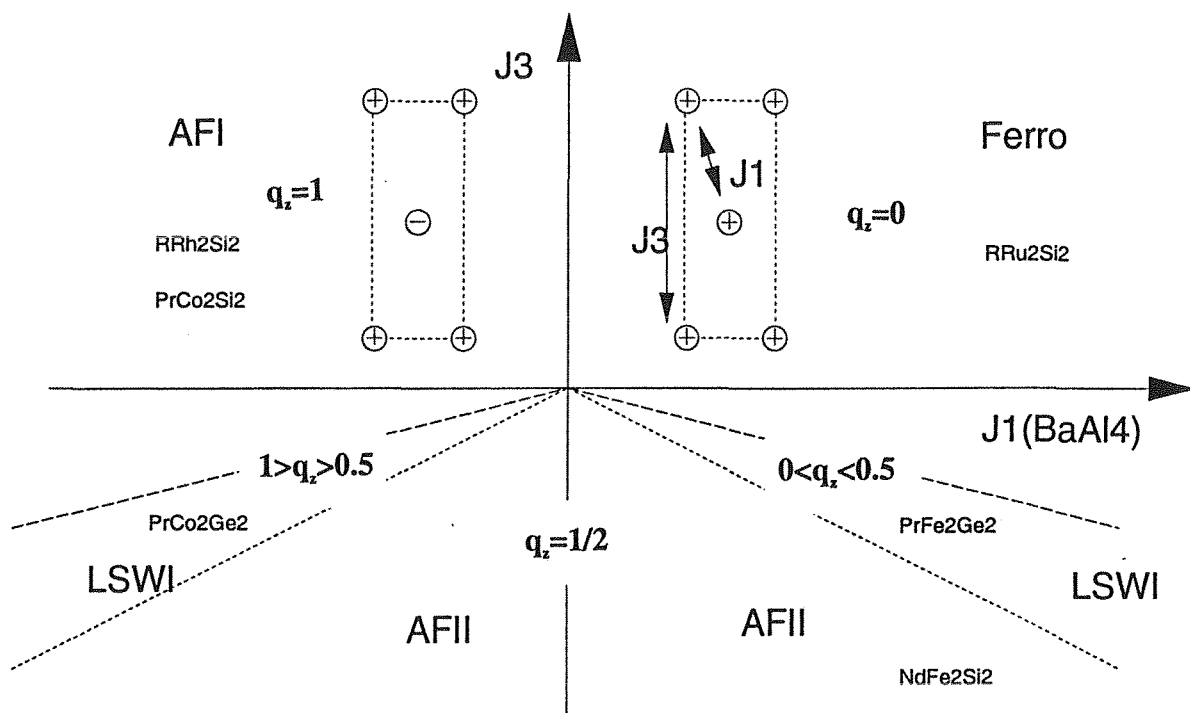


Figure 44a : Structures magnétiques dans les isotypes de ThCr_2Si_2 en fonction des valeurs relatives de J_1 et J_3 (modèle d'Ising) d'après Szytula [3]

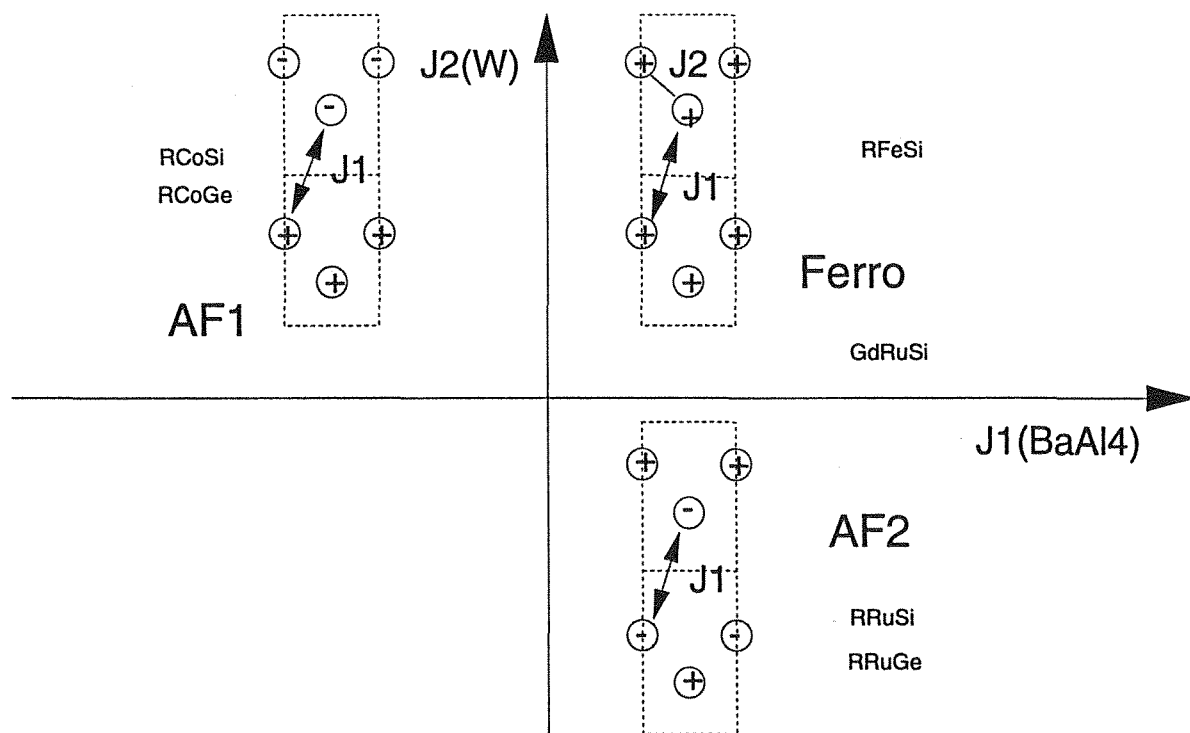


Figure 44b : Structures magnétiques dans les isotypes de CeFeSi en fonction des valeurs de J_1 et J_2 (bloc W)

Tableau 21 : Principaux résultats caractérisant le comportement magnétique des composés RFe_2X_2 ($X = Si, Ge$) isotypes de $ThCr_2Si_2$.

R	c/a	T_N	T_i	Type	q_x	q_z	μ_B	θ_{deg}	Ref
---	-----	-------	-------	------	-------	-------	---------	----------------	-----

Si

Pr	2.509	7.7	-	AFII	0.0	0.500	1.41	0	13
Nd	2.518	15.6	-	AFII	0.0	0.500	3.1	0	14
Tb	2.546	5.8	-	LSWIV	0.3226	0.1708	7.9	0	15
Dy	2.541	3.8	-	LSWIV	0.335	0.136	7.52	0	16
Ho	2.542	2.3	-	LSWIV	0.328	0.152	7.42	15	17
Er	2.544	2.6	-	AFII	0.0	0.500	7.4	90	18

Ge

Pr	2.592	14.2	0-9K	AFII	0.0	0.500	2.75	0	-
	-	-	9-14K	LSWI	0.0	0.469	-	0	13
	2.594	13	-	LSWI	0.0	0.515	3.60	0	19
	2.594	9	-	AFII	0.0	0.500	3.44	0	13
Nd	2.607	13	-	AFII	0.0	0.500	3.38	0	13

Conclusion

L'ensemble des données bibliographiques et nos résultats montrent que, dans les séries RFe_2Si_2 , $RFeSi_2$ et $RFeSi$, le fer inséré dans les blocs $BaAl_4$ ne porte jamais de moment. Ces blocs sont donc le siège de comportements électroniques identiques. De plus, les interactions R-R à travers ces blocs sont ferromagnétiques quelle que soit la structure dans laquelle ce bloc est engagé. Cette constatation était un des objectifs de cette étude.

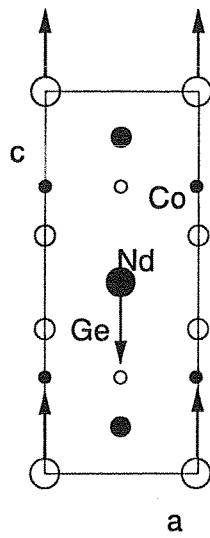
Dans les composés RCo_2X_2 , les couplages R-R via le bloc $BaAl_4$ étaient signalés antiferromagnétiques. Il convenait donc de vérifier si les conclusions tirées de l'étude des composés au fer pouvaient être étendues aux composés du cobalt. Ceci fait l'objet du paragraphe suivant.

V-2- Magnétisme des composés du cobalt.

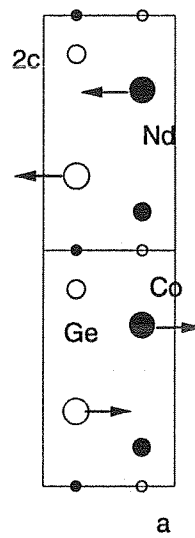
Résultats expérimentaux

Dans les deux séries de composés $RCoX$ et RCo_2X_2 ($X = Si, Ge$), le cobalt ne porte pas de moment. Le couplage des lanthanoïdes est ferromagnétique dans leurs plans (001) et

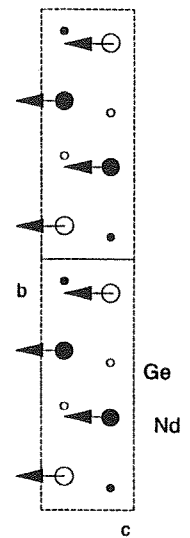
Figure 45 : Structures magnétiques des composés du cobalt



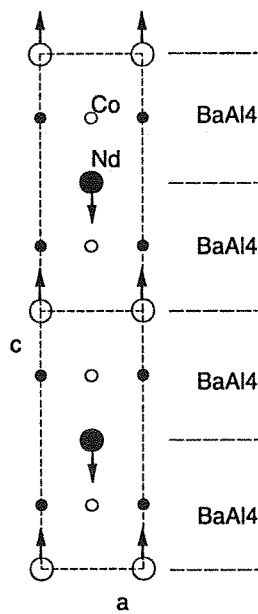
NdCo_2Ge_2



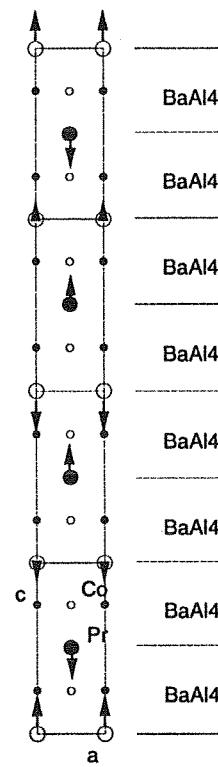
NdCoGe



NdGe



NdCo_2Si_2 (AFI)



PrCo_2Ge_2 (LSWI)

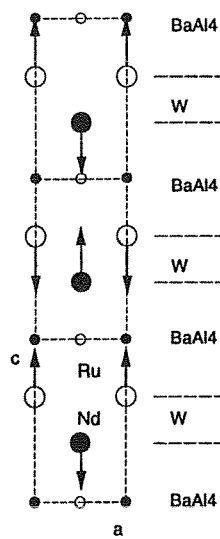
l'arrangement magnétique tridimensionnel est antiferromagnétique. L'axe de facile aimantation est parallèle à la direction d'empilement (axe c) dans les composés "122" tandis qu'un plan facile caractérise les composés "111".

Tableau 22 : Principaux résultats caractérisant le comportement magnétique des composés RCo_2X_2 ($X = Si, Ge$) isotypes de $ThCr_2Si_2$.

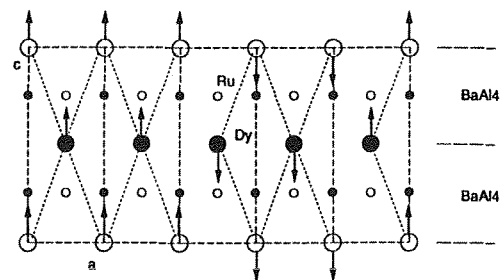
R	c/a	T_N	T_i	Type	q_z	μ_B	θ_{deg}	Ref
Si								
Pr	2.501	31	-	AFI	1	3.19	0	22
	2.500	49	-	AFI	1	3.19	0	23
Nd	2.496	26	-	AFI	1	3.39	0	23
	-	32	0-15	AFI	1	-	0	
	-	32	15-24	LSWI	0.928	-	0	
	-	32	24-32	LSWI	0.785	-	0	24
Tb	2.509	46	-	AFI	1	9.12	0	25
	2.507	45	-	AFI	1	8.9	0	23
	2.492	30	-	AFI	1	8.8	0	25
Dy	2.510	21	-	AFI	1	9.4	0	26
	2.509	21	-	AFI	1	9.5	0	27
Ho	2.510	10	-	AFI	1	10.4	0	23
	2.508	13	-	AFI	1	8.1	0	25
	2.509	12	-	AFI	1	9.85	0	28
Er	2.513	11	-	AFI	1	8.7	90	23
	2.510	6	-	AFI	1	6.75	56.2	29
Tm	2.510	3	-	AFI	1	6.2	90	26
Ge								
Pr	2.520	27	-	LSWI	0.729	3.7	0	30
	2.524	28	-	LSWI	0.73	3.98	0	31
Nd	2.512	26.5	-	AFI	1	3.24	0	19
	2.518	26	0-12	AFI	1	3.27	0	32
	2.518	-	12-26	LSWI	0.7390	-	0	32
Ho	2.530	8	-	AFI	1	8.64	0	31
Er	2.529	4.2	-	AFI	1	7.3	90	31

Les composés RCo_2Si_2 et RCo_2Ge_2 isotypes de $ThCr_2Si_2$ (fig. 45 , tableau 22) adoptent majoritairement la structure antiferromagnétique notée AFI caractérisée par la présence de blocs $BaAl_4$ à travers lesquels le couplage R-R est antiferromagnétique. La structure LSWI adoptée par quelques composés des terres rares légères est caractérisée par un fort pourcentage de blocs $BaAl_4$ antiferromagnétiques en relation avec la valeur élevée de la composante q_z . Notons également que les siliciures et germaniures des éléments de la

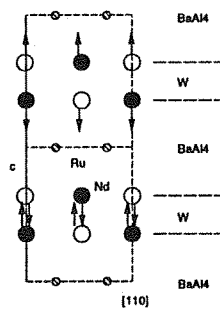
Figure 46 : Structures magnétiques des composés du ruthénium



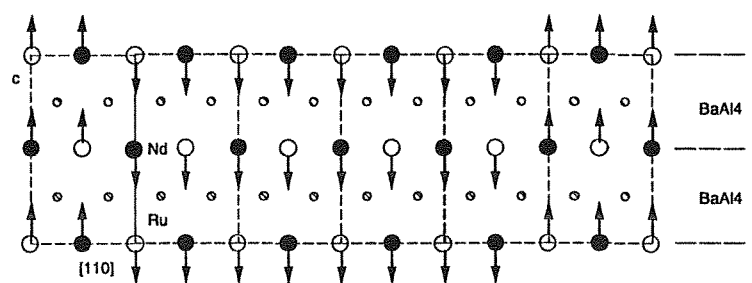
NdRuSi : Projection sur $[010]$



DyRu_2Si_2 : projection sur $[010]$ (LSWII)



NdRuSi : projection sur $[110]$



NdRu_2Si_2 : projection sur $[110]$ (LSWIII)

colonne du cobalt (rhodium et iridium) isotypes de ThCr_2Si_2 adoptent pratiquement tous la même structure AFI, les seules exceptions notables étant CeRh_2Si_2 et CeRh_2Ge_2 caractérisés par la structure antiferromagnétique notée AFIII et la structure incommensurable LSWI respectivement [20,21].

Les composés RCoSi et RCoGe sont caractérisés par la structure antiferromagnétique présentée sur la figure 45. Ainsi, comme dans les composés au fer, l'interaction J_2 (interactions directes "R-R") est toujours positive. Il est important de remarquer que cette interaction conserve le même signe dans le binaire étroitement apparenté NdGe (fig. 45). Par conséquent, une interaction J_1 négative (comme dans les composés "122" correspondants) implique bien la séquence de couplage $++-$ observée pour tous les composés RCoX .

Conclusion

L'ensemble de données bibliographiques et nos résultats montrent que, dans les séries RCo_2X_2 et RCoX ($\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}$), le cobalt inséré dans les blocs BaAl_4 ne porte jamais de moment, les interactions R-R à travers ces blocs étant toujours antiferromagnétiques. Cette dernière observation est encore confortée par une étude théorique du magnétisme de DyCo_2Si_2 menée par [27]. Pour rendre compte des résultats expérimentaux, les auteurs concluent à un couplage antiferromagnétique dans le bloc BaAl_4 . Cette étude des composés au cobalt confirme donc toutes les conclusions déduites de celles des composés au fer.

Les deux premières séries concernaient des composés à base de métal de transition 3d. Il importait alors de s'intéresser aux composés où T était un métal de transition 4d. Cette étude fait l'objet du paragraphe suivant.

V-3- Magnétisme des composés du ruthénium.

Résultats expérimentaux

Dans les deux séries de composés RRu_2X_2 et RRuX ($\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}$), le couplage des lanthanoïdes est ferromagnétique dans leurs plans (001), avec un axe de facile aimantation parallèle à la direction d'empilement (axe c).

Les composés "122" du ruthénium sont soit ferromagnétiques soit antiferromagnétiques à structures incommensurables (figure 46 et tableau 23). Trois types de structures magnétiques caractérisées par la présence d'au moins un vecteur de propagation q_x dirigé dans le plan (a,b) ont été mises en évidence. Les deux structures les

plus répandues, LSWII et LSWIII, sont présentées sur la figure 46. Elles sont caractérisées par un fort pourcentage de couplages ferromagnétiques à travers le bloc $BaAl_4$, l'apparition de la modulation devant être regardée comme le résultat d'une compétition entre interactions ferro et antiferromagnétiques dans le plan (a,b). Tous ces composés sont en outre caractérisés par des comportements métamagnétiques avec des champs seuils relativement bas. Notons également que les quelques siliciures d'osmium ayant fait l'objet d'études par diffraction des neutrons présentent le même type de comportement magnétique [41].

Tableau 23 : Principaux résultats caractérisant le comportement magnétique des composés RRu_2X_2 ($X = Si, Ge$) isotypes de $ThCr_2Si_2$.

R	c/a	T_N	T_i	Type	q_x	q_y	q_z	μ_B	θ_{deg}	Ref
---	-----	-------	-------	------	-------	-------	-------	---------	----------------	-----

Si

Pr	2.33	18	-	F	0.0	0.0	0.0	3.18		33
Nd	2.326	18	-	F	0.0	0.0	0.0	3.63		33
	2.328	24	0-10	F	0.0	0.0	0.0	3.23	0	
	-	-	10-24	LSWIII	0.13	0.13	0.0	-	0	34
Tb	2.303	55	-	LSWII	0.232	0.0	0.0	9.82	0	34
	2.304	58	-	LSWII	0.233	0.0	0.0	8.77	0	33
Dy	2.296	29	-	LSWII	0.222	0.0	0.0	9.33	0	33
Ho	2.294	19	-	LSWII	0.200	0.0	0.0	9.26	0	35
	2.294	19	-	LSWII	0.200	0.0	0.0	9.25	0	33
Er	2.292	4.5	-	LSWII	0.200	0.0	0.0	7.32	90	36

Ge

Nd	2.349	17	0-10.7K	F	0.0	0.0	0.00	3.64	0	37
	-	-	10.7-12.6	LSWV	0.19	0.05	0.125	-	0	37
	-	-	12.6-17	LSWIII	0.12	0.12	0.0	-	0	37
Tb	2.341	30	-	LSWII	0.236	0	0	9.1	0	38
	2.336	32	-	LSWII	0.2331	0.0	0.0	9.1	0	39
Ho	2.340	20	-	LSWIII	0.2216	0.0111	0.00	6.6	0	40

Les siliciures de $SmRuSi$ et $GdRuSi$ ont un comportement ferromagnétique i.e. J_1 et J_2 positives comme dans les composés au fer. Les composés $RRuSi$ et $RRuGe$ ($R = Pr, Nd$) sont caractérisés par la structure antiferromagnétique présentée sur la figure 46. Ainsi, contrairement aux composés précédemment étudiés, l'interaction J_2 (interactions directes "R-R") est négative. Par conséquent, une interaction J_1 positive (comme dans les composés "122" correspondants) implique la séquence de couplage $+--+$ observée pour tous les

composés $RRuX$ (par opposition aux composés du cobalt où la séquence est $+++$). On peut ainsi remarquer que l'arrangement antiferromagnétique le plus simple $+-+$ n'a jamais été observé. Il impliquerait des interactions J_1 et J_2 simultanément négatives.

Conclusion

En définitive, les composés du ruthénium isotypes de $CeFeSi$ et $ThCr_2Si_2$ sont tous caractérisés par la présence d'interactions ferromagnétiques à travers les blocs $BaAl_4$. Les composés du groupe du fer présentent donc le même comportement. Il diffère de celui des composés du cobalt de concentration électronique différente. L'influence du métal T sur le signe de J_1 est donc probant.

Dans l'hypothèse d'une interaction J_1 dominante, l'arrangement à longue distance résulte de la compétition entre J_2 et J_3 . On constate ainsi que J_1 est positive pour le fer et le ruthénium et négative pour le cobalt tandis que J_2 (*interaction R-R directe*) est positive pour le métal 3d et négative pour le métal 4d, la combinaison J_1 et J_2 négative n'étant pas pour l'instant représentée. Le changement de signe de J_2 entre fer ou cobalt et ruthénium montre donc l'influence de J_3 . L'"effet" de ces interactions semble plus marqué lorsqu'elles sont dominantes puisqu'aucune structure magnétique incommensurable n'apparaît dans les composés "111" contrairement à ce que l'on observe dans la famille des "122". Pour pousser plus loin cette analyse, Il conviendrait maintenant de développer un modèle théorique permettant d'estimer les intensités relatives des diverses interactions magnétiques mises en jeu dans ces matériaux.

Par ailleurs, on peut remarquer que les températures de transition des composés $RRuX$ sont de loin les plus élevées dans l'ensemble des séries étudiées, tant "111" que "112" et "122". Ce résultat semble indiquer que les différentes interactions évoquées précédemment sont plus largement "satisfaites" dans ces composés équiatomiques. Ce résultat peut entièrement être corrélé au fait que J_2 y est négatif. Enfin, il faut également noter que $PrRuSi(Ge)$ sont ordonnés alors qu'aucun ordre magnétique n'apparaît dans $PrFeSi$ et $PrCoSi(Ge)$.

V-4- Bilan et perspectives

Ces résultats donnent une réalité physique au bloc $BaAl_4$ utilisé par le cristallographe dans ses descriptions structurales. Cette conclusion n'est pas surprenante puisque l'on peut penser qu'un arrangement identique d'atomes liés par des contacts intra-atomiques semblables doit être le fruit de liaisons chimiques identiques. Comme celles-ci sont assurées par des électrons qui transmettent le magnétisme, une distribution similaire de ceux-ci doit raisonnablement conduire à des couplages magnétiques identiques.

Il sera cependant nécessaire de compléter ces résultats par des études de solutions solides telles que $R(\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x})\text{Si}$, $R(\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{Si}_2$ et $R(\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x})\text{Si}_2$ dans lesquelles le couplage terre rare-terre rare serait suivi en fonction de la valeur de x . Un même comportement pour une valeur de x donnée dans les différentes solutions solides signifierait que les blocs TSi sont vraiment isoélectroniques.

Cette étude impose également plusieurs commentaires relatifs aux propriétés magnétiques des composés équiatomiques RTX

La première remarque concerne les composés au cérium. Le comportement paramagnétique de CeRuSi , CeOsSi et CeRuGe est tout à fait similaire à celui observé dans les composés de type ThCr_2Si_2 correspondants [42,43,44,45]. Le moment effectif du cérium est proche de la valeur attendue pour l'état de valence +III dans les composés au ruthénium et légèrement réduit dans ceux de l'osmium, témoin d'un état de valence intermédiaire du cérium (au moins partiel) dans ces derniers composés. Dans les deux types structuraux, l'état de valence du cérium est fortement corrélé à la nature de l'élément de transition (3d ou 4d) et son moment effectif constitue ainsi une mesure indirecte de son degré d'oxydation. Dans ces matériaux, la tranche XT_2X ($T = \text{Ru, Os}$; $X = \text{Si, Ge}$) joue le rôle d'un accepteur d'électrons, le caractère oxydant étant plus prononcé dans le cas de l'osmium que dans celui du ruthénium. Il sera nécessaire de préciser ce point en examinant le seuil L_{III} des composés CeTX par spectroscopie X et de conduire des mesures de chaleur spécifique afin de détecter d'éventuels comportements fermions lourds comme dans le siliciure CeRu_2Si_2 [46,47].

La deuxième remarque concerne l'absence d'une mise en ordre du sous-réseau de Pr dans les composés du fer et du cobalt. Dans ces composés, les valeurs des moments des terres rares mesurées à 2 K sont toujours voisines des valeurs attendues pour l'ion libre dans le cas des terres rares lourdes et faiblement réduites dans le cas du néodyme. Un comportement analogue est d'ailleurs observé dans la plupart des composés "122" correspondants. Toutefois, il est important de noter la forte réduction du moment du Pr observé dans PrFe_2Si_2 i.e. 1,45 contre $2,8 \mu_B$ dans NdFe_2Si_2 avec des températures de mise en ordre de 6 et 15 K, respectivement. B. Malaman et al. [11] ont montré que ce résultat peut s'expliquer dans un modèle de champ cristallin qui indique que le moment magnétique dépend de façon critique des termes d'ordre supérieur, particulièrement le terme B_4 [11]. Une réduction encore plus importante du moment du Pr (lié à son environnement différent) dans les composés PrFeSi et PrCoSi(Ge) pourrait peut être expliquer l'absence d'ordre dans ces composés au-dessus de 2 K. Une autre possibilité, liée à l'éclatement des niveaux sous l'effet du champ cristallin, serait que le plus bas niveau corresponde à un état singulet non magnétique.

Une autre remarque concerne les diverses directions de facile aimantation observées dans ces composés. L'orientation du moment de R par rapport à l'axe c est déterminée par le terme de plus bas ordre de l'énergie d'anisotropie :

$$E_A = K_1 \sin^2 \theta \quad (\text{si } K_1 > 0 \text{ alors } \mu_R \parallel c)$$

où K_1 , dans la théorie standard de champ cristallin, est donné par :

$$K_1 = -\frac{3}{2} \alpha_j \langle r^2 \rangle (1 - \sigma) (2J^2 - J) A_2^0$$

qui dépend simultanément de α_j et A_2^0 . Puisque le facteur de Stevens α_j dépend uniquement de la nature de R, le facteur crucial est A_2^0 , qui est déterminé par le potentiel électrostatique dû à l'environnement.

Comme α_j est négatif pour Nd, Tb et Dy, A_2^0 doit être positif pour les composés RFeSi, RRuSi(Ge) et négatif pour les composés NdCoSi(Ge). On peut ainsi remarquer que la charge de l'environnement local de R semble plus dépendre de T que de X. Dans ces conditions, en supposant que le signe de A_2^0 reste constant pour un site donné et que les champs coecitifs soient liés à l'anisotropie uniaxiale, il est surprenant de trouver de forts champs coercitifs pour les composés SmFeSi, SmRuSi(Ge) puisque le samarium a un coefficient de Stevens positif.

Il est maintenant important de compléter ces résultats par une étude par spectrométrie Mössbauer du ^{155}Gd qui doit permettre d'estimer A_2^0 et de pouvoir quantifier l'effet de l'environnement sur le lanthanoïde. L'étude des composés GdFeSi, GdCoSi et GdRuSi est actuellement en cours en collaboration avec J.P. Sanchez du CEA de Grenoble.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1 BODAK(O.I.), GLADYSHEVSKII(E.I.), KRIPYAKEVICH(P.I.)
Zh. Struct. Khim. 1970,11,283
- 2 VENTURINI(G.)
Doctorat d'Etat, 1989, Université de Nancy I, France.
- 3 A. SZYTULA and J. LECIEJEWICZ
"Magnetic properties of ternary intermetallic compounds of the RT_2X_2 type"
Handbook on the Physics and Chemistry of Rare-Earth, Vol.12, Chapter 83.
- 4 CASHION (J.D.), SHENOY (G.K.), NIARCHOS (D.), VICCARO (J.P.), FALCO (C.M.)
Phys. Lett. A, 79, (1980), 454.
- 5 CASHION (J.D.), SHENOY (G.K.), NIARCHOS (D.), VICCARO (J.P.), ALFRED (A.T.), FALCO (C.M.)
J.Appl.Phys., 52, (1981), 2180.
- 6 UMARJI (A.M.), NOACHES (D.R.), SHENOY (G.K.), NIARCHOS (D.), VICCARO (J.P.), ALFRED (A.T.)
J. of M. M. M., 36, (1983), 177.
- 7 NOACHES (D.R.), UMARJI (A.M.), SHENOY (G.K.)
J. of M. M. M., 39, (1983), 309.
- 8 GRANDJEAN (F.), GERARD (A.)
J. Solid State Chem., 29, (1979), 285.
- 9 MONTANA (P.A.), SHANFIELD (Z.), BARRETT (P.H.)
Phys. Rev. B, 11, (1975), 3302.
- 10 BLAAUW (C.), VANDERWOUDE (F.), SAWATSKY (G.A.)
J. Phys. C, 6, (1973), 2371.
- 11 MALAMAN(B.), VENTURINI(G.), PONTONNIER(L.), FRUCHART(D.), LE CAER(G.), TOMALA(K.), SANCHEZ(J.P.)
Phys. Rev. B V.41 n°7. 1990 4700-4712.
- 12 SZYTULA(A.), BAZELA(W.), and LECIEJEWICZ(J.)
Sol. State Comm., 48, 12, (1983), 1053-1057.
- 13 MALAMAN(B.), VENTURINI(G.), BLAISE(A.), AMORETTI(G.), SANCHEZ(J.P.)
Phys. Rev. B V.47 n°14, (1993) 8681-8690
- 14 PINTO(H.), SHAKED(H.)
Phys. Rev. B, V.7 n°7, (1973) 3261-3266
- 15 BAZELA(W.), LECIEJEWICZ(J.), PTASIEWICZ-BAK(H.), SZYTULA(A.)
J. Magn. Magn. Mater, 72, (1988), 85-87.
- 16 BOUREE-VIGNERON(F.), PINOT(M.), GOLAB(M.), SZYTULA(A.), OLES(A.)
J. Magn. Magn. Mater, 86, (1990), 383-386.

- 17 LECIEJEWICZ(J.), SZYTULA(A.),
Sol. State Comm., 56, 12 (1985), 1051-1053.
- 18 LECIEJEWICZ(J.), SIEK(S.), SZYTULA(A.),
J. Magn. Magn. Mater., 40, (1984), 265-270.
- 19 LECIEJEWICZ(J.), SZYTULA(A.), ZYGMUNT(A.),
Sol. State Comm., 45, 2 (1982), 149-152.
- 20 QUEZEL(S.), ROSSAT-MIGNOD(D.), CHEVALIER(B.), LEJAY(P.),
ETOURNEAU(J.),
Sol. State Comm., 49, 7 (1984), 685-691.
- 21 VENTURINI(G.), MALAMAN(B.), PONTONNIER(L.), FRUCHART(D.),
Sol. State Comm., 67, 3 (1988), 193-197.
- 22 YAKINTHOS(J.K.), ROUSTI(Ch.), SCHOBINGER-PAPAMANTELLOS(P.),
J. Phys. Chem. Solids, 45, 6 (1984), 689-693.
- 23 LECIEJEWICZ(J.), KOLENDA(M.), SZYTULA(A.),
Sol. State Comm., 45, 2 (1983), 145-148.
- 24 SHIGEOKA(T.), IWATA(N.), HASHIMOTO(Y.), ANDOH(Y.), FUJII(H.),
Proceeding of the International Conference of Magnetism, (1988).
- 25 NGUYEN(V.N.), TCHEOU(F.), ROSSAT-MIGNOD(J.), BALLESTRACCI(R.),
Sol. State Comm., 45, 2 (1983), 209-213.
- 26 LECIEJEWICZ(J.), SZYTULA(A.),
Sol. State Comm., 48, 1 (1983), 55-56.
- 27 PINTO(H.), MELAMUD(M.), GAL(J.), SHAKED(H.), KALVIUS(G.M.),
Phys. Rev. B, 27, 3 (1983), 1861-1866.
- 28 SCHOBINGER-PAPAMANTELLOS(P.), YAKINTHOS(J.K.), ROUSTI(Ch.),
J. Phys. Chem. Solids, 44, 9 (1983), 875-877.
- 29 YAKINTHOS(J.K.), ROUSTI(Ch.), SCHOBINGER-PAPAMANTELLOS(P.),
J. Magn. Magn. Mater., 30 (1983), 355-358.
- 30 SZYTULA(A.), LECIEJEWICZ(J.), BINCZYCKA(H.),
Phys. State Sol (a), 58, (1980), 67-70.
- 31 PINTO(H.), MELAMUD(M.), GUREWITZ(E.),
Acta Cryst., A 35 (1979), 533-536.
- 32 ANDRE(G.), BOUREE-VIGNERON(F.), OLES(A.), SZYTULA(A.),
J. Magn. Magn. Mater., 86 (1990), 387-390.
- 33 SLASKI(M.), SZYTULA(A.), LECIEJEWICZ(J.), ZYGMUNT(A.),
J. Magn. Magn. Mater., 46 (1984), 114-122.
- 34 CHEVALIER(B.), ETOURNEAU(J.), HAGENMULLER(P.), QUEZEL(S.),
ROSSAT-MIGNOD(D.),
J. Less Comm. Metals, 111 (1989), 161-169.
- 35 SLASKI(M.), SZYTULA(A.), LECIEJEWICZ(J.),
J. Magn. Magn. Mater., 39 (1983), 268-274.

- 36 SZYTULA(A.), LECIEJEWICZ(J.),
J. Magn. Magn. Mater., 80 (1989), 200-202.
- 37 SZYTULA(A.), OLES(A.), PERRIN(M.), SLASKI(M.), KWOK(W.),
SUNGAILA(Z.), DUNLAP(B.D.),
J. Magn. Magn. Mater., 69 (1987), 305-310.
- 38 SZYTULA(A.), LECIEJEWICZ(J.), BAZELA(W.), PTASIEWICZ-BAK(H.),
ZYGMUNT(A.),
J. Magn. Magn. Mater., 69 (1987), 299-304.
- 39 YAKINTHOS(J.K.), ROUDAUT(E.),
Journal de Physique ORSAY 47 (1986) 1239-1242.
- 40 YAKINTHOS(J.K.), ROUDAUT(E.),
J. Magn. Magn. Mater., 68 (1987), 90-94.
- 41 KOLENDA(M.), SZYTULA(A.), LECIEJEWICZ(J.), ZYGMUNT(A.),
J. Magn. Magn. Mater., 49 (1985), 250-256.
- 42 HIEBL(K.), HORVATH(C.), ROGL(P.), SIENKO(M.J.)
Sol. State Comm., 48, 3 (1983), 211-215.
- 43 HIEBL(K.), HORVATH(C.), ROGL(P.), SIENKO(M.J.)
J. Magn. Magn. Mater., 37 (1983), 287-296.
- 44 HIEBL(K.), HORVATH(C.), ROGL(P.), SIENKO(M.J.)
Z. Phys. B.- Condensed Matter., 56 (1984), 201-205.
- 45 FELNER(I.), NOWIK(I.),
Phys. Chem. Solids, 46, 6 (1985), 681-687.
- 46 GUPTA(C.), MACLAUGHLIN(D.E.), CHENG TIEN, GODART(C.),
EDWARDS(A.), PARKS(R.D.),
Phys. Rev. B., 28 (1983), 3673.
- 47 THOMPSON(D.), WILLIS(J.O.), GODART(C.), MACLAUGHLIN(D.E.),
GUPTA(C.),
Sol. State Comm., 56 (1985), 169.

CHAPITRE IV

ETUDE MAGNETIQUE DES PHASES RM_nX

(R = Ca, Y et lanthanoïdes; X = Si, Ge)

I- INTRODUCTION.

Le manganèse est le seul métal de la première série de transition (caractérisé par une couche électronique externe 3d) dont le sous-réseau s'ordonne magnétiquement dans les composés intermétalliques $RMnSi_2$ et RMn_2Si_2 isotypes respectivement de $TbFeSi_2$ et $ThCr_2Si_2$ (Cf. Intro.). Les études précédentes ont permis de mettre en évidence deux caractéristiques communes à toutes ces phases :

- 1) le sous-réseau de manganèse s'ordonne à relativement haute température ($T_c > T_{amb}$),
- 2) les plans de manganèse sont toujours ferromagnétiques.

L'arrangement magnétique tridimensionnel conduit à une grande variété de structures dans lesquelles ces plans de manganèse se couplent ferro- ou antiferromagnétiquement le long de leur direction d'empilement. Les interactions à longue distance sont de type RKKY [1] et donc dépendent essentiellement de deux paramètres : le nombre d'électrons de conduction et les distances entre atomes magnétogènes.

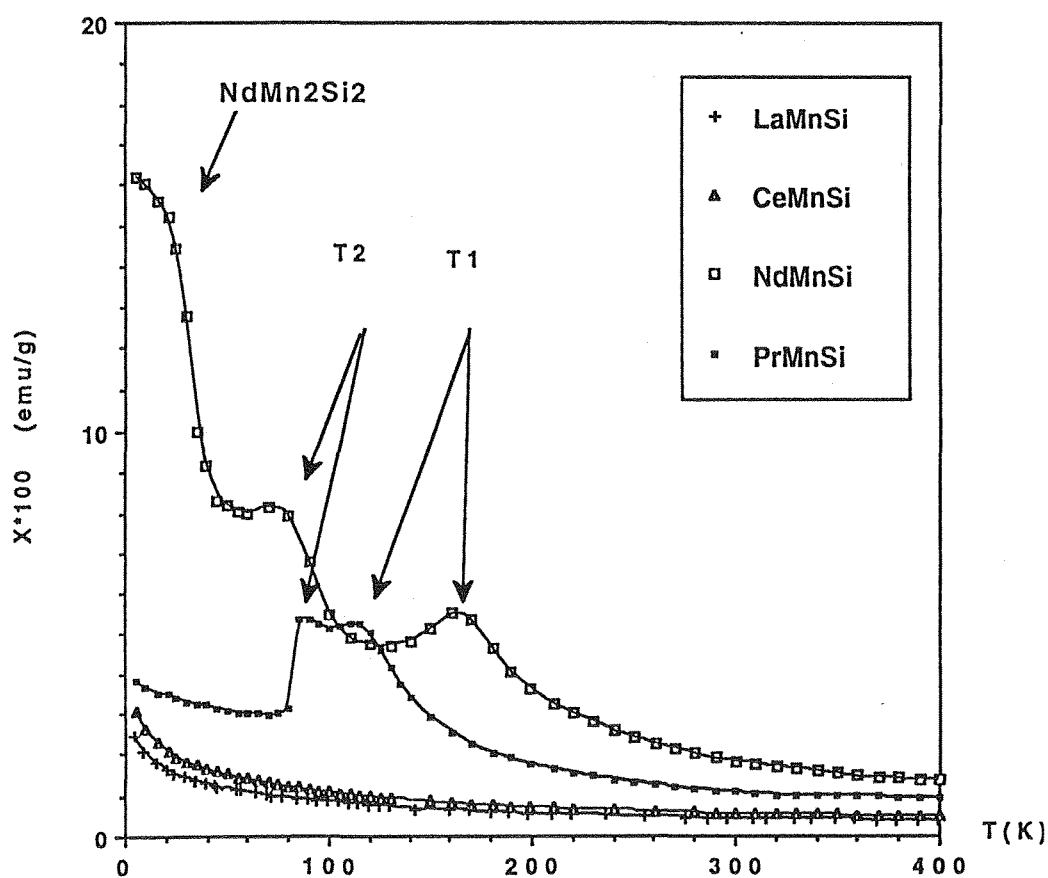
Il nous a semblé particulièrement intéressant de regarder si ces conclusions pouvaient être étendues aux phases $RMnSi$, isotypes de $CeFeSi$. L'étude de leurs propriétés magnétiques fait l'objet de la première partie de ce chapitre. Nos résultats nous ont alors conduits à préciser l'influence des paramètres précédemment décrits.

Tableau 24 : *RMnSi* : Principaux paramètres magnétiques

Compounds	$T_{C,N} (\pm 2)$ (K)	Θ_P (K)	μ_{eff} (μ_B)	μ_{eff} Mn (μ_B)	H_C à 4.2 K (kG)	M (4.2 K, 20 kG) (μ_B)	gJ (μ_B)
LaMnSi	-	-350	3.07	3.07	-	-	0
CeMnSi	-	-50	3.80	2.83	-	-	2.14
PrMnSi	130,80	75	4.69	3.03	-	-	3.2
NdMnSi	175,80	110	4.60	2.84	1.4	1.4	3.28
SmMnSi*	235,220, 110	-	-	-	-	-	0.72
GdMnSi	310,300	265	8.52	3.10	0.0	4.9	7
TbMnSi	260	170	10.57	2.2	6.0	2.7	10

*La susceptibilité magnétique de SmMnSi ne suit pas une loi type Curie-Weiss.

Figure 47 : Variations thermiques de la susceptibilité mesurée sur les composés *RMnSi* (*R* = La, Ce, Pr, Nd) $H = 500$ G



Pour cela, nous avons recherché des phases répondant aux critères suivants :

- * soit un réseau constitué d'un métal R bivalent (cédant $2e^-$ au réseau) à la différence des lanthanoïdes dont l'état est habituellement trivalent (cédant ainsi $3e^-$ au réseau),
- * soit un réseau dans lequel les distances interatomiques puissent varier par substitution de l'élément R ou Si par un élément R' ou X de taille différente.

La série **RMnGe**, la solution solide **La_xY_{1-x}MnSi** et les composés **CaMnGe** et **CaMnSi** répondaient parfaitement à ces critères et l'étude de leurs propriétés magnétiques constituent la deuxième partie de ce chapitre.

De l'analyse comparative du comportement magnétique du manganèse dans l'ensemble des composés "111", "112" et "122", donnée en conclusion, il ressort qu'une meilleure compréhension des phénomènes magnétiques passait d'abord par l'étude de quelques composés type **ThCr₂Si₂**. C'est pourquoi, la discussion détaillée du magnétisme des composés étudiés dans ce chapitre ne sera développée qu'au chapitre VI.

Chaque série de composés a fait l'objet d'une étude approfondie par mesures de susceptibilité et diffraction des neutrons (à l'exception de ceux au samarium et au gadolinium), les données expérimentales étant analysées à l'aide des diverses procédures décrites au chapitre I et III. Les intensités calculées et observées, les constantes de réseaux, les différents paramètres ajustables (z_R , z_X , f_{cor} , μ_R et μ_{Mn}) et le facteur résiduel sont regroupés dans les tableaux situés en annexe de ce mémoire.

II- ETUDES MAGNETIQUES DES COMPOSES RMnSi (R = La-Nd, Sm, Gd, Tb).

II-1- Mesures magnétiques.

Les résultats de nos mesures sont regroupés dans le tableau 24

II-1-1- Domaine paramagnétique.

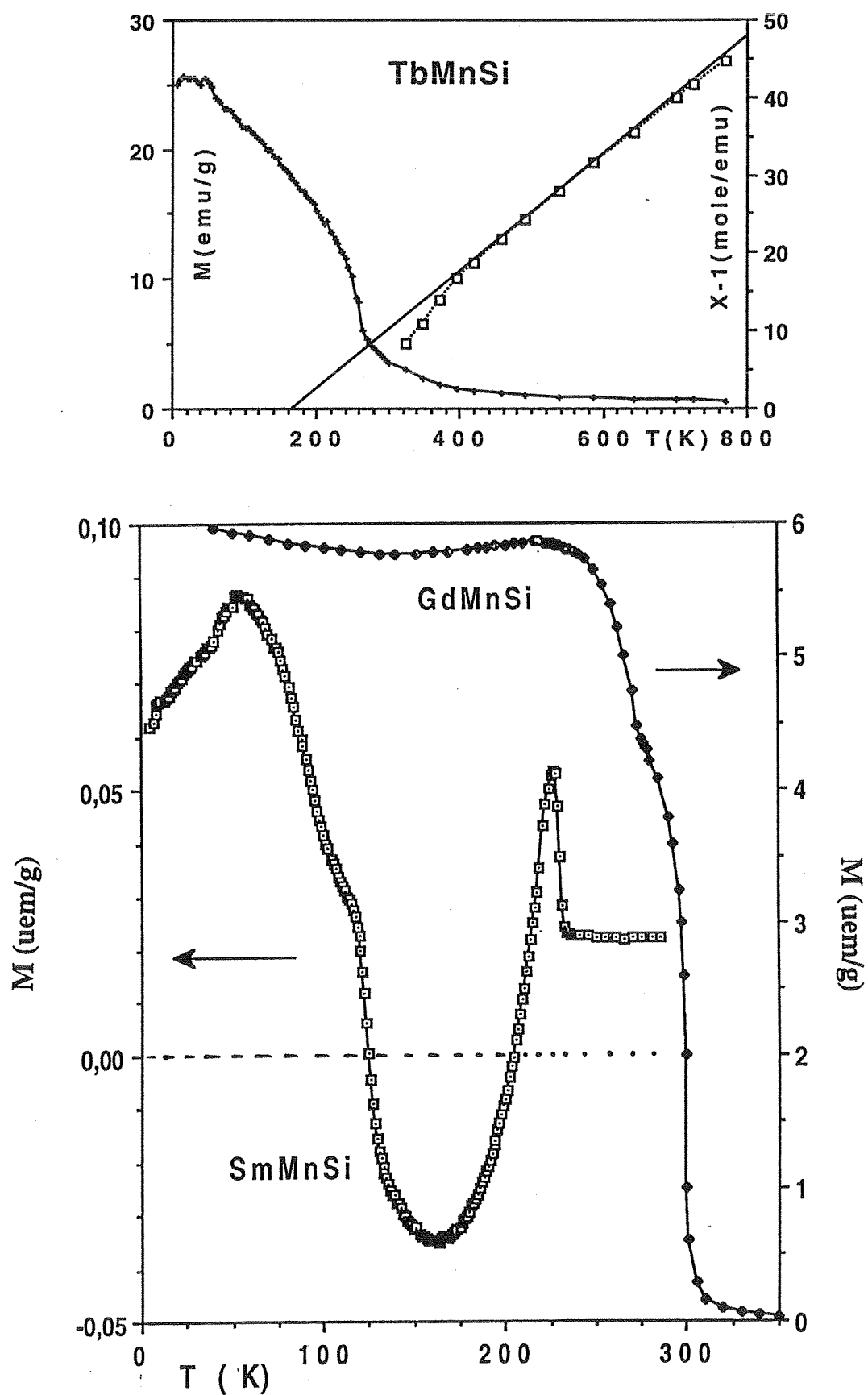
La variation thermique de la susceptibilité réciproque, mesurée entre 350 et 800 K, suit une loi de type Curie-Weiss pour l'ensemble des composés **RMnSi** (R=La-Gd), à l'exception de **SmMnSi**.

Les températures de Curie paramagnétiques (Θ_p) augmentent fortement de **LaMnSi** ($\Theta_p = -350$ K) à **GdMnSi** ($\Theta_p = 264$ K) (tableau 24) et montrent que les interactions magnétiques évoluent largement tout au long de la série **RMnSi**.

Les moments effectifs du manganèse sont calculés à partir de :

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

Figure 48 : Variation thermique de l'aimantation mesurée sur les composés $RMnSi$ ($R = Sm, Gd$ et Tb)



où μ_R est le moment théorique de l'ion libre R^{3+} et μ_{eff} le moment effectif déduit de la constante de Curie. Ils sont voisins de $3 \mu_B$ pour les composés RMnSi ($R = \text{La-Nd}$). Ces moments effectifs sont plus faibles dans le cas de GdMnSi et TbMnSi (2.52 et $2.20 \mu_B$ respectivement)(tableau 24).

II-1-2- Détermination des transitions magnétiques.

Les variations thermiques de l'aimantation sous faibles champs ont été mesurées de 4.2 K à l'ambiante sur l'ensemble des composés RMnSi (fig. 47 et 48).

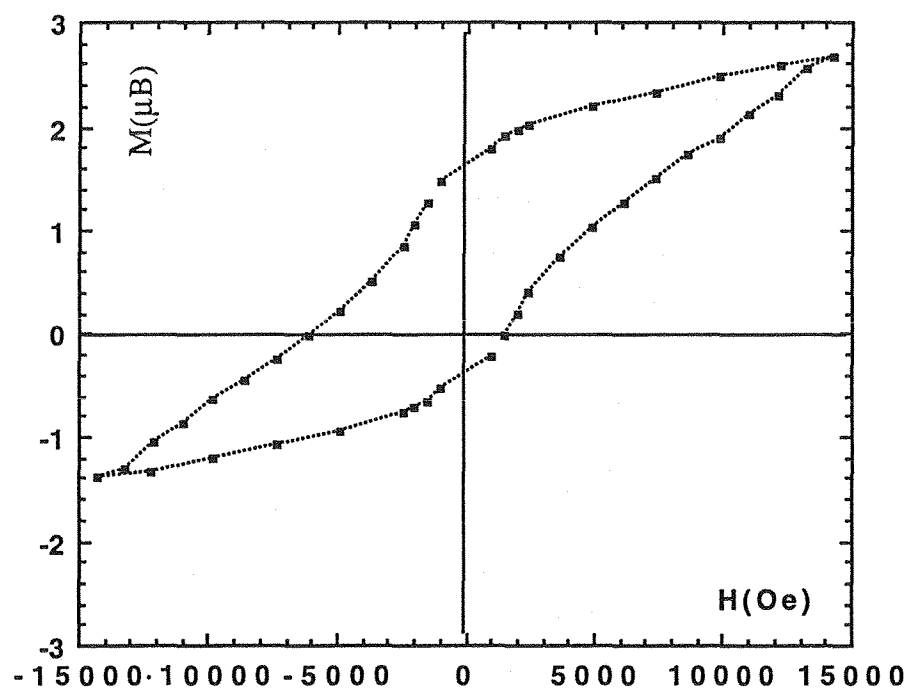
De tous les composés étudiés ($R = \text{La-Sm, Gd, Tb}$), seul GdMnSi présente une aimantation spontanée dans tout le domaine de température étudié i.e. 300-4,2 K. La courbe isochamp (figure 48) est caractérisée par une transition ferromagnétique à $T_c = 310$ K et un point d'inflexion vers $T_i \sim 290$ K en accord avec les résultats de Nikitin et al. [2] qui n'ont cependant pas signalé cette seconde transition. T_c et T_i pourraient correspondre à la mise en ordre du sous-réseau de manganèse puis du sous-réseau de gadolinium. A 4,2 K, le moment à saturation ($4,9 \mu_B$) est plutôt en faveur d'un arrangement ferrimagnétique des deux sous-réseaux ferromagnétiques.

TbMnSi présente également une aimantation spontanée à partir de 260 K. Les deux anomalies repérées sur la courbe thermomagnétique vers 40 K sont liées à la présence de TbMn_2Si_2 et Tb_3Si_3 dans l'échantillon étudié. Nous avons représenté l'inverse de la susceptibilité paramagnétique sur la figure 48. Son allure concave proche de la température d'ordre est typique d'une transition ferrimagnétique. Cette observation est confirmée par la valeur de l'aimantation à saturation ($2.7 \mu_B$) à 4.2 K. TbMnSi est le siège d'une anisotropie magnétique relativement importante ($H_c = 6$ kOe) comme le montre le cycle d'hystérésis enregistré à 4.2 K (figure 49).

LaMnSi et CeMnSi ont un comportement paramagnétique dans tout le domaine de température étudié (300-4,2 K). Ce résultat est en contradiction avec celui de Nikitin et al. [2] qui signalent une transition ferromagnétique pour LaMnSi à $T_c = 295$ K. Les valeurs de T_c et de l'aimantation à saturation mesurées à 4,2 K par ces auteurs sont plutôt en faveur de la présence d'une impureté ferromagnétique dans leur échantillon, probablement le composé LaMn_2Si_2 . Par contre, nos résultats sont en accord avec ceux de Kido et al. [3] qui signalent un comportement paramagnétique pour CeMnSi au dessus de 77 K.

Les autres composés de la série ($R = \text{Pr-Sm}$) présentent un comportement thermomagnétique particulier avec, pour chaque composé, plusieurs transitions (tableau 24). Les courbes isochamps représentées sur la figure 47 illustrent parfaitement la complexité

Figure 49 : Cycle d'hystérésis mesuré sur un échantillon pulvérulent de $TbMnSi$ à 4.2 K



des phénomènes rencontrés. Les mesures d'aimantation isothermes réalisées entre deux transitions révèlent un comportement globalement antiferromagnétique. Aucune transition métamagnétique n'est mise en évidence pour des champs inférieurs à 1.9 Tesla.

Remarque : Une analyse thermique différentielle a été réalisée sur CeMnSi, PrMnSi et NdMnSi. Aucune anomalie n'a pu être détectée au voisinage des températures de Néel déduites de la diffraction des neutrons pour ces phases.

II-2- Diffraction des neutrons. ($\lambda = 2.542 \text{ \AA}$)

Les spectres de diffraction neutronique obtenus à 300 K pour CeMnSi, PrMnSi, NdMnSi et TbMnSi sont caractéristiques de la seule diffusion nucléaire et s'indexent parfaitement dans une maille chimique de type CeFeSi. Dans chaque cas, des essais d'affinement des intensités nucléaires ne mettent en évidence aucun mélange manganèse - métalloïde sur les sites 2(a) et 2(c) (Cf chapitre. III).

Remarque : Le manganèse occupe la position spéciale 2(a) $[1/4, 3/4, 0]$ avec un mode de réseau C additionnel. Dans ces conditions, une mise en ordre ferromagnétique du sous-réseau de Mn implique l'existence de contributions magnétiques sous les seules raies nucléaires satisfaisant à la condition de présence : (hkl) avec $h+k = 2n$.

II-2-1- Structure magnétique de LaMnSi

Figure 50 : LaMnSi : Diagrammes de diffraction neutronique à 280 et 1,4 K.

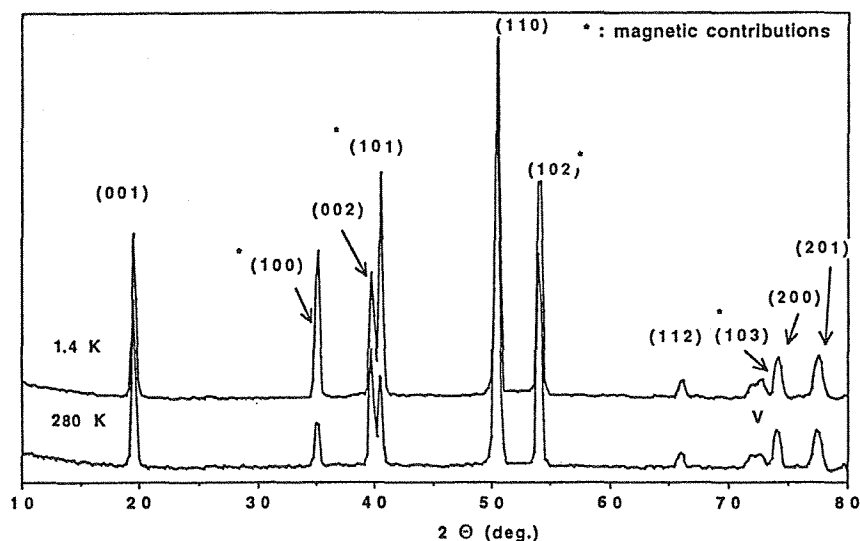
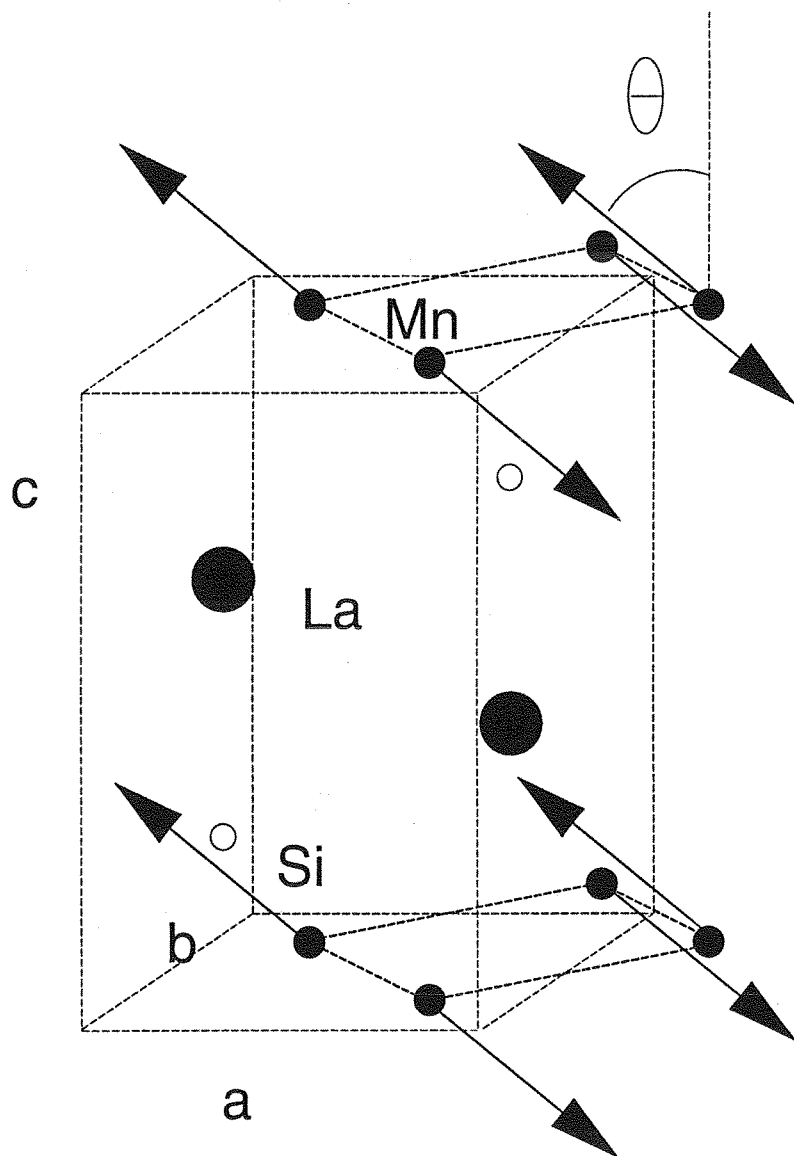


Figure 51 : *Structure magnétique de LaMnSi déduite de la diffraction des neutrons*



Les spectres de diffraction neutronique (fig. 50), enregistrés entre 1,4 K et l'ambiante, montrent la présence d'une raie de surstructure qui s'indexe sur la base de la maille chimique comme une réflexion d'indice (100) [*i.e. interdite par le miroir translatore n*]. Ce résultat est caractéristique d'une mise en ordre antiferromagnétique du sous-réseau de manganèse, non détectée par mesures magnétiques.

D'autre part, des contributions magnétiques apparaissent sous les seuls pics nucléaires respectant la condition de présence (hkl) avec $h+k = 2n+1$, comme le montre l'augmentation de l'intensité de ces réflexions parallèlement à celle de la raie (100) lorsque la température diminue. Ces observations sont en accord avec un mode de réseau anti-C impliquant une mise en ordre antiferromagnétique des moments du Mn dans les plans (001). Ce type d'arrangement magnétique a été signalé par Bronger et al. [4] et Muller et al. [5] dans les pnictures AMnX (A = métal alcalin) isotypes.

Les affinements conduisent à des valeurs de moment de 1,92(9) et 3,27 μ_B à 280 et 1,4 K respectivement. Dans tout le domaine de température, la direction des moments fait un angle de $\sim 45^\circ$ avec l'axe c.

La structure magnétique (fig. 51) consiste donc en un empilement le long de cet axe de plans antiferromagnétiques de Mn, les moments étant couplés ferromagnétiquement avec leurs voisins "directs" des plans adjacents (fig. 51).

La variation thermique de l'intensité des raies magnétiques montrent une décroissance régulière du moment du manganèse avec la température (fig. 59) et permet, par extrapolation, de fixer T_N à 320 ± 10 K.

II-2-2- Structure magnétique de CeMnSi

Plusieurs diffractogrammes ont été enregistrés entre 1.4 K et la température ambiante.

En dessous de ~ 250 K, les spectres de diffraction sont similaires à ceux observés dans le cas de LaMnSi impliquant le même arrangement antiferromagnétique du sous-réseau de Mn. Cependant, les affinements conduisent cette fois à placer les moments dans les plans (001) (fig. 52).

A partir de ~ 200 K, des écarts importants entre certaines intensités observées et calculées dans ce modèle (mise en ordre antiferro. du seul sous-réseau de manganèse) apparaissent (tableau 25). Puisque l'indexation particulière des raies à contributions

Figure 52 : Structure magnétique de CeMnSi déduite de la diffraction des neutrons

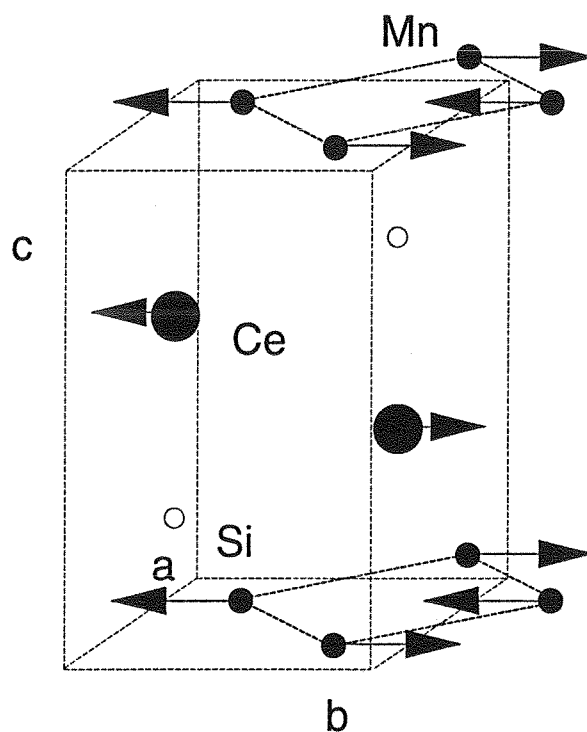
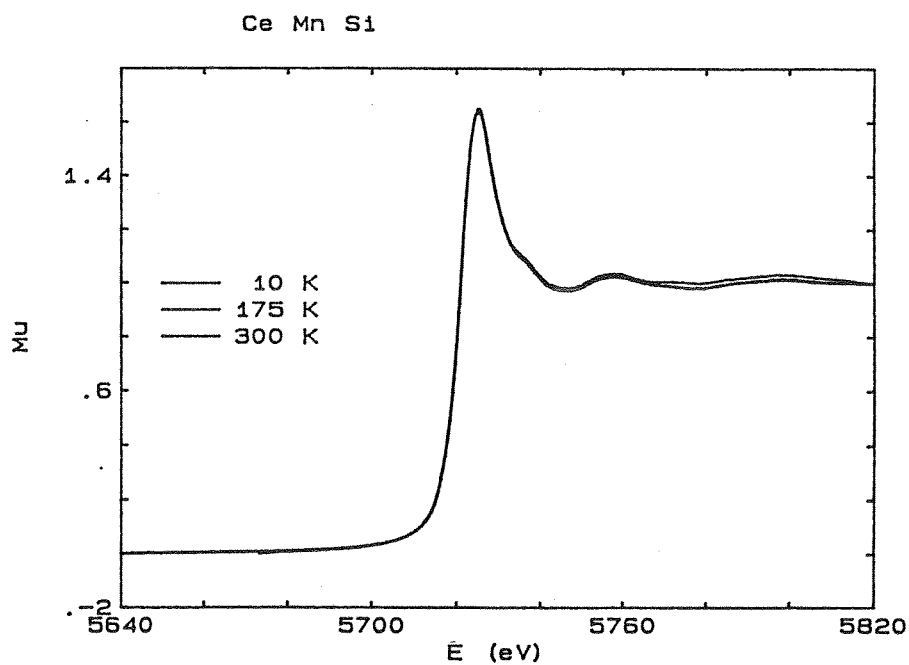


Figure 52bis : Spectre d'absorption X (Seuil L_{III} du cérium) du composé CeMnSi à 300, 175 et 10 K



magnétiques ne permet pas d'envisager un autre arrangement du sous-réseau de manganèse (Cf I), nous avons envisagé une éventuelle mise en ordre du sous-réseau de cérium, en accord avec son état trivalent (Cf. chapitre. II).

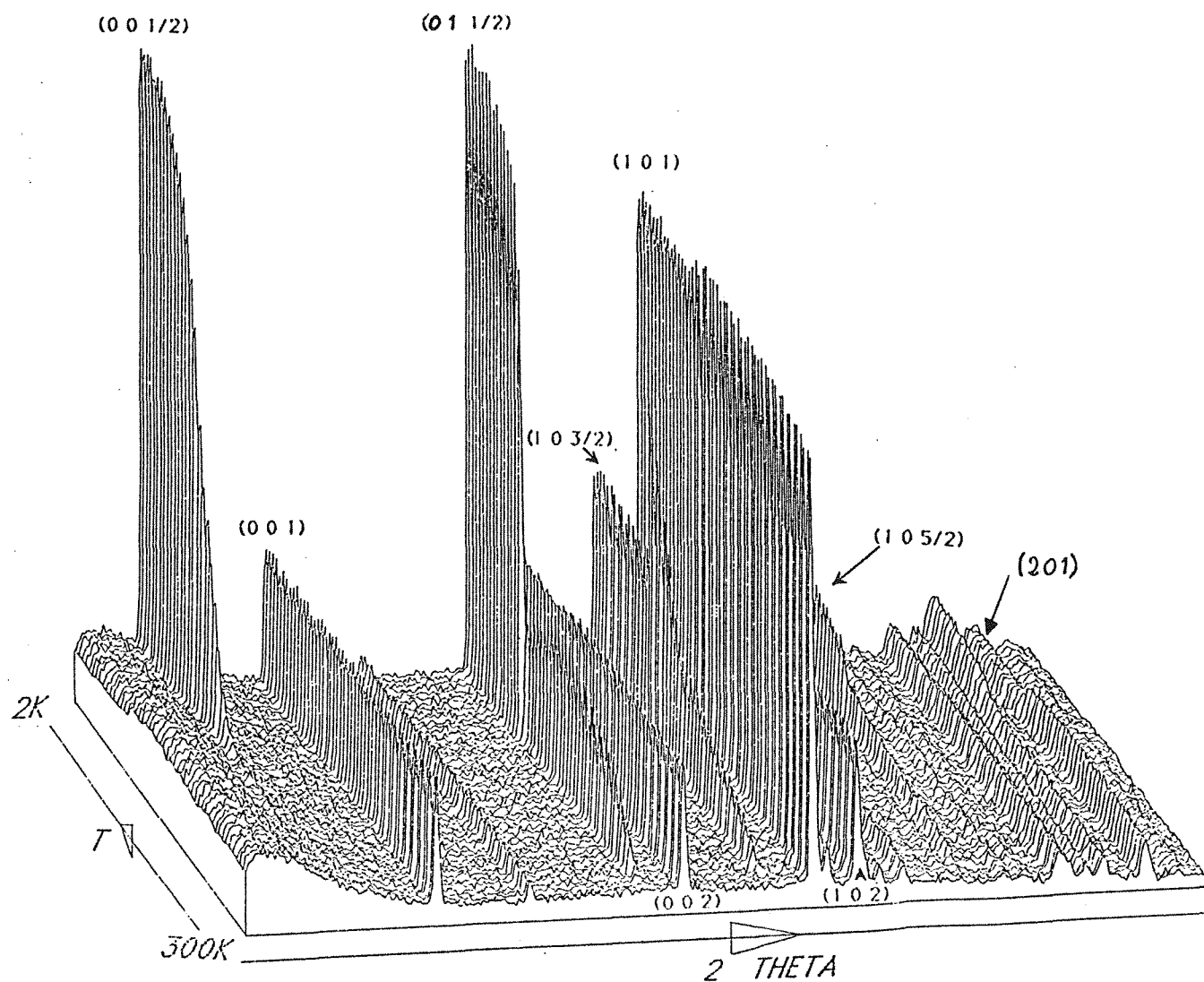
Tableau 25 : CeMnSi : Intensités observées et calculées pour chacune des deux hypothèses (moment magnétique sur le cérium : 1 non, 2 oui) et paramètres affinés.

h k l	100K			1.5K		
	I_o	I_{c1}	I_{c2}	I_o	I_{c1}	I_{c2}
0 0 1	243	236	229	250	245	247
1 0 0	312	408	313	287	513	281
0 0 2	887	937	923	886	913	892
1 0 1	1131	873	1102	1496	1098	1509
1 1 0	4472	4387	4408	4552	4412	4527
1 0 2	2776	2862	2833	3038	3137	3061
1 1 1	415	386	411	510	371	468
1 0 3	787	708	730	1015	891	906
2 0 0	544	730	730	700	737	756
2 0 1	1030	1152	1166	1173	1195	1264
a(Å)	4.114(1)			4.117(1)		
c(Å)	7.300(3)			7.293(3)		
z_{Si}	0.196(7)	0.198(5)		0.495(11)	0.199(2)	
z_{Ce}	0.668(7)	0.670(5)		0.665(9)	0.669(2)	
r_{cor}	1.06(3)	1.07(2)		1.06(4)	1.097(7)	
$\mu_{Mn} (\mu_B)$	2.30(15)	2.5(1)		2.6(2)	2.76(3)	
$\mu_{Ce} (\mu_B)$	0	0.4(1)		0	0.81(5)	
R (%)	8.0	4.5		8.7	2.7	

Le tableau 25 rassemble les résultats des affinements effectués pour chaque hypothèse. Les meilleurs d'entre eux conduisent à prendre en compte une mise en ordre du sous-réseau du cérium avec une valeur du moment qui devient significative dès ~ 200 K et atteint $0.8 \mu_B$ à 1,4 K. La structure magnétique est donnée sur la figure 52 et consiste en un empilement alterné de plans antiferromagnétiques de manganèse et ferromagnétiques de cérium. Les moments des deux sous-réseaux sont dans les plans (001) et colinéaires; chaque sous-réseau étant antiferromagnétique.

Le moment du manganèse vaut 1.5 et $2.7 \mu_B$ à 180 et 1.4 K respectivement i.e. un peu plus faible que dans le cas de LaMnSi.

Figure 53 : PrMnSi, NdMnSi. *Evolution des diffractogrammes neutroniques en fonction de la température*



Le couplage Ce-Ce est antiferromagnétique tant dans les blocs "W" que dans les blocs "BaAl₄" i.e. séquence ++---. Comme les distances interatomiques Ce-Mn sont toutes identiques, le couplage entre ces deux espèces peut être défini comme suit :

- (i) on suppose que le moment du cérium est le long de [010]
- (ii) on définit le plan (P) perpendiculaire à cette direction et contenant les atomes de cérium
- (iii) des quatre atomes de Mn premiers voisins d'un atome de cérium, ceux qui appartiennent à ce plan sont ferromagnétiquement couplés avec cet atome, les deux autres (extérieurs au plan (P)) sont couplés antiferromagnétiquement.

La variation thermique des moments magnétiques (figure 59) indique que les transitions ordre-désordre interviennent à :

- 240 K pour le sous-réseau de manganèse.
- 180(20) K pour le sous-réseau de cérium.

Rappelons que ces transitions magnétiques ne sont pas détectées par mesures magnétiques, ATD et mesures de résistivité électrique [3]. De plus, la forme du seuil d'absorption L_{III} reste inchangée entre 10 et 300 K (fig. 52bis). Ce résultat indique clairement que la valence du cérium ne change pas dans tout le domaine de température étudié [6].

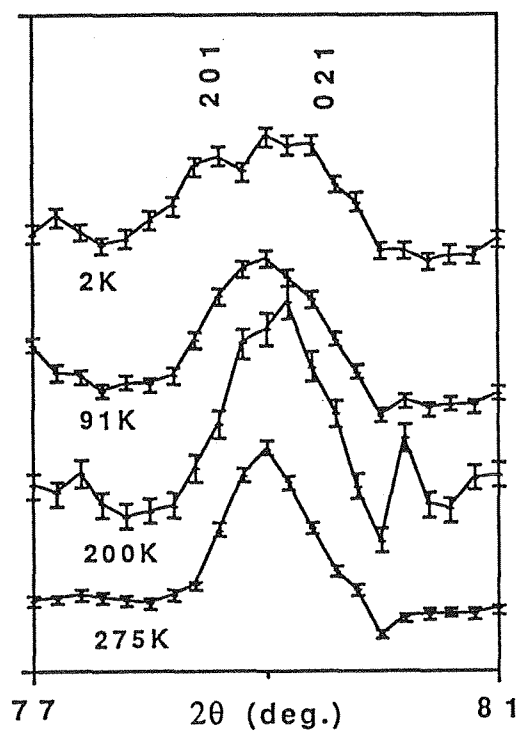
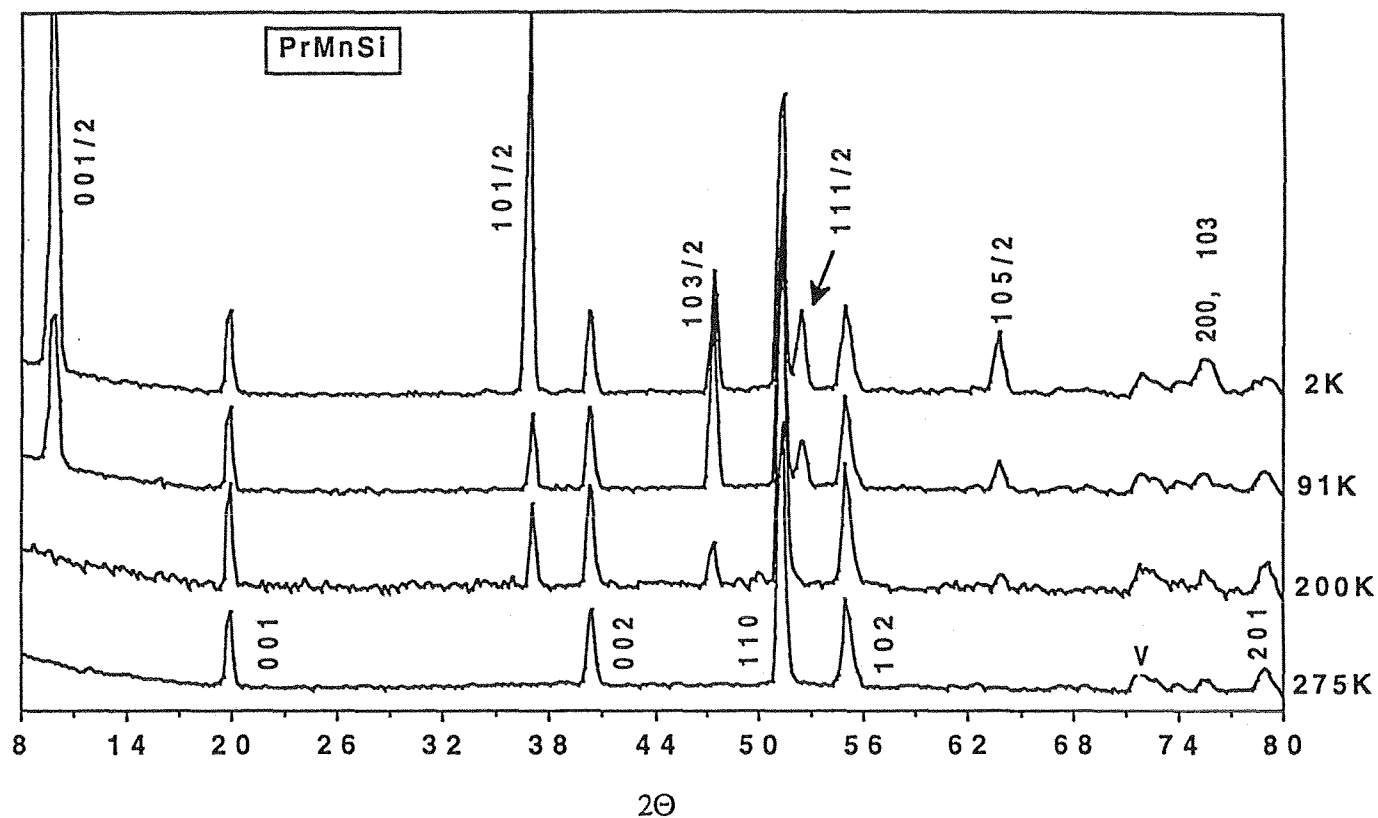
II-2-3- Structures magnétiques de PrMnSi.

Aucune contribution magnétique aux pics nucléaires n'est observée dans tout le domaine de température étudié. La dépendance en température des spectres de diffraction enregistrés pas-à-pas entre la température ambiante et 2 K (fig. 53 et 54) met en évidence trois comportements différents :

(i) en dessous de 265 K, des raies de surstructure apparaissent. Ces réflexions supplémentaires sont caractéristiques d'une mise en ordre antiferromagnétique en dessous de $T_N \sim 265$ K (*par opposition aux mesures magnétiques macroscopiques*). Les angles de Bragg de ces raies de surstructure peuvent toutes être indexées sur la base d'une maille magnétique multiple de la maille chimique en doublant le paramètre c (i.e. un vecteur de propagation $\mathbf{k} = (0,0,1/2)$) et obéissent à la condition de présence $(hkl/2)$ avec $h+k = 2n+1$

(ii) en dessous de $T_1 = 130$ K, deux nouvelles raies de surstructure indexées comme $(001/2)$ et $(111/2)$ apparaissent et croissent lentement (fig. 53 et 54)

Figure 54 : *PrMnSi*. Diffractogrammes neutroniques enregistrés à 275, 200, 91 et 2 K



(iii) en dessous de $T_2 = 80$ K, les intensités des différentes contributions magnétiques changent et on observe un éclatement (clairement visible à 2 K, fig. 54) de toutes les raies (h0l) nucléaires et magnétiques.

Toutes ces observations impliquent une mise en ordre antiferromagnétique des deux sous-réseaux Mn et Pr à 265 et 130 K, respectivement. De plus, à basse température, un fort effet de magnétostriction induit une transition de phase cristallographique à 80 K.

Les résultats de nos mesures magnétiques montraient l'existence de trois transitions respectivement à 130, 80 et 35 K. La première transition à 260 K est donc originale, les deux autres correspondant à celles déduites des mesures de susceptibilité. La transition observée vers 35 K, absente de nos spectres neutroniques, est donc probablement due à l'impureté " Mn_3Si_3 " présente dans nos échantillons et qui s'ordonne ferromagnétiquement vers 30 K.

Enfin, la dépendance thermique des intensités des raies magnétiques (001/2) et (103/2) montre clairement trois comportements magnétiques différents quand la température baisse de 300 à 2 K (fig. 55).

Quatre spectres de longue durée ont été enregistrés à 273, 180, 92 et 1,5 K (fig. 54).

$$\text{II-2-3-1- } T_N \equiv 260 \geq T \geq T_1 \equiv 130 \text{ K}$$

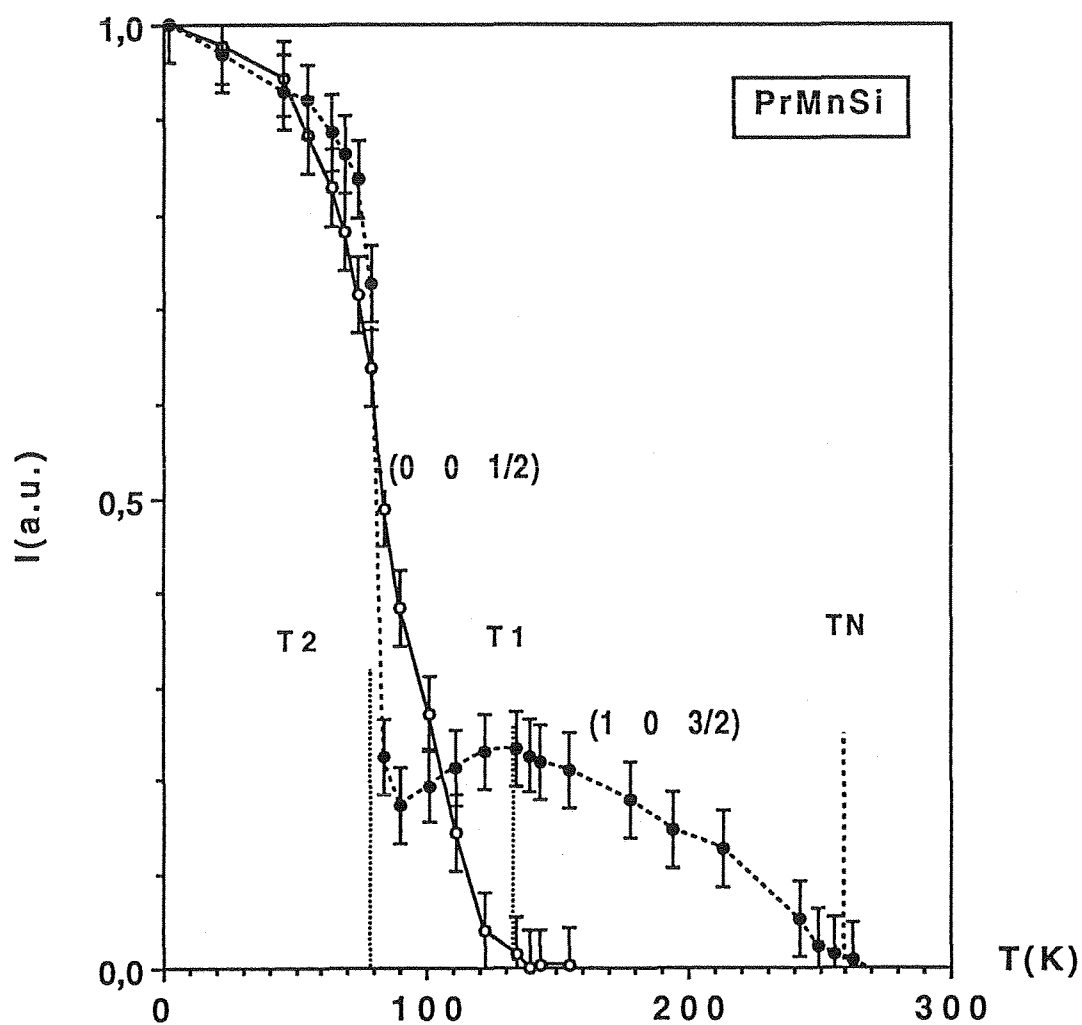
Les trois raies magnétiques ($hkl/2$) avec $h+k = 2n+1$ impliquent un mode de réseau anti-C comme dans LaMnSi . De plus, le doublement de la maille le long de c implique que la direction des moments s'inverse d'un plan antiferromagnétique (001) à l'autre le long de cette direction. Les affinements conduisent à placer les moments dans le plan de base de la structure avec $\mu_{\text{Mn}} = 1,83 \mu_B$ à 180 K. Son évolution thermique donne une T_N de 265(5) K (fig. 59). La structure magnétique est représentée sur la figure 56. On peut remarquer que, contrairement aux composés LaMnSi et CeMnSi , le couplage entre atomes de Mn premiers voisins des plans adjacents est cette fois antiferromagnétique, ce qui implique le doublement de la maille le long de c .

$$\text{II-2-3-2- } T_1 \equiv 130 \geq T \geq T_2 \equiv 80 \text{ K}$$

Cette gamme de température est caractérisée par la croissance des deux pics magnétiques (001/2) et (111/2), induisant la disparition du mode anti-C (fig.54) et la raie (003/2) est absente.

Dans l'hypothèse d'un réarrangement du sous-réseau de Mn, le facteur de structure de la raie (003) (*dans la maille magnétique*) est donné par :

Figure 55 : PrMnSi. Variation thermique de l'intensité des raies (001/2) et (103/2)



$$F(003)_{Mn} = M'_1 + M'_2 - M'_3 - M'_4$$

où M'_1 et M'_2 sont les contributions des atomes de Mn en cote $z = 0$, M'_3 et M'_4 ceux en cote $z = 1/2$. Comme $M'_1 = M'_2$, $M'_3 = M'_4$ (mode C) et $M'_1 = -M'_3$ (arrangement antiferro), alors $F(003)_{Mn}$ est non nulle. Dans ces conditions, les nouvelles raies de surstructure observées ne peuvent correspondre qu'à une mise en ordre du sous-réseau de Pr à $T_1 = 130$ K.

De plus, la valeur nulle de la raie (003/2) implique un couplage ferromagnétique des plans (001) de Pr avec une séquence d'empilement +++- le long de c . En effet, le facteur de structure de la raie F(003) est maintenant égal à (*la contribution du sous-réseau de Mn étant nulle, voir plus haut*) :

$$F(003)_{Pr} = -M_1 + M_2 + M_3 - M_4$$

où les contributions M_i sont celles des atomes de praséodyme en cote $z \sim 1/6$, $\sim 2/6$, $\sim 4/6$, $\sim 5/6$ (dans la maille magnétique, fig. 56). Comme $M_1 = M_2$, $M_3 = M_4$, $M_1 = -M_3$ (séquence +++-) alors $F(003) = 0$.

Les affinements donnent une structure antiferromagnétique colinéaire et situent l'axe de facile aimantation du praséodyme et du Mn dans les plans (001). A 91 K, le moment magnétique du praséodyme vaut $1,64 \mu_B$, celui du manganèse s'élève alors à $2,69 \mu_B$. La structure magnétique est représentée sur la figure 56. Les plans ferromagnétiques de Pr sont couplés ferromagnétiquement dans le bloc "W" et antiferromagnétiquement dans les blocs "BaAl₄". Par rapport au plan (P) défini dans le cas de CeMnSi, les moments du manganèse qui appartiennent à ce plan sont ferromagnétiquement couplés avec le Pr, les autres (extérieurs au plan (P)) sont couplés antiferromagnétiquement avec le Pr.

II-2-3-3- $T < T_2 \approx 80$ K

En dessous de 80 K, on observe une brutale variation de l'intensité et des angles de Bragg des raies (101/2) et (103/2). De plus, une étude approfondie de l'ensemble du spectre de diffraction fait apparaître un faible dédoublement des réflexions (h0l) (*en particulier parmi celles situées aux grands angles*, fig. 53, réflexion (201), fig. 54).

Toutes ces observations impliquent qu'une transition cristallographique (quadratique --> orthorhombique avec $a \neq b$, fig. 60) associée à une réorientation des moments du sous-réseau de manganèse, de praséodyme (ou des deux) apparaît à cette température. L'absence des réflexions nucléaires (100) et (010) conduit au groupe spatial Pmmn. La variation thermique de a_0 et b_0 , en considérant $a_0 > b_0$, est donnée sur la figure 60. A 2 K, les paramètres de la nouvelle maille orthorhombique, affinés par moindres carrés, sont :

$$a_0 = 4,109(2) \text{ \AA}, b_0 = 4,146(2) \text{ \AA}, c_0 = 7,311(8) \text{ \AA}$$

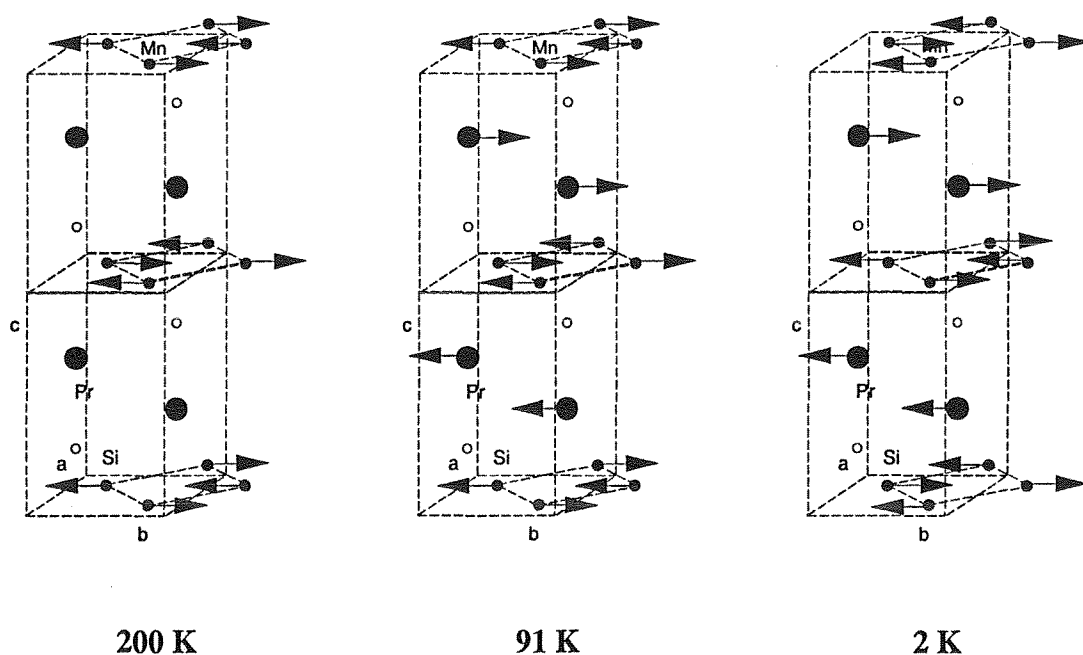


Figure 56 : *Structure magnétique de PrMnSi à 200, 91 et 2 K*

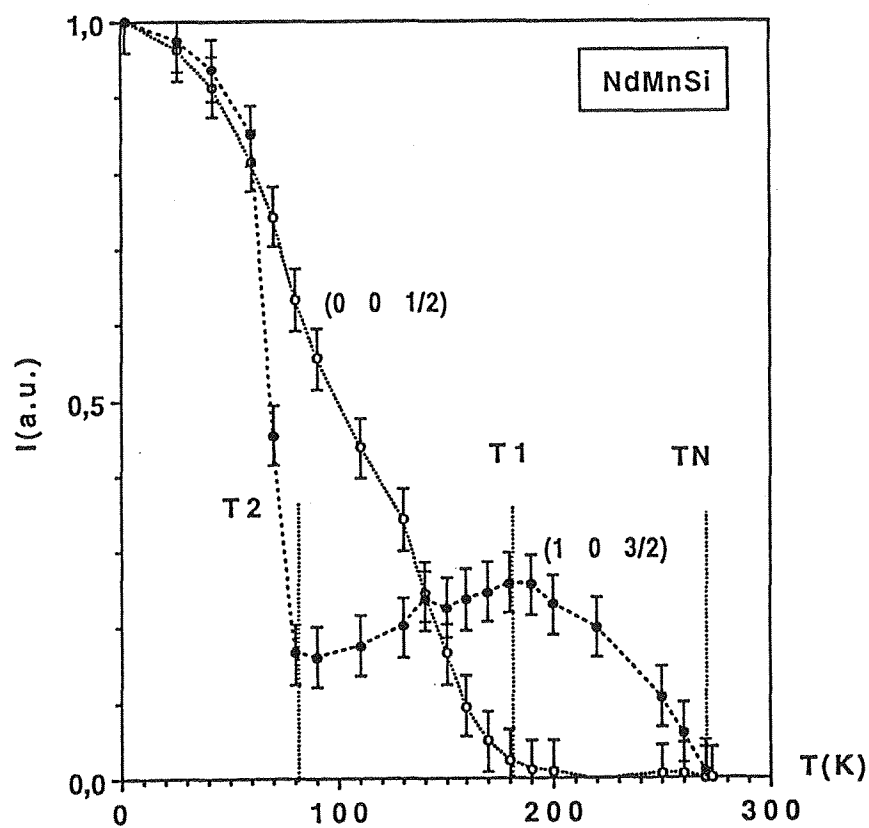


Figure 57 : *NdMnSi. Variation thermique de l'intensité des raies (001/2) et (103/2)*

Les meilleurs affinements montrent clairement que la variation des intensités des raies magnétiques enregistrées à basse température correspond à une réorientation (rotation de 180°) des moments du sous-réseau de manganèse, celle des moments du sous-réseau de Pr restant inchangée. La structure magnétique est donnée sur la figure 56. Elle est toujours colinéaire avec les mêmes couplages dans chaque sous-réseau. Par conséquent, le réarrangement magnétique concerne uniquement les couplages Mn-Pr. Dans la nouvelle symétrie orthorhombique, les affinements montrent clairement que les moments sont alignés le long de b_0 i.e. le plus petit paramètre. Comme la distorsion sépare les quatre distances Pr-Mn premiers voisins en deux sets différents, les couplages magnétiques peuvent être décrits comme suit :

- les atomes Pr et Mn les plus proches (*dans le plan (b_0c_0) , i.e. le plan (P) défini précédemment*) sont maintenant couplés ferromagnétiquement, les deux autres couplages devenant antiferromagnétiques.

A 2 K, le moment du manganèse s'élève alors à $2.86(2) \mu_B$. Celui du praséodyme vaut $2.47(2) \mu_B$, valeur réduite par rapport à la valeur théorique ($gJ = 3.20 \mu_B$)

Les variations thermiques de l'intensité des raies (001/2) et (103/2) (fig. 55) et des moments des atomes de Mn et Pr (fig. 59) permettent de préciser les différentes températures de transition :

- * $T_N = 265 \pm 5$ K : mise en ordre du sous-réseau de manganèse,
- * $T_N = 130 \pm 5$ K : mise en ordre du sous-réseau de praséodyme,
- * $T_i = 80 \pm 2$ K : transition cristallographique ($P4/nmm \rightarrow Pmmn$),

valeurs en bon accord avec les mesures magnétiques macroscopiques.

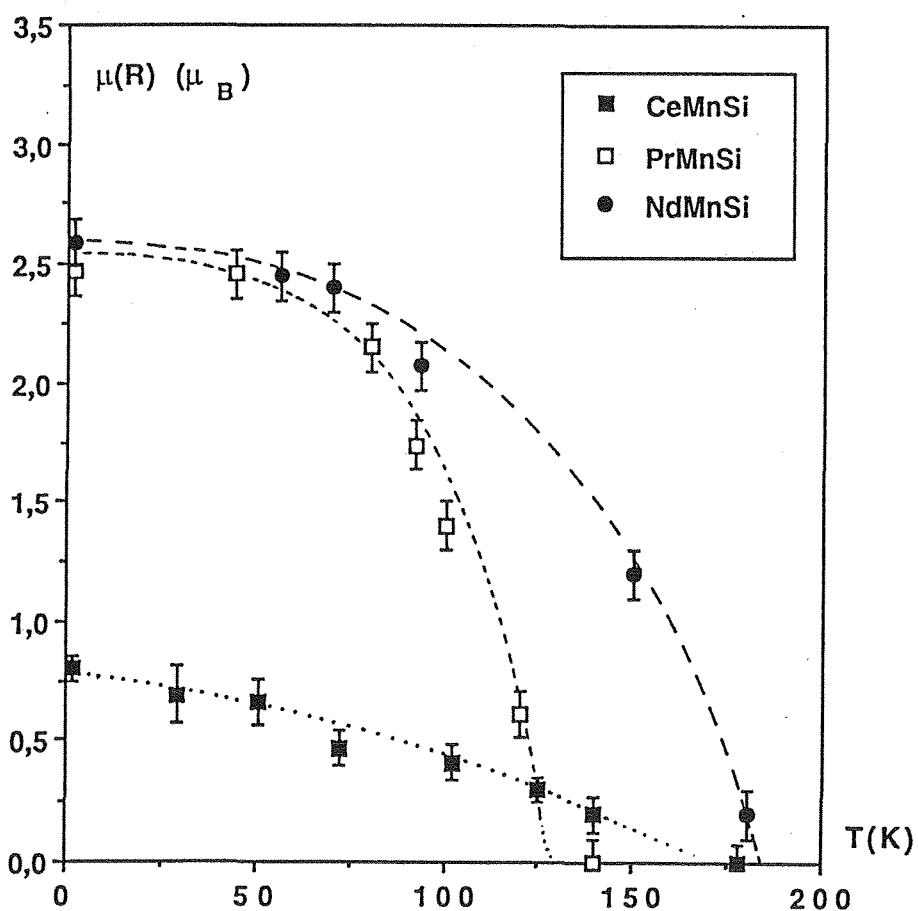
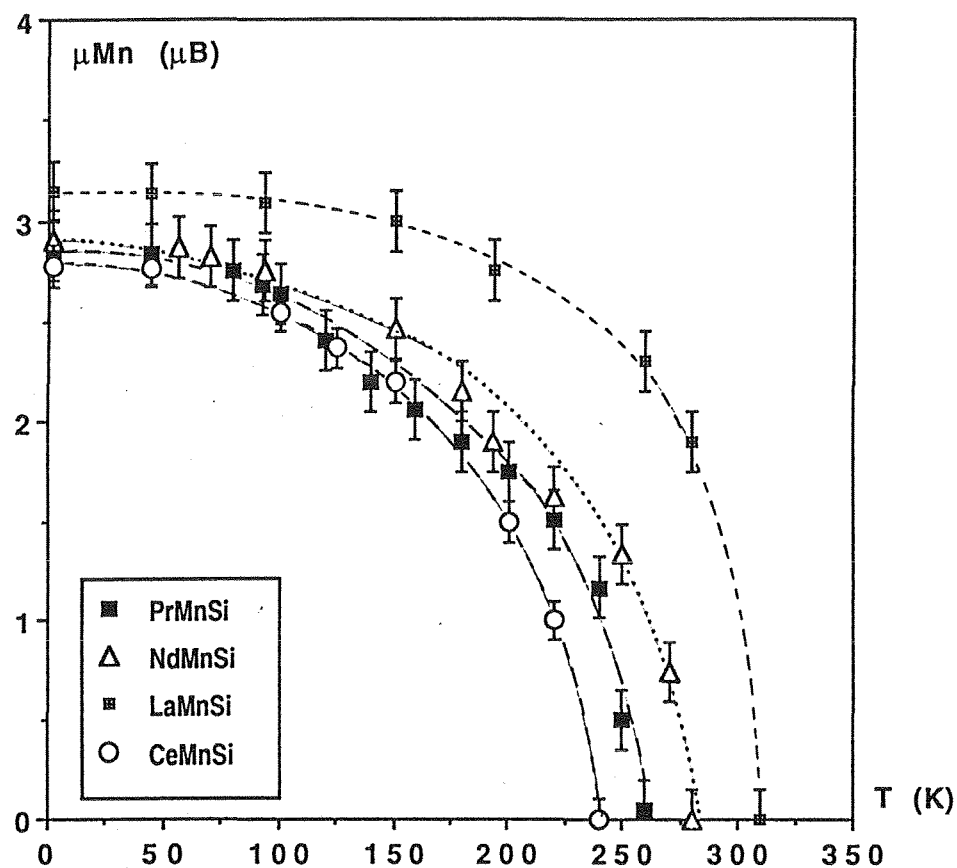
II-2-4- Structure magnétique de NdMnSi.

Les spectres de diffraction neutronique enregistrés pas-à-pas entre 300 et 1,4 K traduisent les mêmes comportements magnétiques et structuraux que ceux observés pour PrMnSi. Les températures de transition déduites de la variation thermique des réflexions (001/2) et (101/2) (fig. 57) sont : $T_N = 280$ K, $T_i = 185$ K et $T_2 = 80$ K.

Entre la température ambiante et 80 K, les spectres sont rigoureusement similaires à ceux observés pour PrMnSi et conduisent aux mêmes arrangements magnétiques des sous-réseaux Mn et Nd (fig. 56).

En dessous de 80 K, la variation brutale de l'intensité de certaines raies ((101/2) et (103/2)) (Fig. 57) ainsi que le dédoublement des réflexions ($h0l$) indiquent une réorientation des moments du manganèse associée à une transition cristallographique (quadratique $\rightarrow$ orthorhombique).

Figure 59 : Evolution thermique des moments du manganèse et des lanthanoïdes dans les composés $RMnSi$ ($R = La-Nd$). Résultat de la diffraction des neutrons



Les paramètres de la maille orthorhombique sont, à 2 K :

$$a = 4.113 (2) \text{ \AA}, b = 4.081 (2) \text{ \AA}, c = 7.285 (5) \text{ \AA}$$

La structure magnétique de NdMnSi est représentée sur la figure 58. Pour chaque sous réseau, les mêmes couplages demeurent. Cependant, cette fois, les affinements conduisent à une réorientation du sous réseau de Mn de $\sim 110^\circ$. Dans ces conditions, les moments sont dans les plans (001) et alignés le long de b_0 pour le Nd et le long de a_0 pour le Mn (en considérant $a_0 > b_0$).

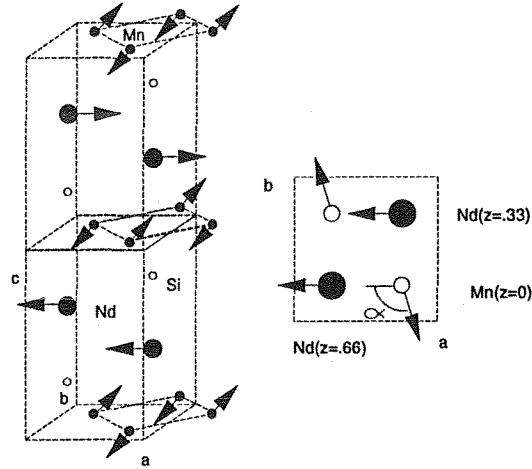
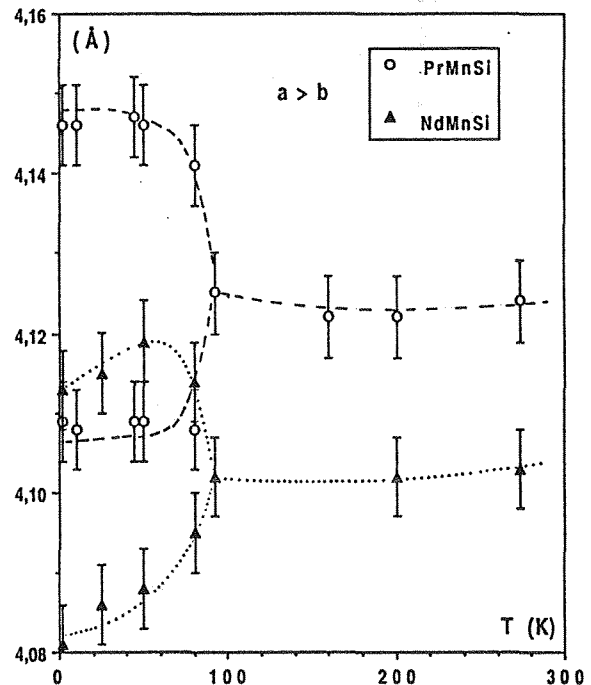


Figure 58 : Structure magnétique de NdMnSi à 2K

Figure 60 : Variation thermique des paramètres de maille dans PrMnSi et NdMnSi. Résultats de la diffraction des neutrons



La variation thermique des moments du néodyme et du manganèse sont indiqués sur la figure 60. A 2 K, le moment du manganèse s'élève alors à $2.97(3) \mu_B$. Celui du néodyme vaut $2.59(1) \mu_B$ ($gJ = 3.28 \mu_B$), indiquant que ce moment est légèrement réduit par des effets de champ cristallin.

Figure 61 : Evolution thermique des moments du manganèse et du terbium dans *TbMnSi*
Résultat de la diffraction des neutrons

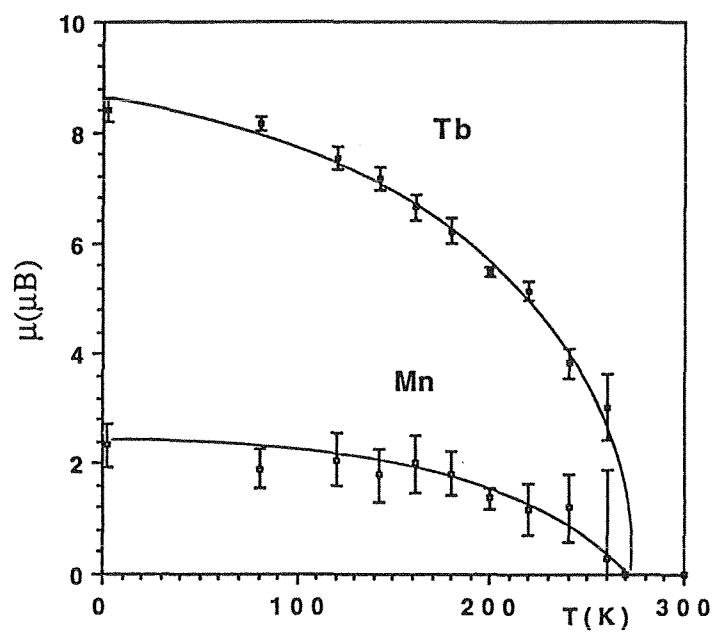
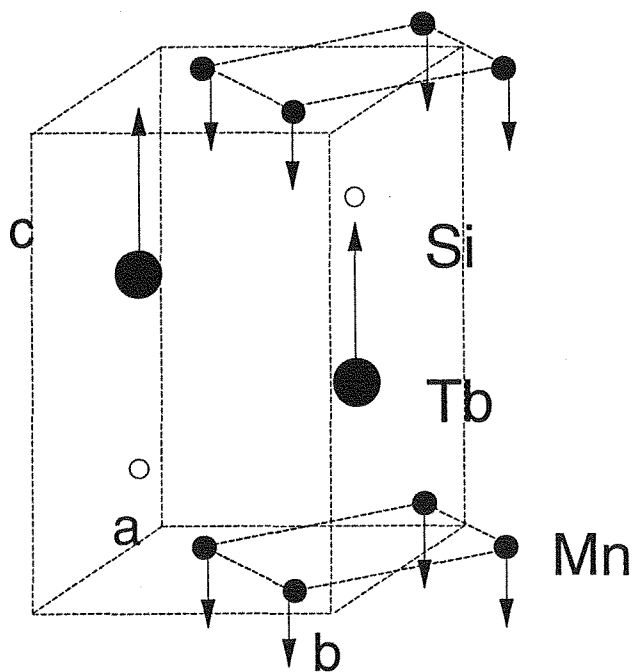


Figure 62 : Structure magnétique de *TbMnSi* à 2 K



II-2-5- Structure magnétique de TbMnSi.

A partir de 250 K, une contribution magnétique apparaît sous toutes les raies nucléaires, sauf celles d'indice (00l). Cette observation suggère une mise en ordre ferromagnétique des deux sous-réseaux magnétogènes, avec des moments magnétiques parallèles à l'axe c. Cette hypothèse est confirmée par les différents affinements que nous avons effectués. Ils révèlent par ailleurs que les deux sous-réseaux s'ordonnent simultanément à T_c . La variation des moments du manganèse et du terbium (figure 61) montre que la mise en ordre intervient à 265 ± 5 K, valeur en bon accord avec nos mesures magnétiques macroscopiques. A 2 K, les moments du manganèse et du terbium valent respectivement $2.2(2)$ et $8.45(6) \mu_B$. La structure magnétique est montrée sur la figure 62.

II-2-6- Bilan

La diffraction des neutrons a permis de corriger les données antérieures concernant les propriétés magnétiques des composés de la série RMnSi. De plus, en mettant en évidence des transitions magnétiques non détectées par mesures de susceptibilité, cette technique se révèle un outil de choix pour l'étude des propriétés magnétiques de ces phases. Un fort couplage antiferromagnétique au sein des plans de manganèse est sans doute à l'origine du fait que ces transitions ne soient pas détectées par mesures magnétiques macroscopiques. Un phénomène analogue a d'ailleurs été rencontré dans les binaires FeSn, FeSn₂ et MnSn₂ [7].

Le comportement magnétique se révèle très complexe quant aux interactions R-Mn et une analyse en sera faite au chapitre VI. Le comportement du sous-réseau de manganèse paraît plus simple et c'est à lui que nous nous intéresserons en premier lieu.

Dans ces composés RMnSi, le comportement du Mn est à priori surprenant pour ce type de matériaux. En effet, si celui-ci s'ordonne à relativement haute température comme dans les isotypes de TbFeSi₂ et ThCr₂Si₂ (Cf. introduction), l'arrangement des moments magnétiques dans les plans est cette fois antiferromagnétique et l'axe de facile aimantation n'est plus selon la direction d'empilement des plans. La valeur du moment est aussi étonnante puisqu'elle est de l'ordre de $2,8$ à $3 \mu_B$ dans ces composés contre 2 à $2,3 \mu_B$ dans les alliages '112' et '122' correspondants. D'autre part, la nature du couplage dans les plans de Mn semble dépendre étroitement des paramètres de maille : antiferromagnétique de LaMnSi à NdMnSi, il devient ferromagnétique dans GdMnSi, TbMnSi et YMnSi (signalé ferromagnétique par une équipe japonaise [8]). Il faut cependant remarquer que dans TbMnSi la mise en ordre des deux sous-réseaux est simultanée. Ce faisant, l'ordre ferromagnétique des plans de Mn peut être induit par le couplage (classiquement antiferromagnétique) Tb-Mn. La même remarque peut être retenue pour GdMnSi. Le cas de

Tableau 26 : *RMnGe* : Principaux paramètres magnétiques

Composés	$T_{c,N} (\pm 5)$	H_c à 4.2 K	M (4.2 K, 20 kG)	gJ
	(K)	(kG)	(μ_B)	(μ_B)
LaMnGe	570	-	-	0
CeMnGe	530	-	-	2.14
PrMnGe	600,160,100	-	-	3.2
NdMnGe	570,200	4.9	1.88	3.28

YMnSi est plus probant puisque cette fois l'yttrium n'intervient pas. Malheureusement, nous n'avons pas réussi à synthétiser ce matériau et donc confirmer les données de la littérature.

Dans ces conditions, il nous a paru judicieux de compléter ces résultats en étudiant d'autres systèmes base manganèse isotypes. La recherche de tels composés nous a permis de synthétiser une nouvelle série : RMnGe (R = La-Sm) (Cf. chapitre. II). Afin de préciser l'effet d'une augmentation du volume de maille sur le type de couplage Mn-Mn intraplanaire et la valeur des moments du Mn dans ces alliages, nous avons entrepris une étude approfondie des propriétés magnétiques de ces nouveaux composés. D'autre part, dans l'espoir de stabiliser YMnSi à pression normale, nous avons étudié la solution solide $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnSi}$. Cette étude n'est encore que partielle mais nous avons tout de même pu obtenir un alliage $\text{La}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{MnSi}$, ferromagnétique, suffisamment pur pour une étude neutronique.

Ce sont les résultats concernant ces deux types de composés que nous exposons dans le paragraphe suivant.

III- ETUDES MAGNETIQUES DES COMPOSES RMnGe et $\text{La}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{MnSi}$.

III-1 Etude magnétique des composés RMnGe

III-1-1 Mesures magnétiques.

III-1-1-1 Domaine paramagnétique.

L'étude de ces composés dans le domaine paramagnétique s'est avérée délicate à cause d'une difficulté spécifique à nos moyens actuels d'investigation. En effet, nos possibilités de mesures à haute température se limitent actuellement à $T < 600^\circ\text{C}$. Or, les composés RMnGe présentant des températures de transition supérieures à 300°C (Cf. III-2), cette limitation ne nous permet pas de mesures sérieuses des moments effectifs et des températures de Curie paramagnétiques. C'est la raison pour laquelle nous n'apportons ici aucune information quant au domaine paramagnétique de ces germaniures.

III-1-1-2- Détermination des transitions magnétiques.

Les variations thermiques de l'aimantation sous faibles champs ont été enregistrées de 4.2 à 700 K (fig. 63). Les résultats de ces mesures sont regroupés dans le tableau 26. Seul SmMnGe n'a pas pu être synthétisé suffisamment pur pour une étude magnétique correcte.

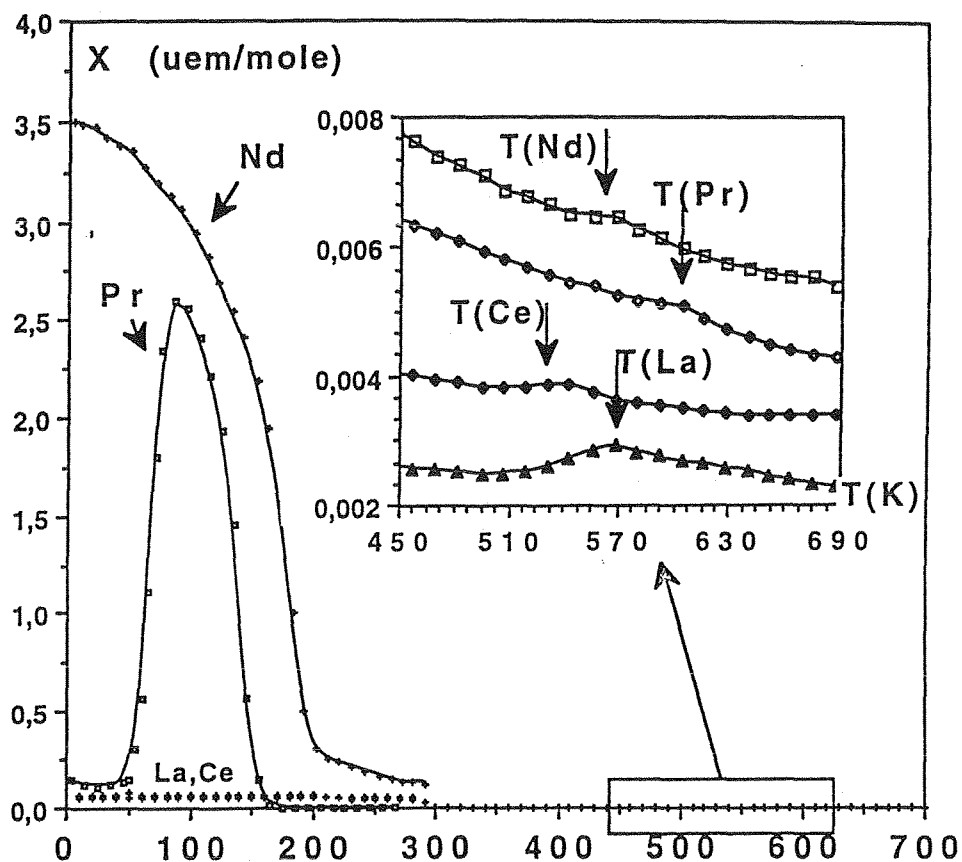


Figure 63 : Variations thermiques de la susceptibilité mesurée sur les composés RMnGe ($R = \text{La, Ce, Pr, Nd}$)

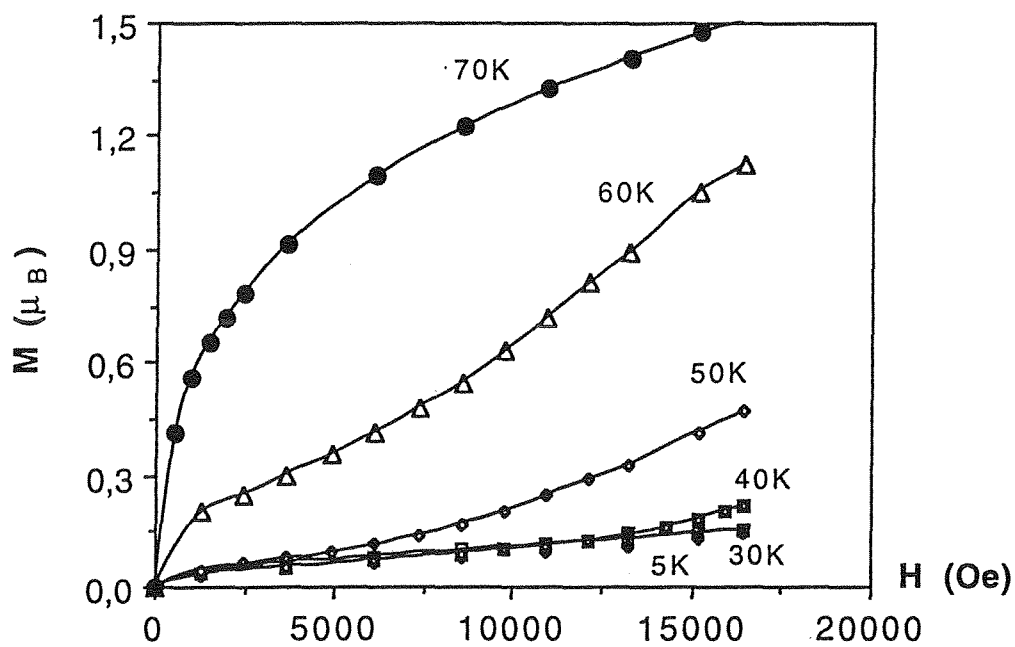


Figure 64 : Courbes d'aimantation isotherme relevées à diverses températures sur un échantillon pulvérulent de PrMnGe

Dans le cas de LaMnGe et CeMnGe, la susceptibilité reste faible ($\sim 10^{-3}$ uem/mole) sur tout le domaine de température. Ces deux composés semblent donc paramagnétiques au dessus de 4.2 K. Nous avons cependant repéré de faibles anomalies sur les courbes de susceptibilités des quatres germaniures de manganèse (vers 600 K)(Cf. figure 63), anomalies qui pourraient correspondre à une mise en ordre antiferromagnétique du sous-réseau de manganèse telle qu'elle sera déduite des études neutroniques (Cf. II-1-2). Comme pour les phases RMnSi, un fort couplage antiferromagnétique au sein des plans de manganèse explique la très faible réponse observée dans nos mesures de susceptibilité.

NdMnGe est ferromagnétique en dessous de $T_c \sim 200$ K. A 4,2 K, il présente un maximum d'aimantation de $1.88 \mu_B$ par unité formulaire et est le siège d'une anisotropie magnétique relativement importante comme le montre la valeur du champ coercitif mesuré i.e. 4.9 kG.

Pour PrMnGe, la variation thermique de la susceptibilité PrMnGe présente un phénomène de ferromagnétisme réentrant avec une transition ferromagnétique à $T_c = 160$ K suivi d'une transition antiferromagnétique vers ~ 100 K. Ce résultat est confirmé par les mesures d'aimantation isothermes enregistrées dans chaque domaine de température. De plus, ce composé a un comportement type métamagnétique avec des champs seuils variant avec la température (fig. 64).

III-1-2- Diffraction des neutrons.

Comme dans le cas des siliciures isotypes, la diffraction des neutrons met en évidence, dans tous les composés étudiés, des comportements antiferromagnétiques non détectés par nos mesures magnétiques macroscopiques. La détermination précise des températures de Néel correspondantes nécessitera des études à haute température.

III-1-2-1- Structure magnétique de LaMnGe

Les spectres de diffraction neutronique (fig. 65), enregistrés entre 1,4 K et l'ambiante, montrent, d'une part, la présence de contributions magnétiques sous certaines raies nucléaires, et d'autre part, l'existence de raies supplémentaires, caractéristiques d'une mise en ordre antiferromagnétique du sous-réseau de manganèse dans tout le domaine de température.

Ces réflexions s'indexent sur la base d'une maille magnétique double de la maille chimique avec des paramètres $a_m = b_m = a_c$ et $c_m = 2c_c$. Les réflexions à contribution magnétique obéissent à la condition de présence (hkl) avec $h+k = 2n+1$ [i.e. interdites par le miroir translatore n]. Ceci impose un couplage antiferromagnétique dans chaque plan (001) de manganèse.

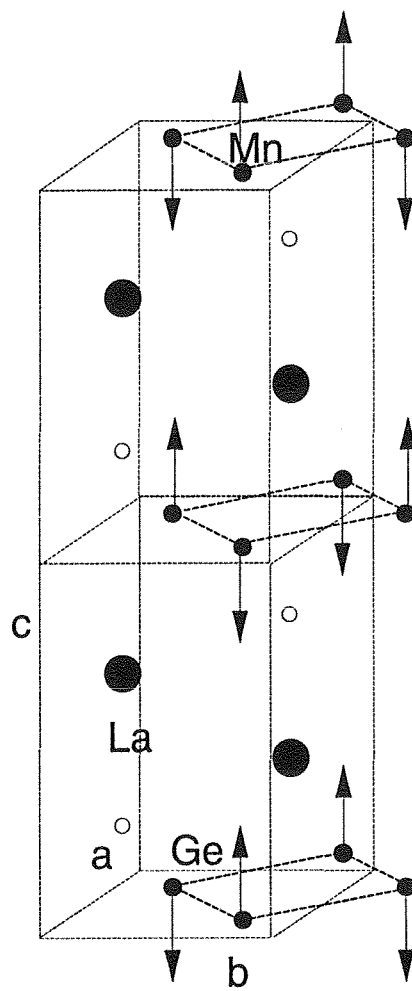
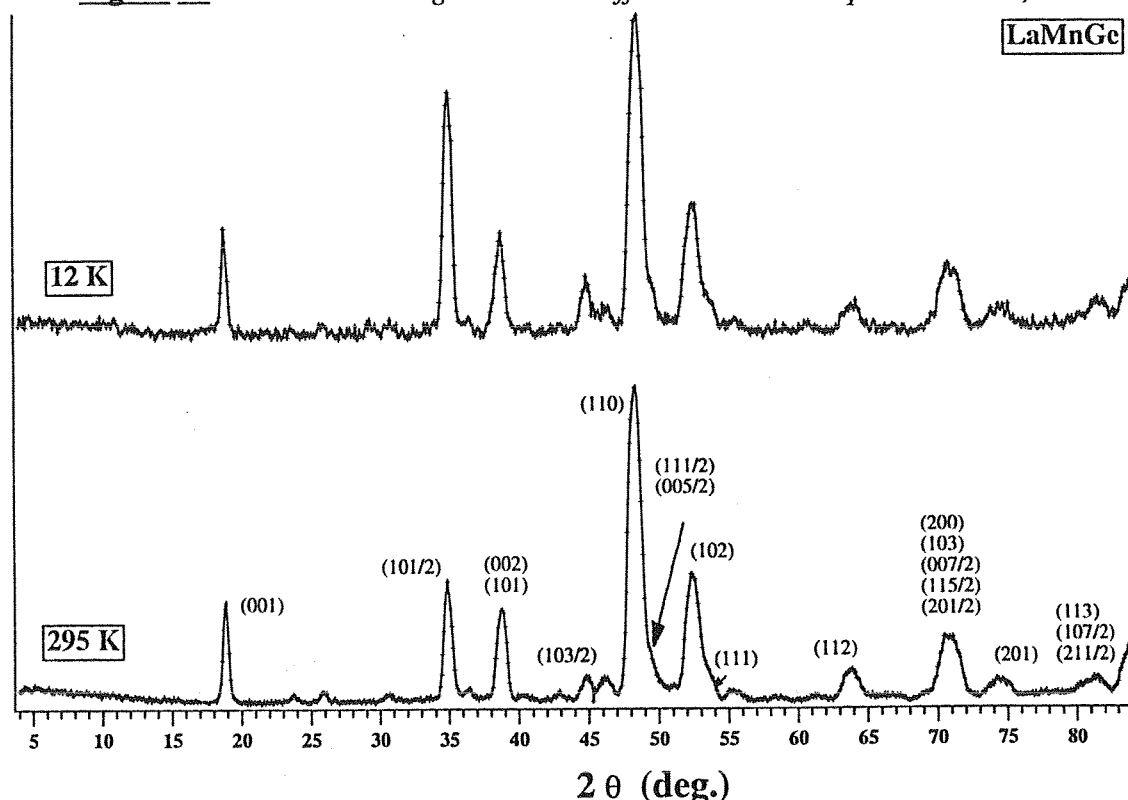


Figure 66 : *Structure magnétique de LaMnGe déduite de la diffraction des neutrons*

Figure 65 : LaMnGe : Diagrammes de diffraction neutronique à 280 et 1,4 K.



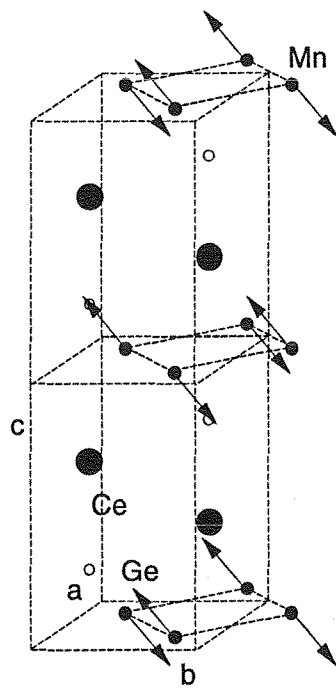
La structure magnétique consiste en un empilement le long de l'axe *c* de plans antiferromagnétiques de Mn (fig. 66). Contrairement à LaMnSi, le doublement du paramètre *c* impose des couplages interplanaires entre premiers voisins manganèse, similaires à ceux observés dans PrMnSi et NdMnSi à H.T.

Le moment du manganèse vaut 3,58(3) et 2,41(2) μ_B à 2 et 280 K respectivement. Il est aligné le long de l'axe *c*, contrairement à ce que l'on observe dans LaMnSi où le moment du manganèse fait un angle sensiblement constant et égal à $\sim 45^\circ$ avec cet axe.

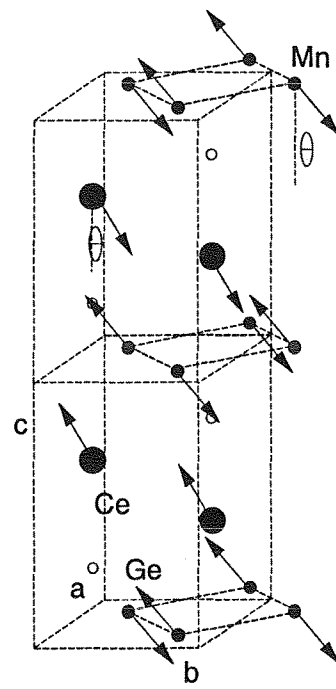
Le suivi de la variation thermique du moment du manganèse (fig. 71) permet difficilement d'extrapoler une température de mise en ordre pour ce sous réseau. Cependant, l'hypothèse d'une transition vers 600 K (dédue de nos mesures magnétiques macroscopiques) reste raisonnable puisque la valeur du moment du manganèse (2.4 μ_B) à température ambiante est encore importante. Cette remarque s'appliquera également aux trois autres composés de cette série.

III-1-2-2- Structure magnétique de CeMnGe

Les spectres de diffraction enregistrés entre 300 et 130 K sont similaires à ceux observés dans le cas de LaMnGe et implique le même arrangement magnétique. Les affinements indiquent cependant que l'axe de facile aimantation fait cette fois un angle de 40° avec l'axe *c* (fig. 67) avec $\mu_{Mn} = 2,30(5) \mu_B$ à l'ambiante.



CeMnGe 300 K



CeMnGe 2 K

Figure 67 : Structure magnétique de CeMnGe déduite de la diffraction des neutrons

En dessous de 130 K, une nouvelle réflexion qui s'indexe dans la maille chimique comme une raie (001/2) voit son intensité croître et la raie (003/2) est absente. Ces résultats, déjà observés pour les composés PrMnSi et NdMnSi, sont caractéristiques d'une mise en ordre du sous-réseau de cérium. Un calcul identique à celui présenté en II-2-2- montre que seul un arrangement magnétique de séquence $++-$ le long de l'axe c permet d'expliquer l'intensité nulle de la réflexion (003/2). Comme dans le cas du composé du germaniure de lanthane, CeMnGe se comporte différemment de son homologue au silicium. Sa structure se décrit comme un empilement de plans antiferromagnétiques de Mn entre lesquels s'intercalent des blocs ferromagnétiques "W", antiferromagnétiquement couplés d'une maille à la suivante (fig. 67). Elle est donc isotype de celles rencontrées pour PrMnSi et NdMnSi au dessus de 80 K.

A 2 K, les moments du manganèse et du cérium valent respectivement 3,15(4) et 2,24(6) μ_B . Ils sont sensiblement colinéaires et s'écartent de l'axe c d'un angle ~ 35 et 31° pour Mn et Ce respectivement.

La variation thermique du moment magnétique du cérium (fig. 71) conduit à une température de transition ordre-désordre de 130 ± 5 K.

III-1-2-3- Structures magnétiques de PrMnGe et NdMnGe.

Pour ces deux composés le comportement magnétique est complexe. Si au-dessus de la température de mise en ordre du sous-réseau de terre rare, le sous-réseau de manganèse se comporte comme dans les siliciures correspondants, la mise en ordre du lanthanoïde complique sérieusement les phénomènes. Ainsi, l'analyse des spectres neutroniques à basse température a été menée en tenant largement compte des observations magnétiques macroscopiques. Les spectres des deux alliages étant similaires, nous présentons une étude détaillée du composé PrMnGe, celle de NdMnGe a été volontairement simplifiée dans sa rédaction.

III-1-2-3-1- Structures magnétiques de PrMnGe

$T \geq 160$ K

De la température ambiante à 160 K, les spectres de diffraction (Fig.68) sont identiques à ceux de LaMnGe. Le moment du manganèse est le long de l'axe c et vaut 2,48(7) μ_B à 280 K. La structure est représentée sur la figure 69.

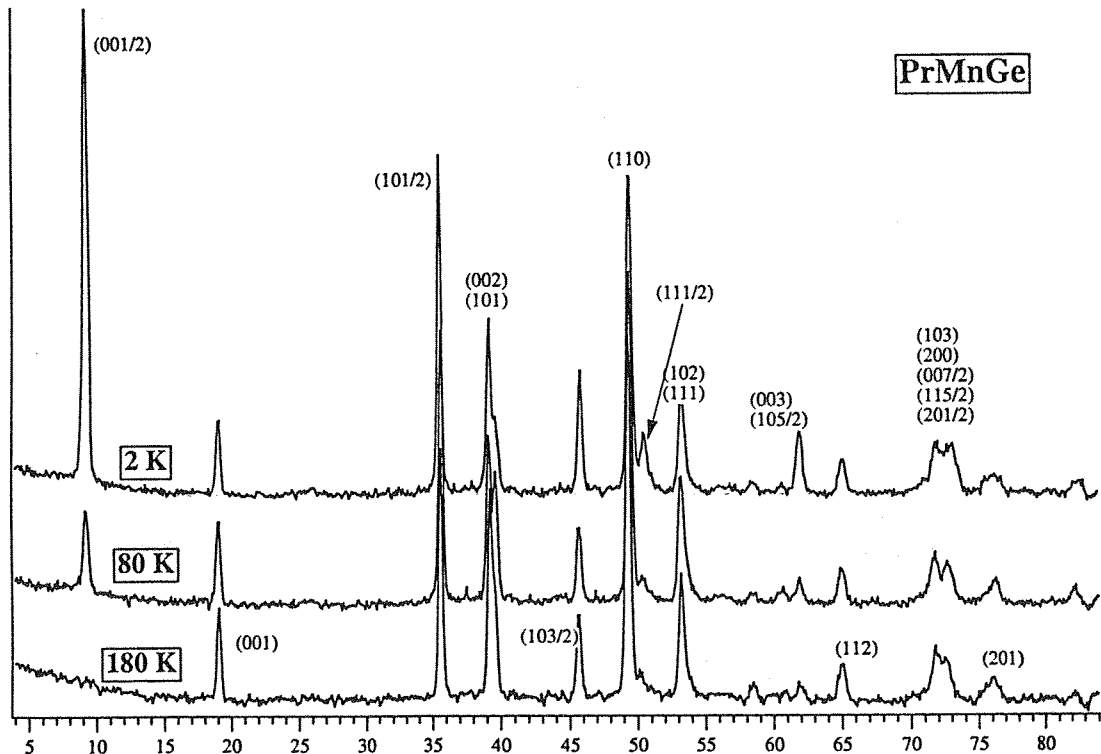
$$80 \text{ K} < T < 160 \text{ K}$$

En dessous de 160 K, une contribution magnétique apparaît sous les réflexions nucléaires, suggérant une mise en ordre ferromagnétique du sous-réseau de praséodyme tandis que les intensités des contributions magnétiques de haute température ($> 160 \text{ K}$) augmentent lentement jusqu'à 80 K. Les affinements conduisent à la structure représentée sur la figure 69. L'arrangement magnétique du sous-réseau de manganèse se conserve en direction et en signe. A 80 K, celui du sous-réseau de praséodyme répond aux caractéristiques suivantes :

- chaque plan (001) est ferromagnétique colinéaire,
- la différence de phase entre deux moments placés en vis à vis dans des plans adjacents est de 108° (2α).

Dans ces conditions, une composante ferromagnétique dominante apparaît, en accord avec les mesures de susceptibilité. De plus, cet arrangement du sous réseau de Pr implique l'existence d'une faible composante antiferromagnétique en accord avec la présence de la réflexion (001/2), de faible intensité à cette température, dans les spectres neutroniques (fig. 68).

Figure 68 : *Diffractogrammes neutroniques de PrMnGe à 280, 80 et 2 K*



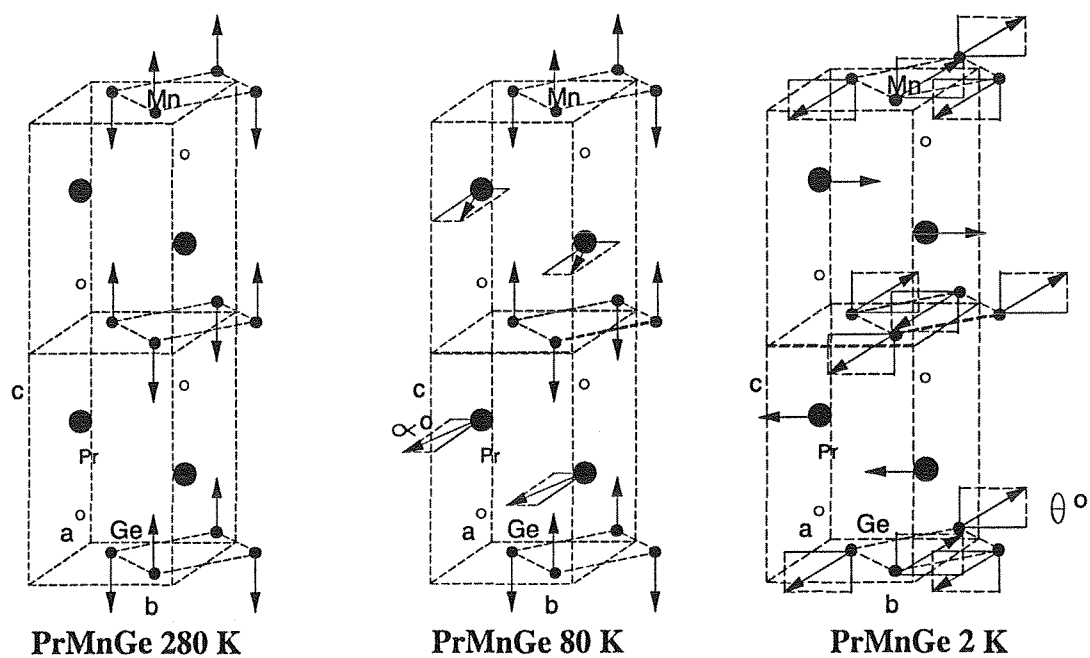


Figure 69 : Structure magnétique de PrMnGe à 280, 80 et 2 K

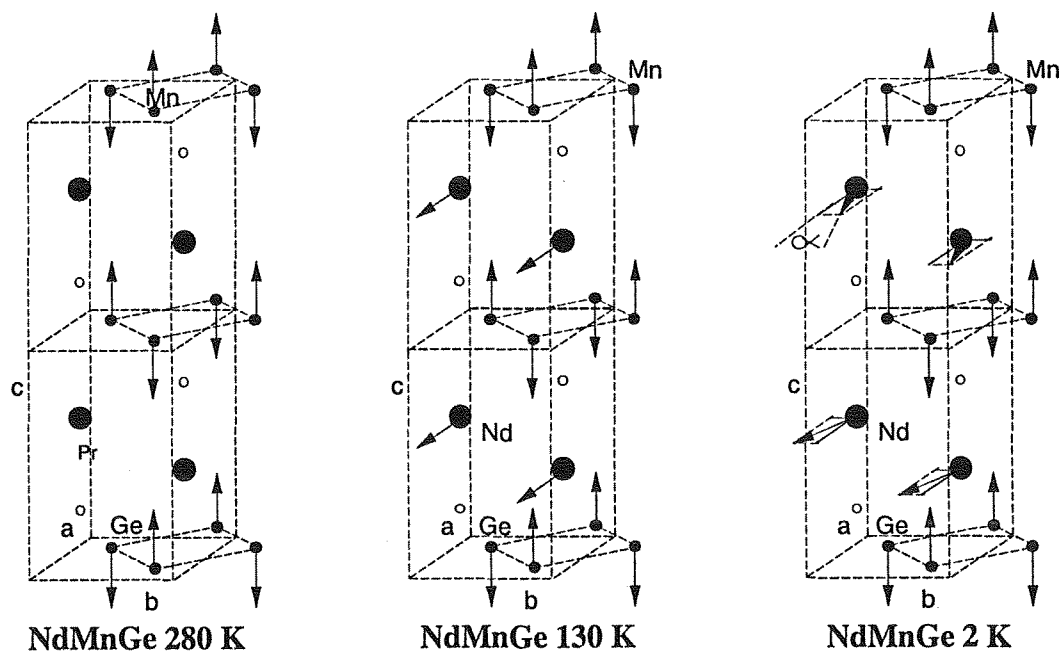


Figure 70 : Structure magnétique de NdMnGe à 280, 130 et 2 K

$$T \leq 80 \text{ K}$$

En dessous de 80 K, la contribution magnétique sous les réflexions nucléaires s'annule rapidement et on observe une augmentation brutale de l'intensité de la réflexion (001/2). Par ailleurs, un faible dédoublement des réflexions (hkl) d'indice h ou k non nul (*en particulier parmi celles situées aux grands angles*) est nettement visible à 2 K et met en évidence une transition cristalline identique à celle observée dans le cas de PrMnSi et NdMnSi. Cependant, le faible nombre de données et la mauvaise résolution des doublets ne nous ont pas permis d'affiner les paramètres de la maille orthorhombique.

A 2 K, l'analyse fine des contributions magnétiques au spectre neutronique met en évidence l'arrangement magnétique particulièrement complexe représenté sur la figure 69.

Le sous-réseau de praséodyme est maintenant antiferromagnétique colinéaire en accord avec le comportement de la susceptibilité à cette température. Il consiste en plans (001) ferromagnétiques couplés antiferromagnétiquement le long de c avec la séquence ++---. Le moment du praséodyme est dans les plans (001) et vaut $2,45(3) \mu_B$.

Le sous-réseau de Mn conserve l'arrangement antiferromagnétique de haute température mais nos meilleurs affinements montrent que la direction de facile aimantation s'est écartée de l'axe c d'un angle θ d'environ 56° . Ce comportement est probablement le résultat de la frustration de certaines des nombreuses interactions auxquelles sont soumis les moments des atomes de manganèse, ceux-ci tendant probablement à se coupler ferromagnétiquement avec ceux du praséodyme. A 2 K, $\mu_{Mn} = 3,26(6) \mu_B$, valeur voisine de celles observées dans les autres composés RMnX à la même température.

La variation thermique du moment du praséodyme (fig.71) permet de préciser les différentes températures de transition :

* $T_N = 160 \pm 5 \text{ K}$: mise en ordre du sous-réseau de praséodyme.

* $T_i = 80 \pm 20 \text{ K}$: transition cristallographique ($P4/nmm \rightarrow Pmmm$) associée au réarrangement des deux sous-réseaux magnétiques.

III-1-2-3-2- Structures magnétiques de NdMnGe.

Les spectres neutroniques sont similaires à ceux de PrMnGe et conduisent à des conclusions sensiblement identiques. La variation thermique du moment du néodyme (fig.71) permet de préciser la température de transition du sous-réseau lanthanoïdique : $T_c = 200 \pm 5 \text{ K}$. Une transition cristallographique identique à celle mise en évidence dans PrMnGe existe probablement mais n'a pu être correctement déterminée dans les limites de résolution de l'appareillage utilisé. Deux différences notables par rapport à PrMnGe doivent

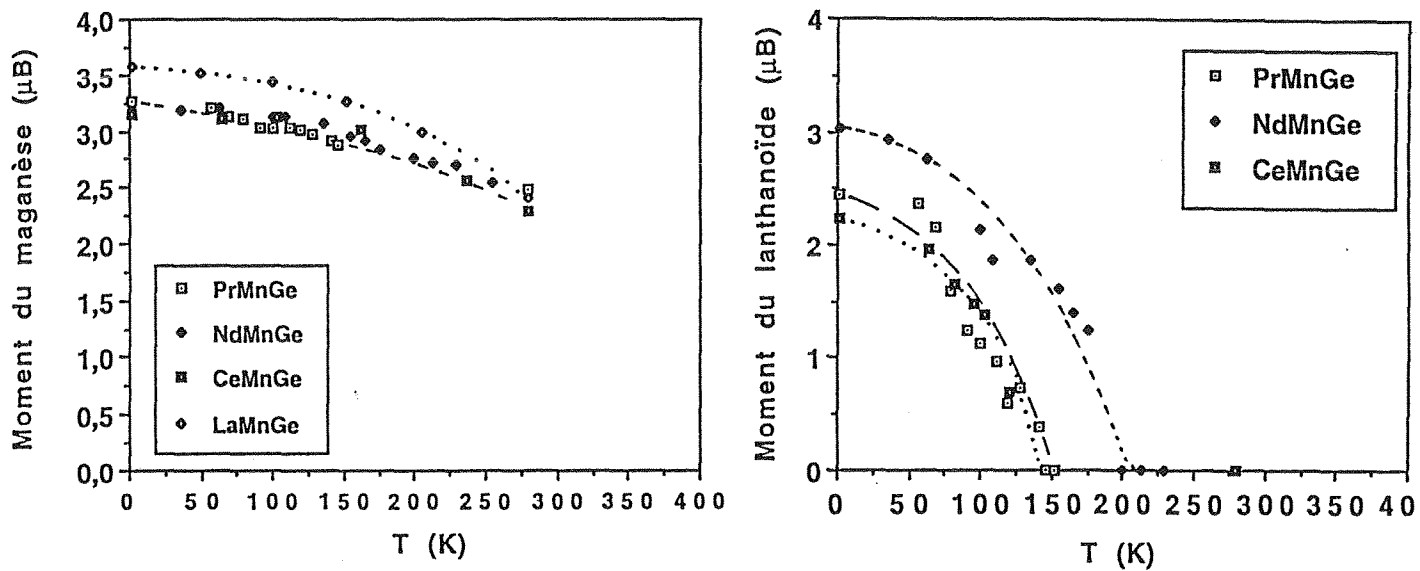


Figure 71 : Variation thermique du moment du manganèse et des lanthanoides dans les composés $RMnGe$ ($R = La-Nd$)

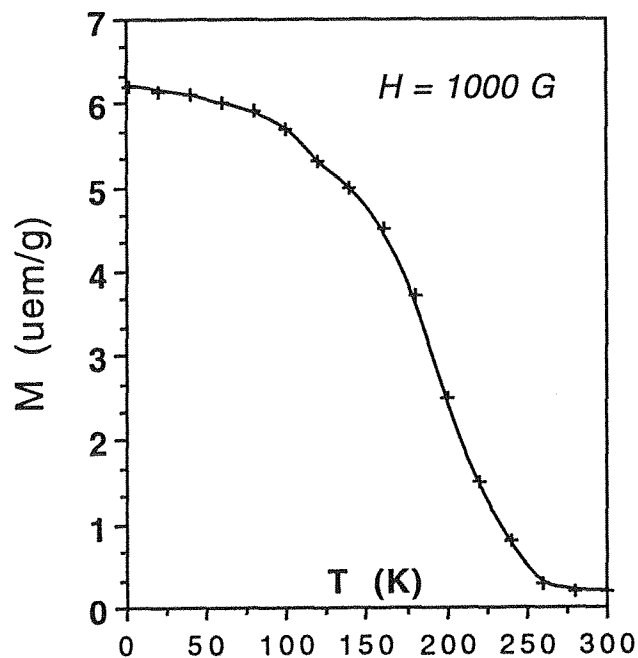


Figure 72 : La_2Y_8MnSi . Variation thermique de l'aimantation mesurée sous 1 KOe

cependant être soulignées (fig. 70). D'une part, la direction de facile aimantation du manganèse (parallèle à c) se conserve jusqu'à 2 K, avec une valeur de moment $\mu_{Mn} = 3,17(6) \mu_B$. D'autre part, la composante antiferromagnétique du sous-réseau de Nd reste toujours très faible et ne devient significative qu'à 2 K, en accord avec nos mesures magnétiques macroscopiques. A cette température, la direction des moments du Nd entre deux plans adjacents fait un angle 2α d'environ 14° et $\mu_{Nd} = 3,06(10) \mu_B$. Dans ce composé, les deux sous-réseaux semblent donc quasiment découplés.

III-2 Etude magnétique du composé La_2Y_8MnSi

La courbe thermomagnétique (fig.72) fait apparaître une aimantation spontanée en dessous de ~ 220 K. A 2K, sous 18 kG, l'aimantation vaut $1.8 \mu_B$. Au dessus de 220 K, l'évolution de la susceptibilité réciproque en fonction de la température suit une loi de type Curie-Weiss.

III-2-1- *Structure magnétique de La_2Y_8MnSi .*

A 300 K, le spectre de diffraction confirme la structure type CeFeSi pour ce composé, La et Y se distribuant de façon aléatoire sur le site 2(a).

En dessous de 200 K, les spectres de diffraction révèlent une contribution magnétique sous les seules réflexions nucléaires vérifiant la condition de présence (hkl) avec $h+k = 2n$, en accord avec une mise en ordre ferromagnétique du sous-réseau de manganèse. Les affinements conduisent à $\mu_{Mn} = 2,3(2) \mu_B$ à 4 K, les moments étant dans le plan (001). La structure magnétique est représentée sur la figure 73. La variation thermique du moment du manganèse (fig. 74) conduit à $T_c = 240 \pm 5$ K

III-3 Bilan

La diffraction des neutrons a permis de compléter et de préciser le comportement magnétique des composés RMnGe (R = La-Nd). Cette technique nous a donc permis, une fois de plus, de mettre en évidence des transitions magnétiques non détectées par mesure de susceptibilité. Si, comme pour la série RMnSi, le comportement magnétique des germaniures à terre rare paramagnétique se révèle très complexe, en particulier à basse température, celui du sous-réseau de manganèse seul permet néanmoins quelques remarques importantes.

Nos résultats confirment les premières conclusions déduites de l'étude de la série RMnSi. En accord avec leurs plus grands volumes de maille, les germaniures présentent un couplage Mn-Mn intraplanaire antiferromagnétique et des valeurs de moments plus élevés $\sim 3,3 \mu_B$.

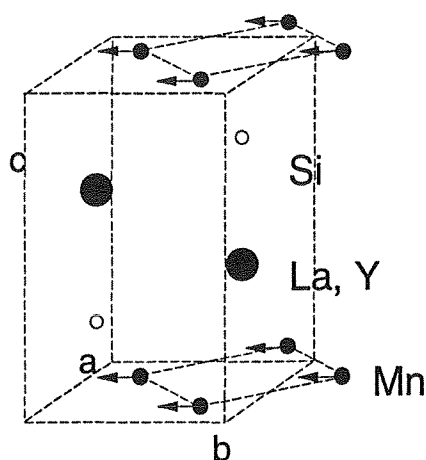


Figure 73 : Structure magnétique de $\text{La}_2\text{Y}_8\text{MnSi}$

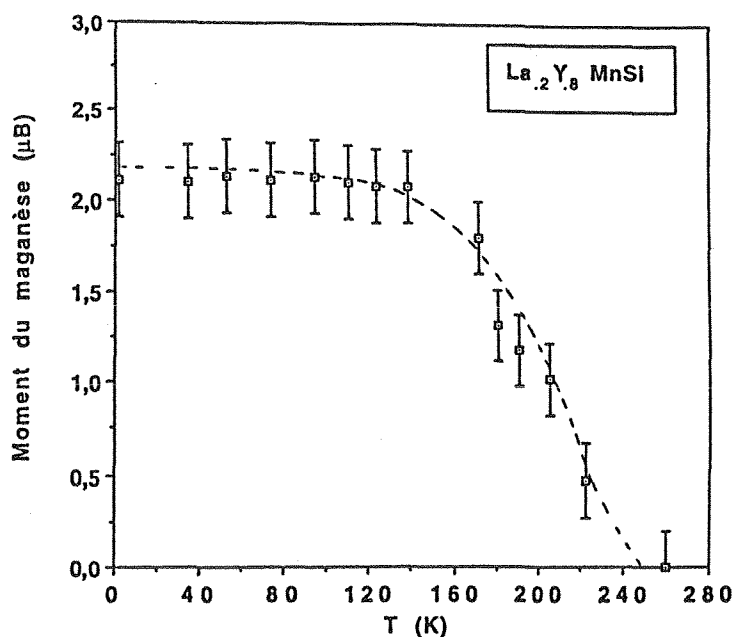


Figure 74 : Variation thermique du moment du manganèse dans $\text{La}_2\text{Y}_8\text{MnSi}$

Composés	a (Å)	c (Å)	c/a	V (Å ³)	$Z_{\text{Si,Ge}}$	Z_{R}
LaMnSi	4.181(3)	7.388(5)	1.767	128.1	0.207(3)	0.664(2)
CeMnSi	4.135(4)	7.312(6)	1.768	125.0	0.200(1)	0.665(1)
PrMnSi	4.124(1)	7.307(5)	1.772	124.3	0.205(3)	0.664(2)
NdMnSi	4.079(3)	7.280(5)	1.785	121.2	0.206(2)	0.666(2)
SmMnSi	4.045(2)	7.201(3)	1.780	117.8		
GdMnSi	4.018(2)	7.180(4)	1.787	115.9		
TbMnSi	4.007(1)	7.132(4)	1.780	114.5	0.216(3)	0.666(2)
LaMnGe	4.254(1)	7.425(4)	1.745	134.4	0.207(1)	0.661(1)
CeMnGe	4.235(3)	7.386(6)	1.744	132.5	0.218(1)	0.660(1)
PrMnGe	4.182(3)	7.308(7)	1.747	127.8	0.217(2)	0.652(4)
NdMnGe	4.173(7)	7.349(9)	1.761	128.0		
SmMnGe	4.134(3)	7.375(3)	1.784	126.0		
CaMnSi	4.194(3)	7.149(6)	1.705	125.7	0.211(1)	0.666(1)
CaMnGe	4.242(3)	7.23(1)	1.704	130.1	0.231(2)	0.684(2)
$\text{La}_2\text{Y}_8\text{MnSi}$	4.023(4)	7.191(11)	1.787	116.4	0.214(3)	0.659(2)

Tableau 27 : Paramètres de maille des composés RMnX ($\text{R} = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{La}$ et lanthanoïdes; $\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}$).

Le comportement ferromagnétique de $\text{La}_2\text{Y}_8\text{MnSi}$ est en accord avec les résultats de Kido et al. concernant le composé YMnSi [8]. Ce résultat confirme ainsi l'influence de la distance intraplanaire sur l'ordre magnétique des plans (001). Dans $\text{La}_2\text{Y}_8\text{MnSi}$, $d_{\text{Mn-Mn}}^{\text{intra}}$ est égale à 2.844 Å et constitue la limite supérieure des composés à plans ferromagnétiques que nous avons étudiés, alors que dans NdMnSi , $d_{\text{Mn-Mn}}^{\text{intra}}$ vaut 2.902 Å et représente la limite inférieure de l'apparition de l'antiferromagnétisme dans ces plans. Le critère métrique semble donc se situer dans le domaine <2,85-2,90> Å pour les isotopes de CeFeSi . L'étude détaillée de la solution solide $\text{La}_x\text{Y}_{1-x}\text{MnSi}$ devrait nous permettre de peaufiner cette valeur. Des essais préliminaires donnent à penser qu'elle se situerait vers ~ 2,86 Å.

L'influence de la distance Mn-X sur la valeur des moments est également assez nette au vu de nos résultats avec $\mu_{\text{Mn}}(\text{LaMnGe}) = 3.58 \mu_{\text{B}}$ (*limite supérieure étudiée*) et $\mu_{\text{Mn}}(\text{LaYMnSi}$ ou $\text{TbMnSi}) = \sim 2,3 \mu_{\text{B}}$ (*limite inférieure*). Ce résultat est d'ailleurs corroboré par les études de Bronger et al. [4] et Muller et al. [5] sur les pnictures alcalins isotopes. Ainsi dans le composé KMnBi , le moment vaut $\mu_{\text{Mn}}(\text{KMnBi}) = 4,7 \mu_{\text{B}}$. Nous reviendrons plus en détail sur ce point au chapitre VI.

Une dernière remarque importante concerne les différents couplages interplanaires observés dans l'ensemble des matériaux RMnSi , RMnGe et La(Y)MnSi . On constate ainsi que les interactions entre atomes de manganèse premiers voisins des plans adjacents sont soient ferromagnétiques, soient antiferromagnétiques imposant alors un doublement du paramètre c pour la maille magnétique. L'analyse des paramètres de maille de l'ensemble des composés étudiés (tableau 27) ne met en évidence aucune relation particulière entre le signe de l'intégrale d'échange $J_{\text{Mn-Mn}}^{\text{interplanaire}}$ et les distances interatomiques correspondantes. Ces interactions à longue distance ($d \sim 7$ Å) sont vraisemblablement de type RKKY, via les électrons de conduction. Un des facteurs importants est donc la concentration électronique.

Afin de préciser l'influence de ce facteur sur le comportement magnétique du sous-réseau de manganèse dans ce type de matériau, nous avons recherché des isotopes à base d'alcalino-terreux. Le choix de ces métaux était guidé par leur caractère fortement électropositif (~ aux lanthanoïdes) avec un facteur taille en accord avec nos prévisions cristallographiques. Le composé CaMnGe était signalé dans la littérature [9] et nous avons complété notre étude en synthétisant le composé CaMnSi (Cf. Chapitre II). Des essais de synthèse de composés isotopes avec le baryum ont malheureusement échoué.

L'étude des propriétés magnétiques de CaMnSi et CaMnGe fait l'objet du paragraphe suivant.

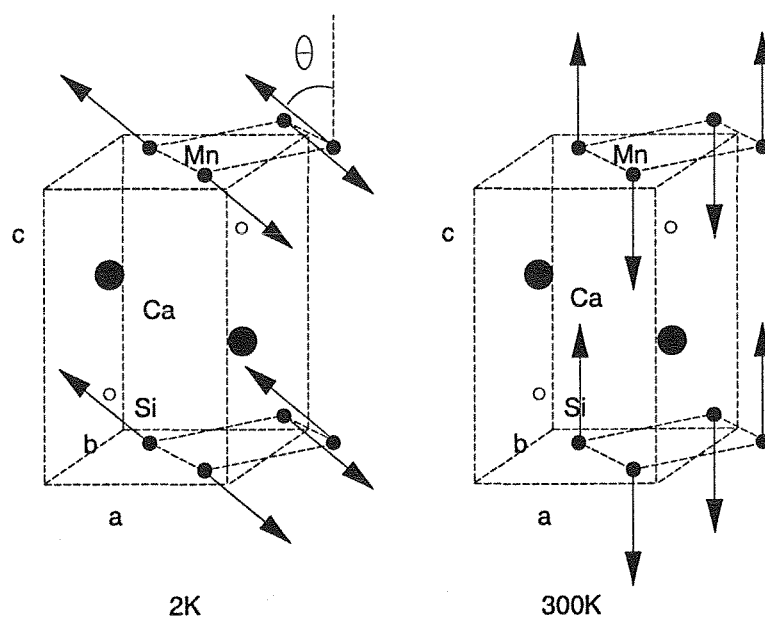


Figure 75 : *Structure magnétique de CaMnSi*

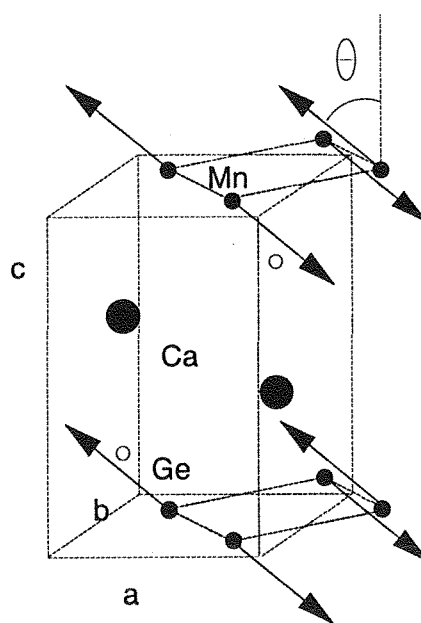


Figure 76 : *Structure magnétique de CaMnGe*

IV- ETUDES MAGNETIQUES DES COMPOSES CaMnSi et CaMnGe.

Pour les deux composés, la susceptibilité ($\sim 10^{-3}$ uem/g) varie peu sur tout le domaine de température exploré (3-300 K), comportement à rapprocher de celui de LaMnSi ou LaMnGe. En ce qui concerne le domaine paramagnétique, les mêmes difficultés "techniques" que celles rencontrées pour les phases RMnGe, ne nous ont pas permis d'obtenir des informations sur les températures de Curie paramagnétiques et les valeurs des moments effectifs.

IV-1- Diffraction des neutrons.

Deux spectres ont été enregistrés à 2 et à 300 K. Ils sont strictement similaires à ceux obtenus pour le composé LaMnSi et conduisent aux mêmes conclusions.

La structure magnétique des deux composés consiste donc en un empilement le long de l'axe c de plans antiferromagnétiques de Mn (fig. 75 et 76).

IV-1-1- CaMnSi

A 300 K, le moment du manganèse est le long de l'axe c; à 2 K il s'en écarte d'un angle de 35° (fig 75). Un suivi en température sera nécessaire pour préciser cette rotation de spin. La valeur du moment passe de $1,96(1)$ à $3,47(4) \mu_B$ entre l'ambiante et 2 K.

IV-1-2- CaMnGe

La direction facile s'écarte toujours de l'axe c et l'angle varie de 26 à 34° entre 300 et 2 K (fig. 76). Le moment vaut $2,43(5) \mu_B$ à l'ambiante et atteint $3,34(3) \mu_B$ à 2 K.

IV-2- Bilan

L'occurrence de plans antiferromagnétiques de manganèse est en accord avec les distances Mn-Mn intraplanaires ($> 2,96 \text{ \AA}$) dans ces deux composés. La diminution d'une unité de la concentration en électrons de valence ne semble donc pas jouer sur le signe de l'intégrale d'échange J_{intra} , dans ces composés tout au moins. L'influence de la concentration en électrons de valence sur les couplages interplanaires reste également indéterminée. En effet, dans toute la série des germaniures RMnGe ($R = \text{La-Sm}$) le couplage entre premiers voisins est antiferromagnétique (doublement de c). On constate en effet que ce couplage est ferromagnétique dans CaMnGe, de volume de maille intermédiaire entre celui de CeMnGe et celui de PrMnGe et ferromagnétique dans CaMnSi de volume de maille intermédiaire entre celui de LaMnSi et celui de CeMnSi caractérisés par un couplage ferro.

Dans le chapitre VI, nous discuterons de manière plus approfondie l'influence de chacun de ces paramètres électronique et cristallochimique sur le magnétisme de ces différents composés.

V - CONCLUSION

La diffraction des neutrons nous a permis de corriger un certain nombre de données bibliographiques concernant les composés RMnSi et de mettre en évidence des transitions antiferromagnétiques au dessus de la température ambiante dans la plupart des composés étudiés dans ce chapitre, transitions non détectées par mesures magnétiques macroscopiques.

Le comportement magnétique des systèmes ternaires lanthanoïde (R), métal de transition (T) où T est un élément 3d magnétogène, métalloïde (X) est un problème compliqué qui reste à l'heure actuelle encore imparfaitement compris. Les séries RMnSi et RMnGe en sont des exemples supplémentaires. De plus si une grande unité de comportement se dégageait de l'étude des composés précédents (chapitre III), il n'en va plus de même dans le cas des composés au manganèse qui présentent une grande variété de structures magnétiques plus ou moins complexes.

Une analogie peut néanmoins être dégagée pour ces composés si on se limite au seul sous-réseau de manganèse. En effet, ce dernier se caractérise par un empilement de plans (001) d'atomes de Mn ($d \sim 2,9 \text{ \AA}$) couplés ferro ou antiferro magnétiquement en fonction de la distance $d_{\text{Mn-Mn}}$ intraplanaire. De plus, les interactions interplanaires ($d \sim 7,2 \text{ \AA}$) sont ferro ou antiferromagnétiques selon les composés. Par ailleurs, les températures de Néel non détectées par mesures magnétiques témoignent d'interactions dominantes et très fortes dans les couches. Ce point est confirmé par les températures de Curie largement négatives de LaMnSi et dans une moindre mesure CeMnSi. Une discussion détaillée de ce comportement se doit maintenant d'être étendue aux composés apparentés isotypes de TbFeSi₂ et ThCr₂Si₂.

Dans ces deux dernières familles, les distances entre atomes des plans Mn sont relativement courtes : $2,97 \text{ \AA} > d_{\text{Mn-Mn}} > 2,74 \text{ \AA}$. Dans ces plans, les interactions sont toujours ferromagnétiques, relativement fortes et les températures de transition mesurées dans tous ces composés sont élevées [10-12]. Les interactions interplanaires devraient être plus faibles. Un couplage par super-échange via le silicium ou le germanium a été proposé pour expliquer leur origine mais n'a jamais vraiment été démontré. Néanmoins, certains auteurs

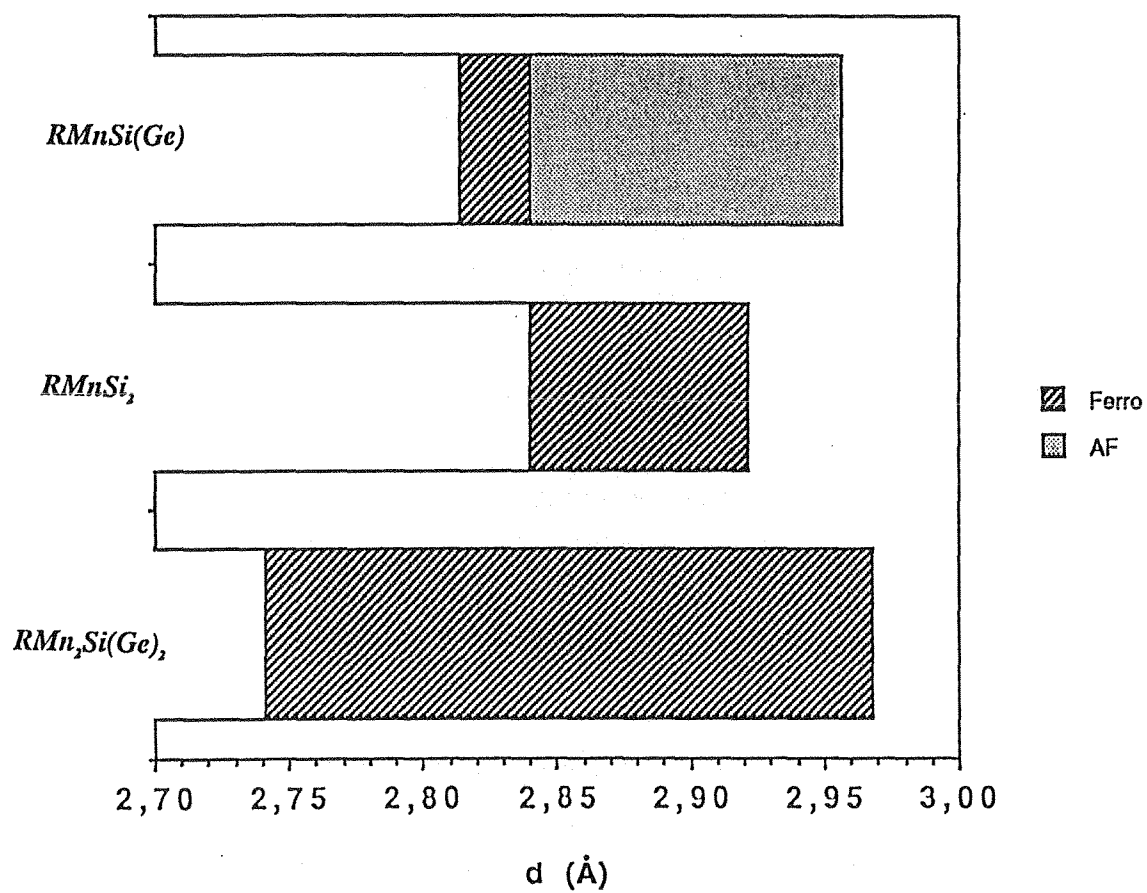


Figure 77 : Nature du couplage entre atomes de manganèse en fonction de la distance Mn-Mn dans les plans (001) dans les composés $RMnSi(Ge)$, $RMnSi_2$ et $RMn_2Si(Ge)_2$

[10], ont supposé que le couplage entre plans dépendait étroitement des distances Mn-Mn. La distance critique pour une transition entre un couplage interplanare ferro- et antiferromagnétique était $d \sim 2,85 \text{ \AA}$ dans la couche et $d \sim 5,29 \text{ \AA}$ entre elles.

Dans ces conditions, les composés RMnX paraissent atypiques. L'évolution du couplage Mn-Mn intraplanare en fonction de la distance Mn-Mn dans les trois familles de siliciures est représentée sur la figure 77. Ce schéma nous montre que le signe de l'intégrale s'inverse pour une distance Mn-Mn de l'ordre de $2.84 \text{ \AA}$ dans les séries RMnSi (*ce résultat s'applique d'ailleurs à tous les composés type CeFeSi étudiés*). Pour les deux autres familles de composés, le couplage reste ferromagnétique sur toute la plage de distance rencontrée ($2.74 \text{ \AA} < d_{\text{Mn-Mn}} < 2.97 \text{ \AA}$). Ce diagramme montre donc clairement que pour une distance $d_{\text{Mn-Mn}}$ donnée, les couplages sont inversés entre les composés RMnX, RMnSi₂ et RMn₂Si₂.

Plusieurs modèles qui seront développés par la suite peuvent être utilisés pour expliquer cette différence de comportement. L'un des plus raisonnables concerne la possibilité d'interaction de super-échange via les atomes de métalloïdes. En accord avec les valeurs des distances et des angles dans les séries RMnSi₂ et RMn₂X₂, ce modèle pourrait justifier l'arrangement ferromagnétique des plans de Mn et les divers couplages interplanaires observés dans ces composés.

Ce modèle d'interaction de type RKKY pourrait expliquer les différences de comportement des composés RMnX. En effet, en supposant que dans tous ces composés, l'élément électropositif "cède" tous ces électrons de valence aux tranches "MnX" (bloc BaAl₄), il cède deux fois plus d'électrons par tranche dans les composés RTX que dans les composés RT₂X₂. Prenant en compte les différents éléments R possibles dans ces séries on obtient : 3e⁻ dans LaMnSi ($2,96 \text{ \AA}$, AF) et La_{0.2}Y_{0.8}MnSi ($2,84 \text{ \AA}$, F), 1,5 e⁻ dans LaMn₂Si₂ ($2,90 \text{ \AA}$, F) et LaMn₂Si₂ ($2,97 \text{ \AA}$, F), 2 e⁻ dans ThMn₂Si₂ [13] ($2,84 \text{ \AA}$, F) et ThMn₂Ge₂ [13] ($2,89 \text{ \AA}$, F) ainsi que dans CaMnSi ($2,96 \text{ \AA}$, AF) et CaMnGe ($3,00 \text{ \AA}$, AF). L'analyse de tous ces "couples [$d_{\text{Mn-Mn}}$, nombre d'e⁻]" laisse pour le moins perplexe.

Ces résultats ne permettant pas de conclure, nous avons recherché d'autres exemples dans la famille ThCr₂Si₂. Tous les composés de type ThCr₂Si₂ qui avaient fait l'objet d'études magnétiques étaient signalés à plans (001) ferromagnétiques. Nous nous sommes donc tout naturellement tournés vers des phases dont les propriétés magnétiques n'avaient pas été étudiées jusqu'à présent et dont les paramètres de maille étaient les plus grands possibles i.e. en accord avec le critère métrique déduit de notre étude des composés RTX.

Le composé BaMn_2Ge_2 [14] ($d = 3,15 \text{ \AA}$) correspondait parfaitement à ces deux contraintes. Afin de compléter notre travail nous nous sommes également intéressés au composé CaMn_2Ge_2 [14] ($d_{\text{Mn-Mn}}^{\text{intra}} = 2,93 \text{ \AA}$ i.e. plus petite que dans le composé ferromagnétique LaMn_2Si_2) afin de préciser qui de la valence ou de la distance Mn-Mn intraplanaire était responsable des comportements magnétiques.

Les résultats surprenants de l'étude de ces deux matériaux font l'objet du chapitre suivant.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1 RUDERMAN (M.A.), KITTEL (C.).
Phys. Rev. 96, (1954), 99.
- 2 NIKITIN (S.A.), IVANOVA (T.I.), NEKRASOVA (O.V.), TORCHINOVA (R.S.),
POPOV (YU.F.), KORYASOVA (O.N.), KLYUCHNIKOVA (YE.A.),
Phys.Met.Metalov. Vol 64, n°6, (1987), 25-30
- 3 KIDO (H.), HOSHIKAWA (T.), TAGAMI (M.),
Osaka Shi, Japan, 536, (1986), 94(1), 232
- 4 BRONGER (W.), MULLER (P.), HOPFNER (R.), SCHUSTER (H.U.),
Z. Anorg. Allg. Chem., 539, (1986), 175
- 5 MULLER (R.), KUCKEL (M.), SCHUSTER (H.U.), MULLER (P.), BRONGER
(W.),
J. of Alloys and Compounds, 176, (1991), 167
- 6 GODARD (C.)
Communication privée
- 7 VENTURINI(G.)
Doctorat d'Etat, 1989, Université de Nancy I, France.
- 8 KIDO (H.), HOSHIKAWA (T.), SHIMADA (M.), KOIZUMI (M.),
Phys. Stat. Sol. A, 88, (1985) K39
- 9 DÖRRSCHEIDT (W.) and SCHÄCHER (H.)
Zeitschrift für Naturforschung, teil B; 31B, (1976), 1050-1052
- 10 SZYTULA (A.) AND LECIEJEWICZ (J.),
"Magnetic properties of ternary intermetallic compounds of the RT_2X_2 type",
in K.A. Gschneidner Jr. and L. Eyring (eds), *Handbook on the Physics and
Chemistry of Rare Earths*, Vol 12, (1989), Chapter 83, Elsevier, p 133
- 11 MALAMAN (B.), VENTURINI (G.), PONTONNIER (L.), FRUCHART (D.),
J. Magn. Magn. Mater., 86 (1990) 349
- 12 WELTER (R.), VENTURINI (G.), FRUCHART (D.), MALAMAN (B.)
J. of Alloys and Compounds, 191 (1993) 263
- 13 BAN (Z.), OMEJEC (L.), SZYTULA (A.), TOMKOWICZ (Z.),
Phys. Stat. Sol. A, 27A, (1975) 333-338
- 14 DÖRRSCHEIDT (W.), NIESS (N.), SCHÄCHER (H.)
Zeitschrift für Naturforschung, teil B; 31B, 890-891 (1976)

CHAPITRE V

ETUDE MAGNETIQUE DES COMPOSES RMn_2X_2 ISOTYPES DE ThCr_2Si_2 (R = Ba, Ca et La ; X = Si, Ge)

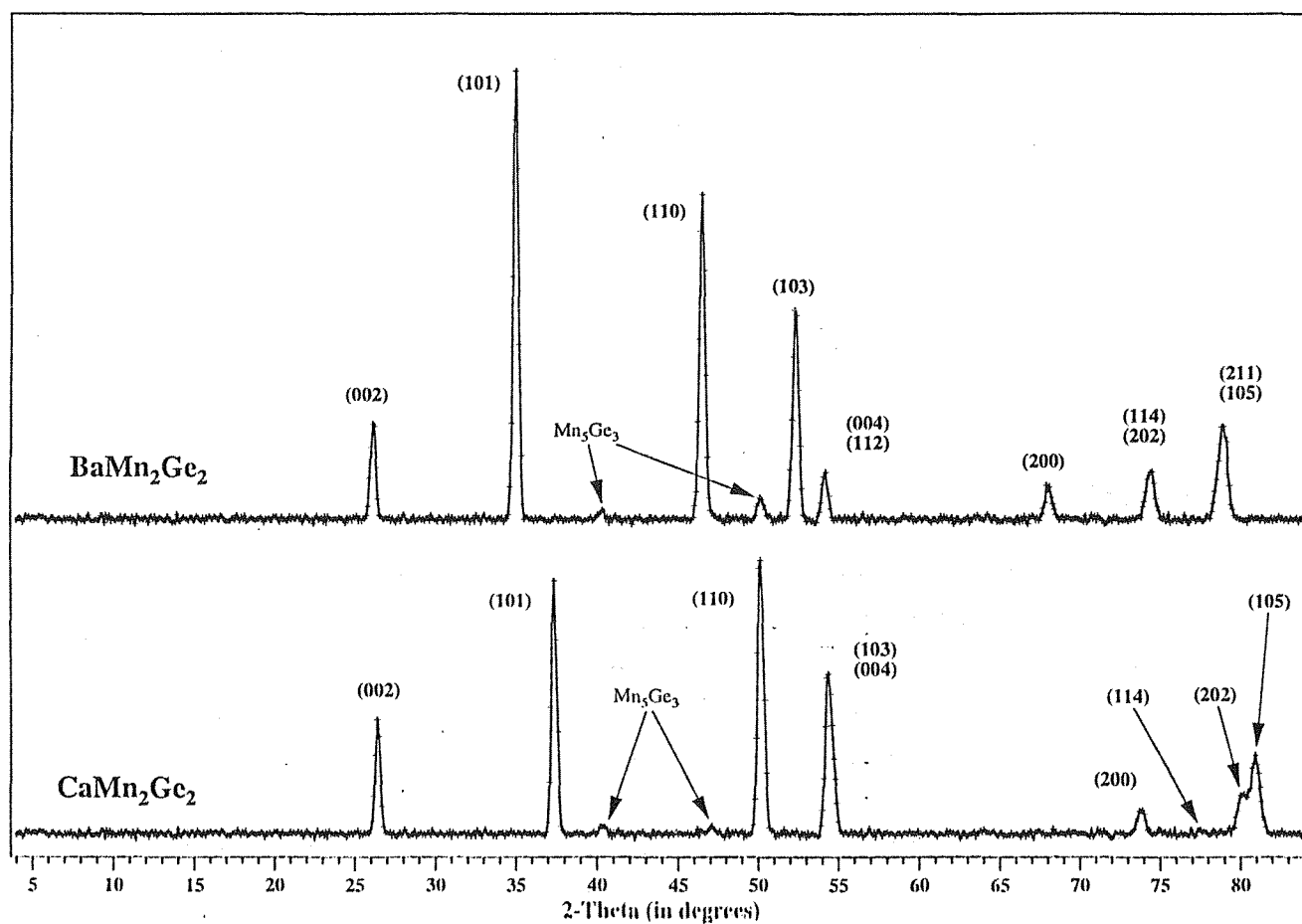
I- INTRODUCTION

De l'analyse comparative du comportement magnétique du manganèse dans l'ensemble des composés "111", "112" et "122", il ressort qu'une meilleure compréhension des phénomènes magnétiques passait d'abord par l'étude de quelques composés type ThCr_2Si_2 . Il s'agissait, en particulier, de préciser l'influence de deux paramètres déduits de l'étude des phases RTX : la distance intraplanaire Mn-Mn et la valence de l'élément R.

Les composés BaMn_2Ge_2 et CaMn_2Ge_2 [1] répondaient parfaitement aux besoins de notre étude et la détermination de leurs structures magnétiques constitue la première partie de ce chapitre. La diffraction des neutrons nous a ainsi permis de mettre en évidence les premiers exemples de composés type ThCr_2Si_2 présentant des plans de Mn antiferromagnétiques. Ces composés présentent des distances intraplanaires Mn-Mn supérieures à 2,90 Å et leurs comportements magnétiques respectent donc le critère métrique précédemment défini.

De ce fait, les données bibliographiques concernant les composés LaMn_2Si_2 et LaMn_2Ge_2 [2-7]: ferromagnétiques malgré des distances interplanaires supérieures à 2,90 Å, $\mu_{\text{Mn}} \sim 1,5 \mu_{\text{B}}$ (*valeur anormalement faible pour ce type de composés*), nous ont paru curieuses, voire suspectes. Nous avons donc décidé, dans un deuxième temps, de réexaminer les propriétés magnétiques de ces deux alliages.

Figure 78 : *Diffractogrammes neutroniques de BaMn_2Ge_2 et CaMn_2Ge_2 à 2 K*



Chaque composé a fait l'objet d'une étude approfondie par mesures de susceptibilité et diffraction des neutrons, les données expérimentales étant analysées à l'aide des diverses procédures décrites aux chapitres I et III. Les intensités calculées et observées, les constantes de réseaux, les différents paramètres ajustables (z_x , f_{cor} et μ_{Mn}) et le facteur résiduel sont regroupés dans les tableaux situés en annexe de ce mémoire.

Dans la structure type ThCr_2Si_2 ($I4/mmm$), les éléments R et X occupent respectivement les sites 2(a) [0, 0, 0] et 4(e) [0, 0, $z_x \sim 0,38$] tandis que le métal de transition occupe la position spéciale 4(d) [0, 1/2, 1/2, 0] avec un mode de réseau C additionnel. Dans ces conditions, une mise en ordre ferromagnétique du sous-réseau de Mn implique l'existence de contributions magnétiques sous les seules raies nucléaires satisfaisant à la condition de présence : (hkl) avec $h+k = 2n$.

Enfin, dans chaque cas, des essais d'affinement des intensités nucléaires ne mettent en évidence aucun mélange métal de transition - métalloïde sur les sites 4(d) et 4(e).

Nous présentons, en premier lieu, les résultats expérimentaux. Une discussion d'ensemble est ensuite proposée en fin de ce chapitre.

II- ETUDES MAGNETIQUES DES COMPOSES BaMn_2Ge_2 et CaMn_2Ge_2 .

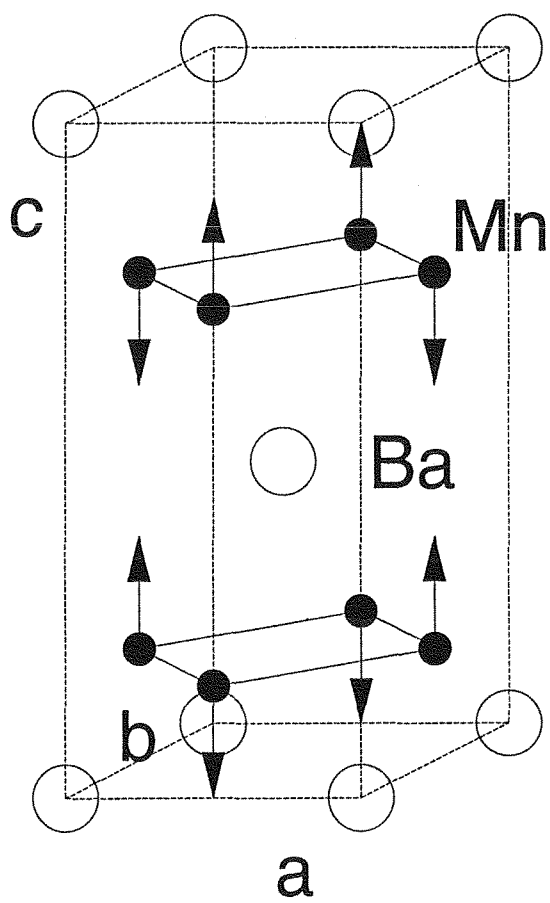
II-1- Mesures magnétiques.

Les mesures de susceptibilité magnétique ne révèlent aucune transition entre l'ambiante et 2 K. La susceptibilité reste faible et voisine de 10^{-3} uem/mole. Cependant, on repère de faibles anomalies sur les courbes thermomagnétiques vers 465 et 545 K pour BaMn_2Ge_2 et CaMn_2Ge_2 respectivement. Ce comportement est vraisemblablement à rapprocher de celui rencontré dans les siliciures et germaniures RMnX étudiés précédemment et les pnictures alcalins AMnX . De faibles traces d'impureté ferromagnétique (Mn_3Ge_3) et les mêmes raisons techniques que celles évoquées au chapitre IV ne nous ont pas permis d'exploiter le domaine paramagnétique avec précision.

II-2- Diffraction des neutrons.

Les spectres de diffraction des deux composés (fig.78), enregistrés à 2 et 313 K, sont similaires. Ils sont caractérisés par l'augmentation des intensités des seules raies nucléaires qui vérifient la condition de présence : (hkl) avec $h+k = 2n + 1$. C'est particulièrement visible pour la réflexion (101) dont l'intensité observée est largement supérieure à l'intensité calculée pour une raie purement nucléaire. Ce résultat indique un mode de réseau anti-C et implique un arrangement antiferromagnétique des moments du manganèse dans les plans (001). Les meilleurs affinements conduisent à situer les moments du manganèse le

Figure 79 : *Structure magnétique de BaMn_2Ge_2 et CaMn_2Ge_2 déduite de la diffraction des neutrons*



long de l'axe c. A 2 K, les moments valent 2,67(5) et 3,66(3) μ_B pour CaMn_2Ge_2 et BaMn_2Ge_2 , respectivement. La structure est représentée sur la figure 79. Elle correspond à un empilement le long de l'axe c de plans antiferromagnétiques de Mn, les moments étant couplés antiferromagnétiquement avec leurs premiers voisins des plans adjacents, en accord avec le maintien du mode de réseau I. Une fois encore, le comportement magnétique de ces deux composés n'est pas détecté par mesures magnétiques macroscopiques et une étude à haute température sera nécessaire pour déterminer avec précision leurs températures de Néel.

II-3- Bilan.

L'occurrence de plans antiferromagnétiques de manganèse dans les composés BaMn_2Ge_2 et CaMn_2Ge_2 (valence +II de R) constitue le premier exemple de ce type de comportement dans les composés type ThCr_2Si_2 . Ce résultat montre ainsi que l'arrangement antiferromagnétique des moments dans les plans d'atomes de manganèse n'est pas spécifique aux isotypes de CeFeSi . De plus, les paramètres de maille respectant le critère métrique défini pour les composés type CeFeSi , cette étude semble donc confirmer nos conclusions quant à l'influence de la distance Mn-Mn intraplanaire sur la nature du couplage entre atomes de manganèse dans les plans (001). Enfin, la valeur élevée des moments magnétiques est en accord avec les valeurs précédemment observées pour les composés RMnX de volume de maille équivalent.

Par ailleurs, $d_{\text{Mn-Mn}}^{\text{intra}}$ dans CaMn_2Ge_2 (2,93 Å) étant inférieure à la valeur observée dans LaMn_2Ge_2 (2,97 Å), signalé ferromagnétique, il est tentant de conclure que, dans la famille de composés de type ThCr_2Si_2 , le signe de l'intégrale d'échange dépend de la valence de l'élément R.

LaMn_2Ge_2 et son homologue au silicium ont fait l'objet de nombreuses investigations tant sur poudre que sur monocristaux [2-6]. Ils sont signalés ferromagnétiques en dessous de 303-310 et 306-326 K respectivement, avec une valeur du moment du manganèse voisin de 1.5 μ_B . Une valeur plus élevée a cependant été estimée par Ishida et al. (2,1 μ_B) à partir d'un calcul de structure de bande [7]. Cette faible valeur du moment du manganèse nous a surpris et nous avons décidé de la vérifier par diffraction des neutrons. Ce sont les résultats de ces études que nous présentons à présent.

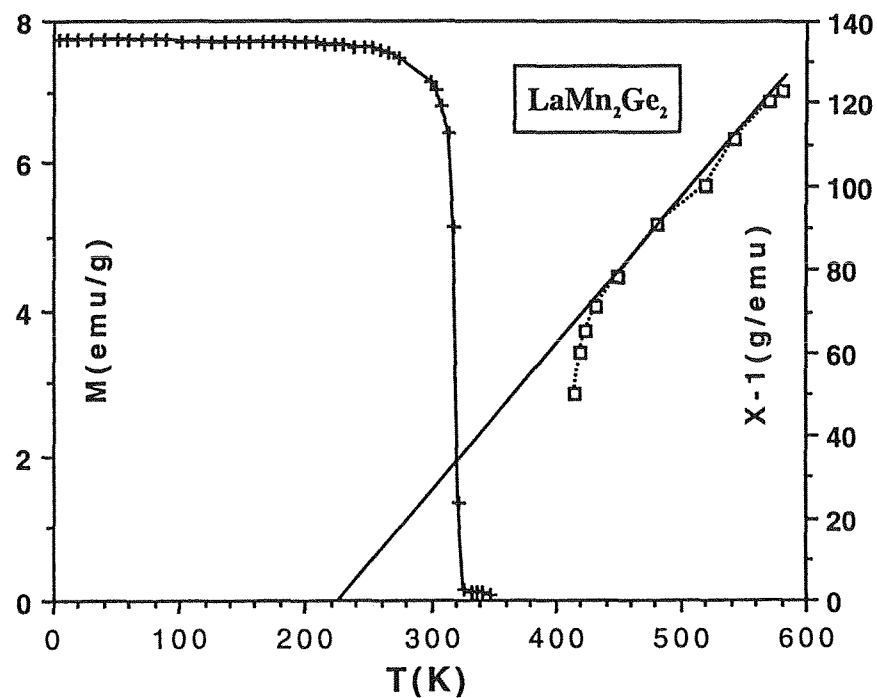


Figure 80 : LaMn_2Ge_2 : Variation thermique de l'aimantation

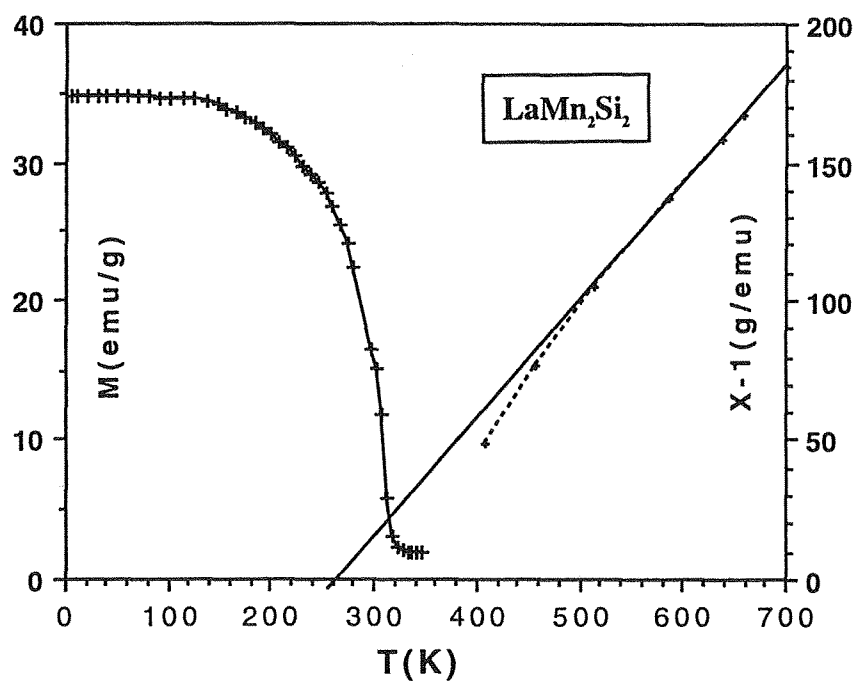


Figure 81 : LaMn_2Si_2 : Variation thermique de l'aimantation

III- ETUDES MAGNETIQUES DES COMPOSES LaMn_2Ge_2 et LaMn_2Si_2 .

III-1- Mesures magnétiques.

La variation thermique de la susceptibilité enregistrée entre 4,2 et 600 K (fig.80 et 81), confirme le comportement ferromagnétique de ces composés avec des températures de Curie de ~ 325 et ~ 310 K pour LaMn_2Ge_2 et LaMn_2Si_2 , respectivement. Les températures de Curie paramagnétiques, les moments effectifs et les moments à saturation mesurés à 4,2 K sont en parfait accord avec les données de la littérature (tableau 28).

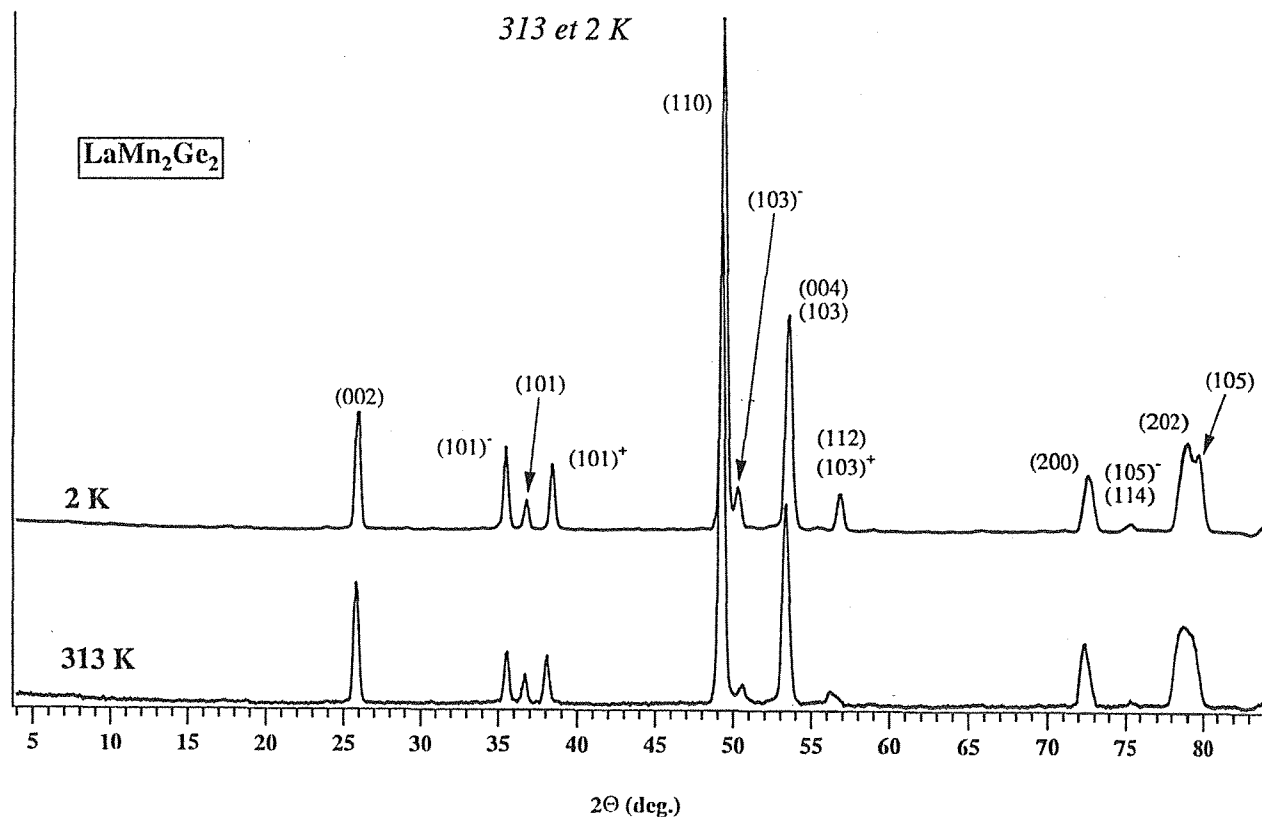
Tableau 28 : LaMn_2Ge_2 et LaMn_2Si_2 : Principaux paramètres magnétiques

Composés	$T_c (\pm 2)$ (K)	Θ_p (K)	μ_{eff} (μ_B)	H_c à 4.2 K (kG)	M (4.2 K, 20 kG) (μ_B)
LaMn_2Ge_2	325	225	3.4(1)	-	1.45
LaMn_2Si_2	310	254	3.1(1)	-	1.55

III-2- Diffraction des neutrons.

III-2-1- Structures magnétiques de La MnGe_2

Figure 82 : Diffractogrammes neutroniques de LaMn_2Ge_2 à



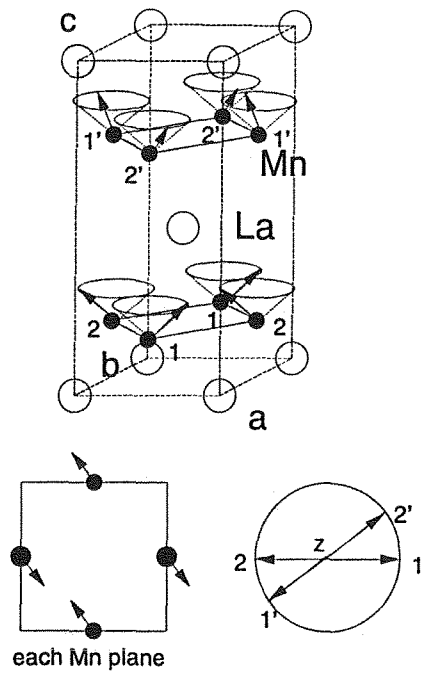


Figure 83 : Structure magnétique de LaMn_2Ge_2 à 2 K

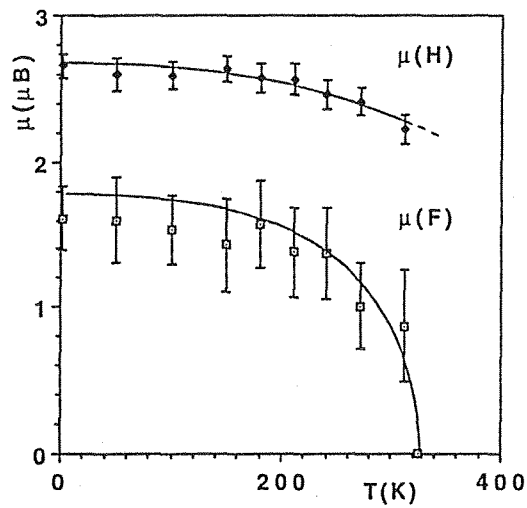


Figure 84 : Evolution thermique des moments du manganèse dans LaMn_2Ge_2

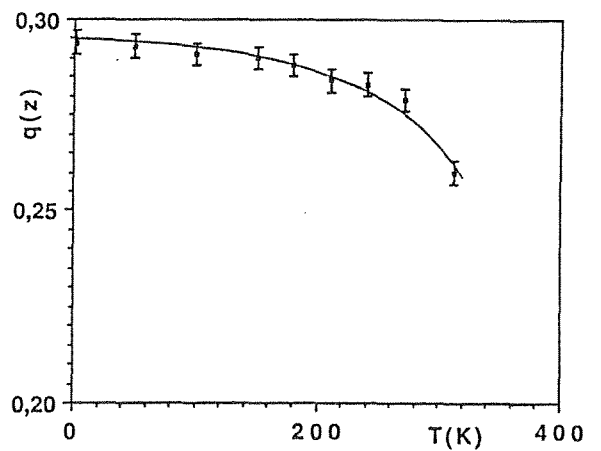


Figure 85 : Evolution thermique de la composante z du vecteur de propagation de la structure incommensurable de LaMn_2Ge_2

Les diffractogrammes enregistrés entre 2 et 313 K sont similaires (fig.82) et caractérisés par deux types de contributions magnétiques.

Les premières apparaissent sous les seules réflexions nucléaires qui vérifient la condition de présence : (hkl) avec $h+k = 2n$ et sont donc caractéristiques de plans ferromagnétiques de manganèse (cf.I-). Puisque le mode de réseau I est conservé, l'arrangement magnétique résultant correspond à un simple empilement le long de c de plans ferromagnétiques de Mn. L'absence de contribution magnétique sous les raies $(00l)$ indique que les moments sont le long de la direction $[001]$.

Cependant, on note la présence de raies de surstructure. Leurs angles de Bragg sont compatibles avec un ordre magnétique incommensurable. Ils s'indexent comme des satellites des raies nucléaires (hkl) avec $h+k = 2n+1$ avec un vecteur de propagation $\mathbf{k} = (0, 0, q_z)$, q_z variant avec la température de 0,294 à 0,260 entre 313 et 2 K (fig.85). Ces résultats suggèrent l'occurrence d'une composante hélicoïdale se propageant le long de l'axe c . De plus, les règles d'extinction impliquent que les composantes antiferromagnétiques correspondantes sont couplées antiferromagnétiquement dans les plans (001) i.e. une différence de phase de 180° tandis que l'angle de phase entre atomes liés par le mode de réseau I est nul. Dans ces conditions, la structure magnétique est une conique comme le montre la figure 83. A 2 K, la composante hélicoïdale du moment du manganèse vaut $2.6(4) \mu_B$, la composante ferromagnétique vaut $1.61(9) \mu_B$; ce qui implique un demi-angle de cône de $\sim 58^\circ$. A la valeur du vecteur de propagation (0,260) correspond une rotation de l'hélice de $\pm 47^\circ$, entre plans adjacents, pour les atomes de manganèse liés par le mode I, ce qui implique une période de $\sim 71 \text{ \AA}$. Le moment total résultant est $\sim 3 \mu_B$, valeur largement supérieure à celle obtenue par mesures magnétiques mais cohérente avec les valeurs observées dans les phases apparentées RMnX.

La variation thermique de chaque composante est représentée sur la figure 84. On remarque ainsi que la composante ferromagnétique varie fortement de 2 à 313 K et s'annule vers $\sim 322 \text{ K}$ tandis que la composante antiferromagnétique vaut encore $2,2 \mu_B$ à cette température. La température de transition T_i de cette composante, non détectée par mesures magnétiques, semble donc largement supérieure à 322 K. Entre T_c et T_i , la structure magnétique est caractérisée soit par une spirale plane, soit plus probablement par un arrangement antiferromagnétique colinéaire semblable à celui rencontré dans LaMn_2Si_2 (Cf. III-2-2-). Une étude neutronique à haute température sera nécessaire pour confirmer cette dernière hypothèse et estimer T_i .

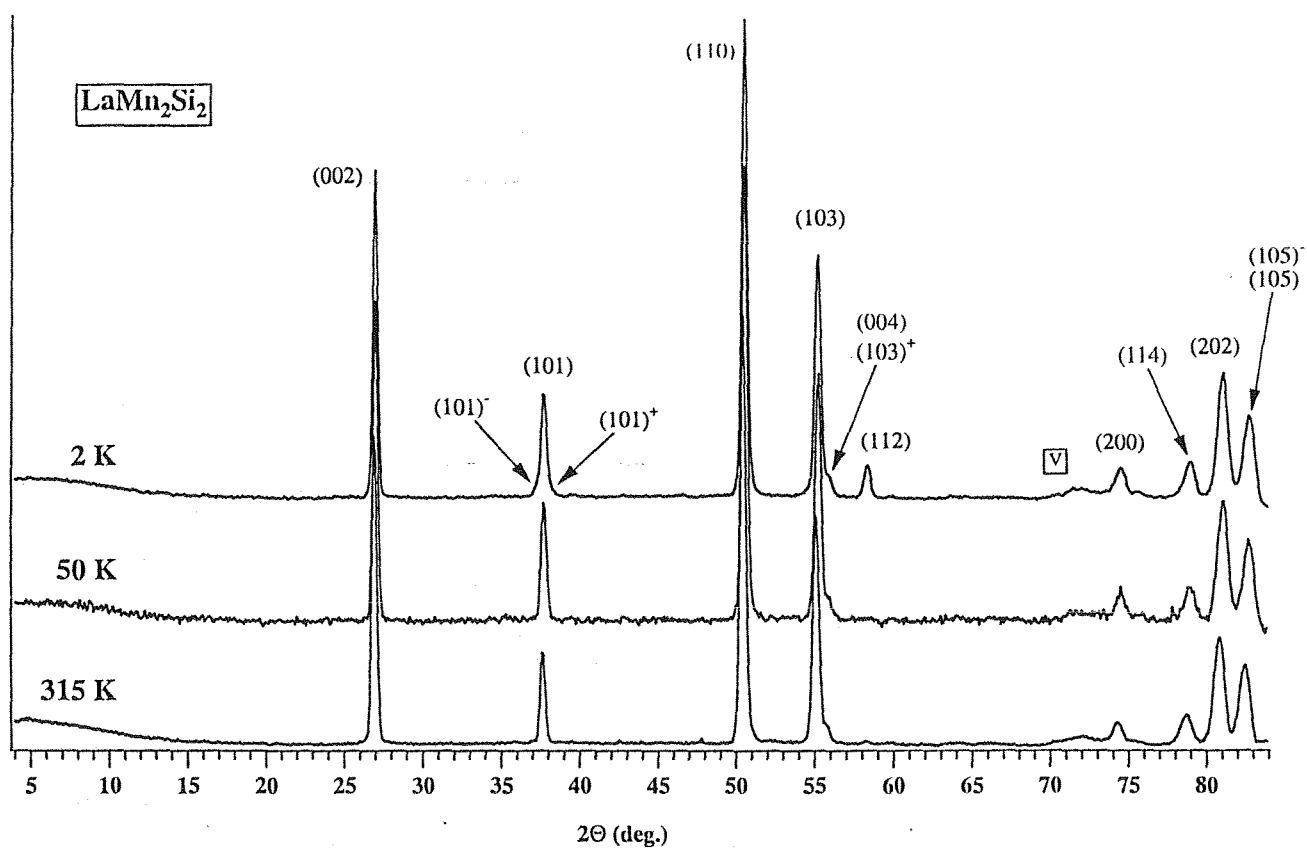


Figure 86 : *Diffractogrammes neutroniques de LaMn_2Si_2 à 315, 50 et 2 K*

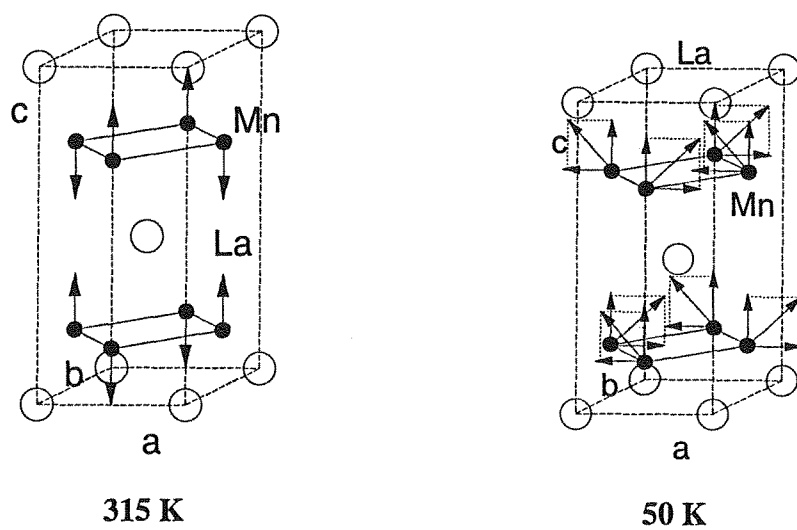


Figure 87 : *Structure magnétique de LaMn_2Si_2 à 315 et 50 K*

III-2-2- Structure magnétique de LaMn_2Si_2

Les diffractogrammes enregistrés à 315, 50 et 2 K sont présentés sur la figure 86. Trois étapes sont à considérer.

$$T = 315 \text{ K}$$

A cette température i.e. au-dessus du point de Curie (tableau 28), le spectre est similaire à ceux observés pour CaMn_2Ge_2 et BaMn_2Ge_2 et conduit à la même structure magnétique (fig.79). Les moments du manganèse sont le long de l'axe c et valent $\sim 1,2 \mu_B$. Là encore, ce comportement magnétique n'est pas détecté par mesures magnétiques macroscopiques et une étude à haute température sera nécessaire pour déterminer avec précision la température de Néel.

$$315 < T < 40 \text{ K}$$

En dessous de 310 K, les intensités des raies précédentes augmentent et de nouvelles contributions magnétiques aux raies nucléaires vérifiant la condition de présence (hkl) avec $h+k = 2n$ apparaissent. C'est particulièrement visible pour la réflexion (112) dont l'intensité purement nucléaire est sensiblement nulle. Ce résultat indique un ordre ferromagnétique additionnel, en accord avec les mesures magnétiques. Les affinements ont été conduits selon le modèle suivant : structure ferromagnétique cantée dans laquelle les moments du Mn sont couplés antiferromagnétiquement dans les plans (001) et cantés entre plans adjacents; la composante antiferro est dans les plans (001) tandis que la composante ferro est le long de l'axe c (fig.87). A 50 K, l'angle de canting par rapport à l'axe c vaut $\sim 49^\circ$. La variation thermique de chaque composante (fig.88) conduit à une température de Curie $T_C \sim 308 \text{ K}$. Le moment total résultant est $\sim 2,5 \mu_B$, valeur largement supérieure à celle mesurée par mesures magnétiques (tableau 28).

$$T < 40 \text{ K}$$

En-dessous de 40 K, l'intensité de la raie (101) décroît légèrement et deux contributions magnétiques, qui restent faibles jusqu'à 2 K, apparaissent dans le pied de cette réflexion. Ces raies supplémentaires s'indexent comme des satellites de la raie (101) avec un vecteur de propagation $k = (0, 0, q_z)$. A 2 K, la valeur de q_z a pu être estimée à 0,09. Comme dans le cas de LaMn_2Ge_2 , ces résultats sont compatibles avec une structure conique. Néanmoins, comme la contribution magnétique à la raie (101) ne s'annule pas totalement, même à 2 K, il faut conclure que les structures cantée et conique (fig.87) coexistent jusqu'à cette température. Dans ces conditions, les affinements conduisent à une composante

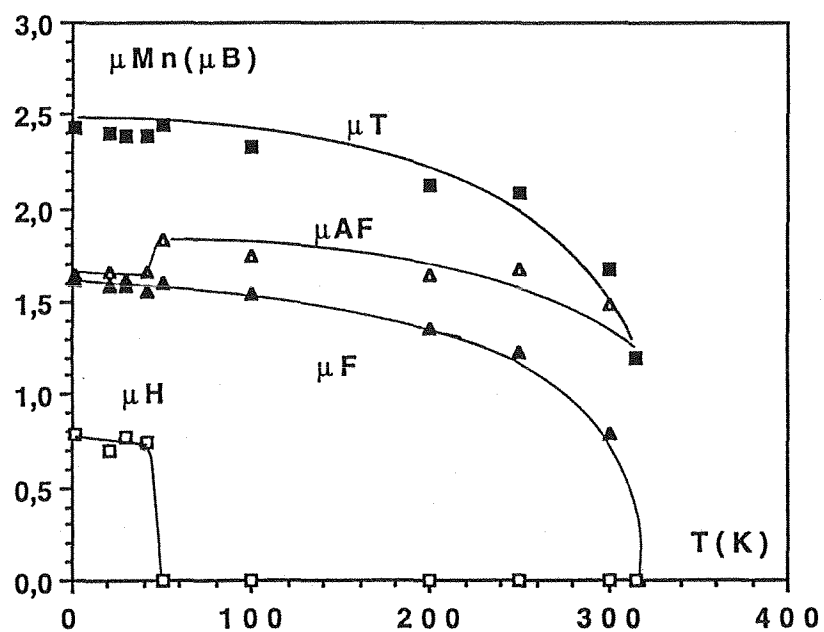


Figure 88 : Evolutions thermiques des moments du manganèse dans LaMn_2Si_2 .
Résultat de la diffraction des neutrons

hélicoïdale d'environ $0,8 \mu_B$ et un demi-angle de cône de 25° . Le moment total résultant demeure sensiblement constant ($2,43 \mu_B$). La variation thermique de chaque composante (fig.88) conduit à une température de transition $T_i \sim 45$ K.

III-3- Bilan.

Le principal résultat de cette étude est bien sûr la mise en évidence, à haute température, de nouvelles structures antiferromagnétiques pour LaMn_2Si_2 et LaMn_2Ge_2 (*précédemment décrits comme de simples ferromagnétiques colinéaires*) avec des valeurs de moment plus raisonnables. Par ailleurs, en dessous de ~ 310 K, un arrangement ferromagnétique à anisotropie axiale, caractérisé par de larges composantes antiferromagnétiques dans les plans (001) de Mn, se met en place dans ces composés. Ces résultats imposent une nouvelle analyse du comportement magnétique de cette classe de matériaux.

En premier lieu, les valeurs de moment déduites des neutrons sont maintenant en parfait accord avec les valeurs observées dans les isotypes NdMn_2Si_2 et PrMn_2Si_2 [8]. Ce point sera discuté plus en détail au chapitre VI. Cependant, nous pouvons déjà remarquer que les valeurs réduites, déduites des mesures magnétiques de LaMn_2Si_2 et LaMn_2Ge_2 , ne correspondent qu'à la seule composante ferromagnétique de leurs structures, la composante antiferromagnétique étant "gelée", au moins en-dessous de 5 Teslas [6].

Par ailleurs, le moment total résultant, déduit de la présente étude, rend parfaitement compte des valeurs de champs hyperfins obtenues par Sampathkumaran et al. [9] par R.M.N du ^{55}Mn dans LaMn_2Ge_2 . Les rapports des moments mesurés par diffraction neutronique et des champs hyperfins mesurés par RMN le montrent clairement :

$$\frac{\mu_{\text{Mn}}(\text{LaMn}_2\text{Si}_2)}{\mu_{\text{Mn}}(\text{LaMn}_2\text{Ge}_2)} = \frac{2.43\mu_B}{3.03\mu_B} = 0.79 \quad \frac{H_{\text{Mn}}^{\text{Hyp}}(\text{LaMn}_2\text{Si}_2)}{H_{\text{Mn}}^{\text{Hyp}}(\text{LaMn}_2\text{Ge}_2)} = \frac{164 \text{ kOe}}{200.3 \text{ kOe}} = 0.82$$

De plus, en accord avec la présence d'une composante antiferromagnétique incommensurable dans ce composé, le désordre cristallographique apparent noté par Sampathkumaran et al. dans ces spectres RMN trouve probablement son origine dans la distribution de sites de Mn dans ce matériau, due aux différentes orientations du champ hyperfin par rapport à l'axe principal du gradient de champ électrique.

La dernière remarque concerne l'existence de composantes antiferromagnétiques dominantes dans les plans de manganèse résultant de couplages identiques à ceux rencontrés dans les séries RMnX . Le critère métrique ($d = 2,85 \text{ \AA}$) défini dans ces derniers matériaux est donc parfaitement respecté dans LaMn_2Si_2 et LaMn_2Ge_2 au moins à haute température.

Ainsi, dans la famille de type ThCr_2Si_2 , LaMn_2Si_2 (2,91 Å) contient des plans de Mn antiferromagnétiques tandis que CeMn_2Si_2 (2,85 Å) [10], PrMn_2Si_2 (2,85 Å) et NdMn_2Si_2 (2,82 Å) [9] sont caractérisés par des plans ferromagnétiques.

La présence de plans ferromagnétiques dans les germaniures RMn_2Ge_2 ($\text{R} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) où $d_{\text{Mn-Mn}}^{\text{intra}}$ est supérieure à 2,85 Å est donc surprenante et il est absolument nécessaire de réexaminer leurs structures magnétiques par diffraction des neutrons. Nous venons juste de commencer cette étude et nos premiers résultats infirment ceux de la littérature [5]. Enfin, à la lumière de ce présent travail, il devient également très intéressant de réanalyser la multitude de résultats concernant le composé SmMn_2Ge_2 ($d = 2,85$ Å, à plans Mn ferro?), qui présente un phénomène de ferromagnétisme réentrant à basse température [11-15].

IV- CONCLUSION

La diffraction des neutrons se révèle une fois encore un outil de choix pour l'étude magnétique de ce type de composés et nous permet de corriger un bon nombre de données bibliographiques erronées. Grâce à cette technique, nous avons pu montrer que des comportements magnétiques apparemment banaux cachent en réalité des phénomènes plus complexes.

Les composés CaMn_2Ge_2 , BaMn_2Ge_2 , LaMn_2Si_2 et LaMn_2Ge_2 , à plans antiferromagnétiques de manganèse constituent les premiers exemples de ce type de comportement dans les composés de type ThCr_2Si_2 de valence II et III. Ces résultats contredisent de nombreuses conclusions avancées par les auteurs précédents, qui ont souvent admis comme un postulat le caractère ferromagnétique des plans de manganèse. De plus, les paramètres de maille respectant le critère métrique défini pour les composés type CeFeSi , cette étude semble donc confirmer nos conclusions quant à l'influence de la distance Mn-Mn intraplanaire sur la nature du couplage entre atomes de manganèse dans les plans (001). Enfin, la valeur élevée des moments magnétiques est en accord avec les valeurs précédemment observées avec les composés RMnX de volume de maille équivalent.

Dans le chapitre suivant, nous discutons l'ensemble des observations concernant les phases au manganèse, sur la base d'une comparaison entre les trois familles structurales évoquées au cours de ce travail. En ce qui concerne les interactions R-Mn, le problème est particulièrement complexe et nous nous limiterons à une modeste analyse phénoménologique.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1 DÖRRSCHEIDT (W.), NIESS (N.), SCHÄFER (H.),
Z. Naturforschung, 31B, (1976) 890
- 2 NARASIMHAN (K.S.V.L.), RAO (V.U.S.), BERGNER (R.L.), WALLACE (W.E.),
J. Appl. Phys., 46, (1975) 4957
- 3 NARASIMHAN (K.S.V.L.), RAO (V.U.S.), WALLACE (W.E.), POP (I.),
AIP Conf. Proc., 29, (1975) 594
- 4 SZYTULA (A.), SZOTT (I.),
Solid State Comm., 40, (1981), 199
- 5 SZYTULA (A.), LECIEJEWICZ (J.),
"Magnetic Properties Of Ternary Intermetallic Compounds Of The RT_2X_2 Type"
Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol 12, Chapter 83 (1989)
133
- 6 SHIGEOKA (T.), IWATA (N.), FUJII (H.), OKAMOTO (T.),
Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 53, (1985), 83
- 7 ISHIDA (S.), ASANO (S.), ISHIDA (J.),
J. Phys. Soc. Japan, 55(3), (1986), 936
- 8 WELTER (R.), VENTURINI (G.), FRUCHART (D.), MALAMAN (B.),
J. Alloys and Compounds, 191 (1993) 263
- 9 SAMPATHKUMARAN (S.A.), GUPTA (L.C.), VIJAYARAGHAVAN (R.), LE
DANG KHOI, VEILLET (P.),
J. Phys. Met. Phys., 12, (1982), 1039
- 10 SIEK (S.), SZYTULA (A.), LECIEJEWICZ (J.),
Phys. Stat. Sol. (a), 46 (1978) K101
- 11 FUJII (H.), OKAMOTO (T.), SHIGEOKA (T.), IWATA (N.),
Solid State Commu., 53(8), (1985) 717
- 12 DURAJ (M.), DURAJ (R.), SZYTULA (A.), TOMKOWITZ (Z.),
J. Magn. Magn. Mat. 73, (1988), 240
- 13 DURAJ (M.), DURAJ (R.), SZYTULA (A.),
J. Magn. Magn. Mat. 79, (1989), 61
- 14 PUGACHEVA (A.), ONYSZKIEWICZ (Z.),
Phys. Stat. Sol., 177, (1993), K89
- 15 VAN DOVER (R.B.), GYORGY (E.M.), CAVA (R.J.), KRAJEWSKI (J.J.), FELDER
(R.J.), PECK (W.F.),
Phys. Rev. B, 47(10), (1993), 6134

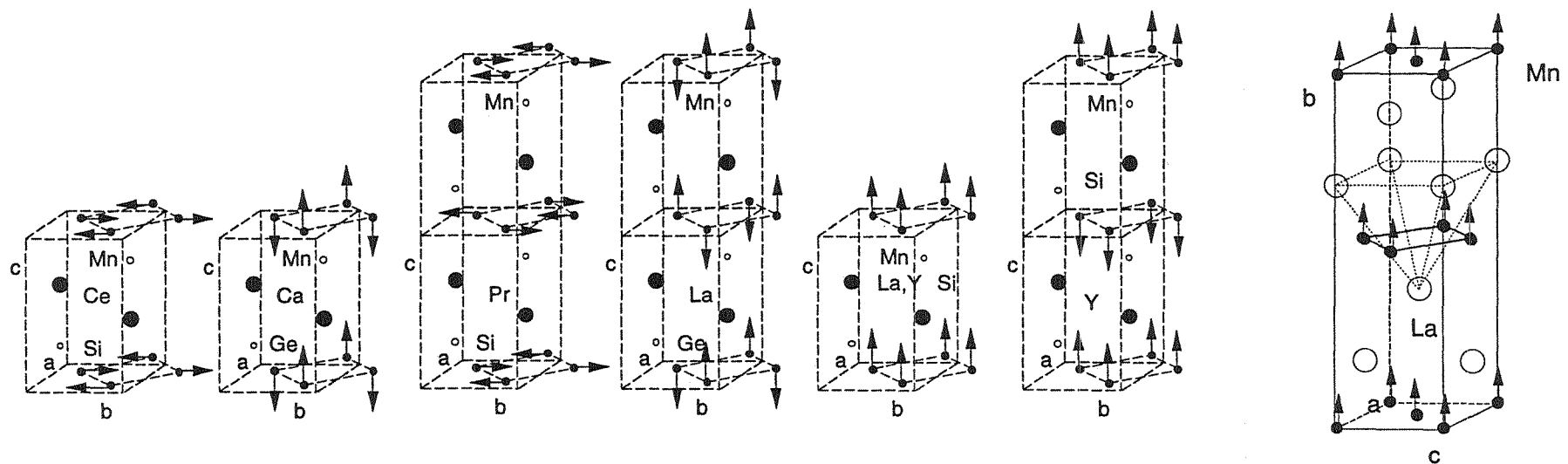
CHAPITRE VI

ETUDE COMPARATIVE DES PROPRIETES MAGNETIQUES DES SILICIURES ET GERMANIURES DE MANGANESE ISOTYPES DE CeFeSi , TbFeSi_2 , et ThCr_2Si_2

I- PRESENTATION

Ces trois types structuraux présentent de grandes analogies et peuvent être décrits comme des variantes d'empilement plus ou moins anisotropes de couches d'atomes métalliques (R et T) et de métalloïdes (Cf. chapitre I).

Les premiers résultats relatifs aux siliciures et germaniures de manganèse isotypes de CeFeSi mettaient en évidence un magnétisme très différent de celui rencontré dans les composés correspondants isotypes de TbFeSi_2 et ThCr_2Si_2 i.e. plans de Mn antiferro- et ferromagnétiques, respectivement. Puis, l'étude des composés TbMnSi et $\text{La}_2\text{Y}_8\text{MnSi}$ a montré que certains isotypes de CeFeSi pouvaient présenter un comportement plus "classique". Cette modification du comportement magnétique du sous-réseau de Mn semblait corrélée aux faibles volumes formulaires de ces derniers composés. Nous nous sommes alors intéressés au germaniure BaMn_2Ge_2 qui présentait le plus fort volume formulaire parmi les germaniures de manganèse isotypes de ThCr_2Si_2 . La mise en évidence d'un ordre magnétique des plans de manganèse identique à celui rencontré dans les isotypes de CeFeSi montrait alors que, sous certaines conditions, corrélées soit à la valence différente du baryum soit à son grand volume atomique, un couplage antiferromagnétique dans les plans de manganèse pouvait également apparaître dans les isotypes de ThCr_2Si_2 . Ce résultat important nous a alors conduit à examiner ou réexaminer les propriétés magnétiques des



Type I
(planaire)

CeMnSi

Type I
(axial)

CaMnGe(Si)

Type II
(planaire)

Pr(Nd)MnSi

Type II
(axial)

La(Pr,Nd)MnGe

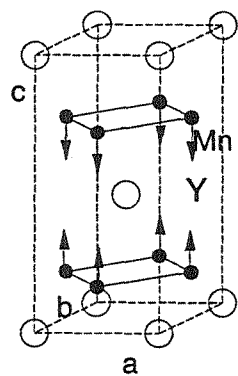
Ferro.

TbMnSi
La₂Y₃MnSi

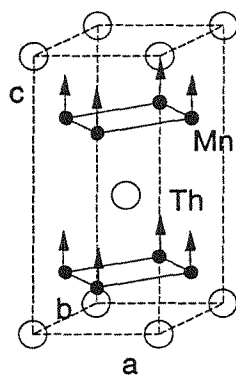
Ferri.

YMnSi
(Hypothétique)

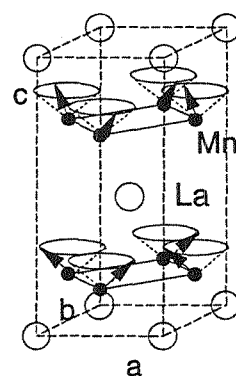
LaMnSi₂
Pr(Nd)MnSi₂



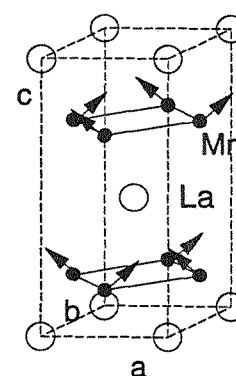
RMn₂Si₂ HT



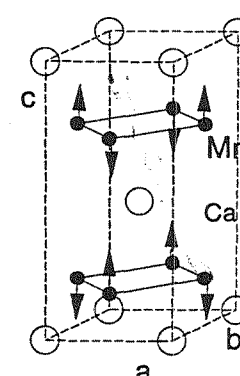
ThMn₂Si(Ge)₂



LaMn₂Ge₂



LaMn₂Si₂



Ba(Ca)Mn₂Ge₂

PLANCHE
6

composés CaMn_2Ge_2 , LaMn_2Ge_2 et LaMn_2Si_2 dans le but de définir plus précisément les rôles respectifs de la valence du gros métal et de son volume atomique sur ce comportement à priori "atypique" des isotypes de ThCr_2Si_2 .

Par ailleurs, la plupart des composés à base de terres rares paramagnétiques présente une mise en ordre du sous-réseau de cet élément à basse température. On observe ainsi une grande variété de structures magnétiques dépendant étroitement des diverses interactions R-Mn présentes dans ces matériaux.

Avant d'analyser l'ensemble de ces résultats, nous allons, dans un premier temps, rappeler les caractéristiques magnétiques essentielles des siliciures et germaniures isotypes de CeFeSi , TbFeSi_2 et ThCr_2Si_2 . Nous tenterons ensuite de mettre en évidence les facteurs qui conditionnent les évolutions observées.

La plupart des données bibliographiques utilisées dans ce chapitre ont déjà été référencées dans les chapitres précédents et nous ne les redonnerons plus.

II- MAGNETISME DES ISOTYPES DE CeFeSi , TbFeSi_2 et ThCr_2Si_2

II-1- Magnétisme des siliciures et germaniures de manganèse isotypes de CeFeSi

Les diverses structures magnétiques rencontrées dans cette famille sont regroupées sur la planche 6.

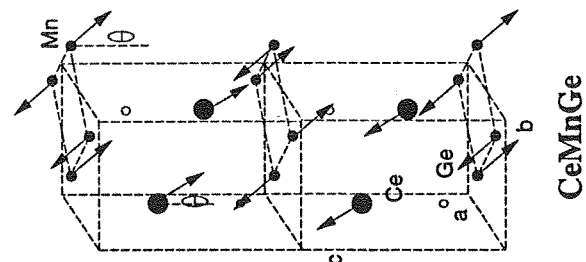
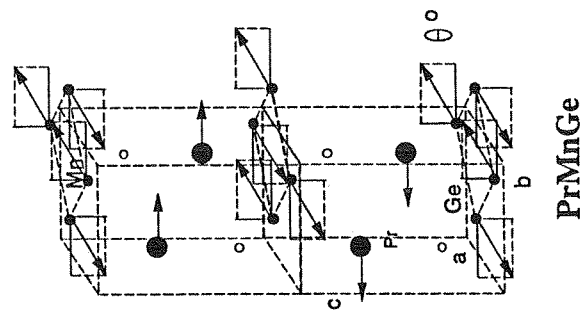
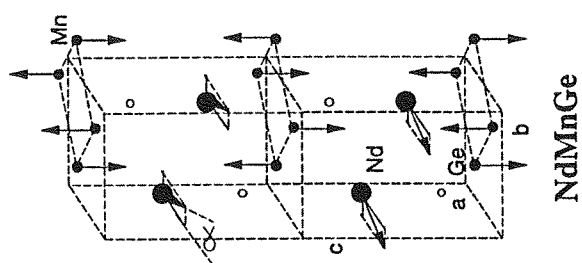
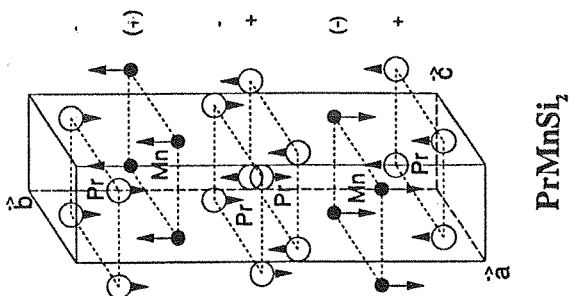
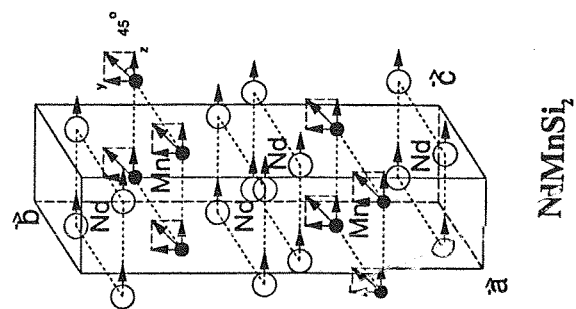
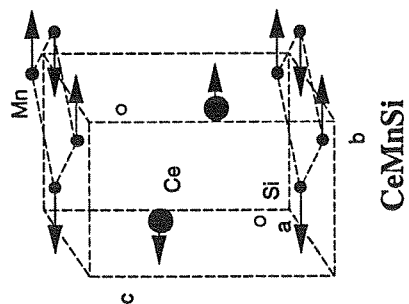
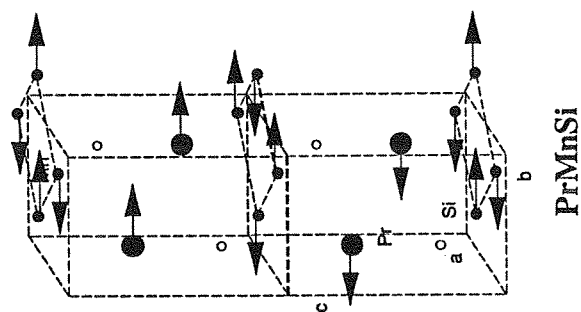
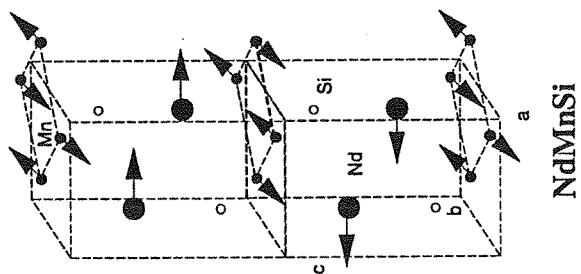
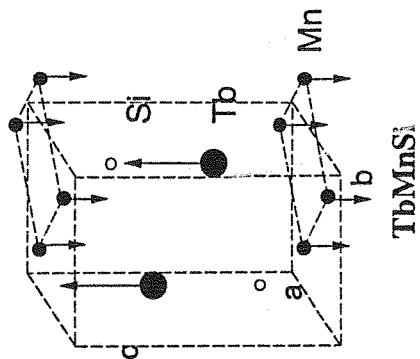
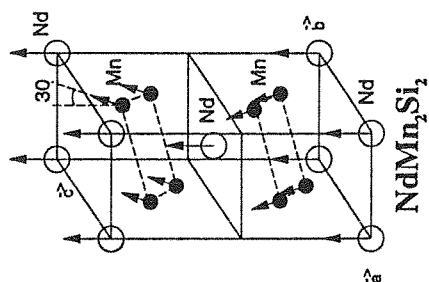
Trois types de structures magnétiques relatives au sous réseau de manganèse ont été mises en évidence au cours de ce travail :

- le type I : caractérisé par une mise en ordre antiferromagnétique des plans (001) de manganèse avec un couplage ferromagnétique entre les moments des atomes premiers voisins des plans adjacents. Les moments sont le long de l'axe c (ou légèrement écartés de cet axe) dans : LaMnSi , CaMnSi et CaMnGe tandis qu'ils sont dans les plans (001) pour : CeMnSi .

- le type II : caractérisé par une mise en ordre antiferromagnétique des plans (001) de manganèse avec un couplage antiferromagnétique entre les moments des atomes premiers voisins des plans adjacents. Les moments sont le long de l'axe c dans tous les germaniures $(\text{La-Nd})\text{MnGe}$ et dans les plans (001) pour : PrMnSi et NdMnSi .

Enfin une structure ferromagnétique a été mise en évidence dans le pseudo-ternaire $\text{La}_2\text{Y}_3\text{MnSi}$. Le composé YMnSi , synthétisé sous pression, est caractérisé par un comportement ferromagnétique réentrant à basse température, comportement mis en évidence par mesure d'aimantation. A partir de nos résultats, il est raisonnable de supposer

PLANCHE 7



que la structure magnétique de basse température résulte d'un assemblage de plans de manganèse ferromagnétiques antiferromagnétiquement couplés entre eux. Cette structure hypothétique est représentée sur la planche 6.

La planche 7 rassemble les structures magnétiques résultant de la mise en ordre du sous-réseau de lanthanoïde dans ces composés. Pour les terres rares légères, ce sous-réseau est globalement antiferromagnétique et caractérisé par un couplage antiferromagnétique à travers les blocs "BaAl₄" à l'exception de NdMnGe et ferromagnétique dans les blocs "W" à l'exception de CeMnSi. Les moments des terres rares sont dans les plans (001), ceux du manganèse conservant en première approximation leur orientation de haute température. Les interactions R-Mn sont étonnantes et seront discutées au paragraphe IV-2.

II-2- Magnétisme des siliciures de manganèse isotypes de TbFeSi₂.

Cette famille, étudiée au laboratoire, se limite aux siliciures RMnSi₂ où R = La-Nd. Ils sont tous ferromagnétiques à haute température (planche 6) avec une anisotropie axiale. A basse température, seuls les sous-réseaux de praséodyme et de néodyme s'ordonnent. Les structures résultantes (planche 7) sont caractérisées par un couplage ferromagnétique à travers les blocs "BaAl₄". Dans PrMnSi₂, les couplages Pr-Mn sont antiferromagnétiques ainsi que chaque sous-réseau (*retournement du sous réseau de Mn par rapport à l'ambiante*), l'anisotropie restant axiale. Dans NdMnSi₂, les deux sous-réseaux sont ferromagnétiques et les moments du néodyme sont dans les plans (001), le couplage Nd-Mn imposant une réorientation partielle de la direction facile des Mn qui s'écarte ainsi de l'axe c d'un angle ~ 45°.

II-3- Magnétisme des siliciures et germaniures de manganèse isotypes de ThCr₂Si₂.

Les deux familles précédentes se réduisant essentiellement aux terres rares légères, nous nous limiterons dans ce paragraphe à la description des composés correspondants. De plus, nos résultats précédents ont montré que les données bibliographiques concernant ces phases devaient être utilisées avec précaution.

A l'ambiante, tous les germaniures et LaMn₂Si₂ sont signalés ferromagnétiques, les autres siliciures étant antiferromagnétiques et tous sont sensés être caractérisés par des plans de manganèse ferromagnétiques. En l'absence de données bibliographiques issues d'études neutroniques, il nous paraît plus raisonnable de nous limiter aux résultats obtenus lors de cette étude et d'une étude précédente sur PrMn₂Si₂ et NdMn₂Si₂ par diffraction des neutrons [1].

Siliciures

	a(Å)	c(Å)	z _x	d _{Mn-Mn}	d _{Mn-Si}	Δ _{MnSi}	Coupl.	μ _{Mn}
LaMnSi	4.181	7.388	.207	2.956	2.590	-1.2	AF	3.27
CeMnSi	4.125	7.285	.200	2.917	2.525	-3.7	AF	2.72
PrMnSi	4.124	7.307	.205	2.916	2.549	-2.8	AF	2.86
NdMnSi	4.103	7.284	.206	2.901	2.542	-3.1	AF	2.97
CaMnSi	4.194	7.149	.211	2.966	2.583	-1.5	AF	3.47
TbMnSi	4.007	7.132	.216	2.833	2.527	-3.6	F	2.20
La,YMnSi	4.023	7.191	.214	2.844	2.533	-3.4	F	2.27

Germaniures

	a(Å)	c(Å)	z _x	d _{Mn-Mn}	d _{Mn-Ge}	Δ _{MnGe}	Coupl.	μ _{Mn}
LaMnGe	4.254	7.425	.207	3.008	2.624	-1.8	AF	3.58
CeMnGe	4.235	7.386	.218	2.994	2.660	-0.5	AF	3.15
PrMnGe	4.182	7.308	.217	2.957	2.624	-1.8	AF	3.26
NdMnGe	4.173	7.349	.221	2.951	2.644	-1.1	AF	3.17
CaMnGe	4.230	7.227	.220	2.991	2.650	-0.9	AF	3.34

Tableau 29a : Paramètres structuraux et magnétiques des siliciures et germaniures de manganèse isotopes de CeFeSi

$$\Delta_{\text{MnX}} (\%) = [d_{\text{Mn-X}} / (R_{\text{Mn}} + R_{\text{X}})] \cdot 100$$

BaMn₂Ge₂ et CaMn₂Ge₂, d'une part, LaMn₂Si₂ et LaMn₂Ge₂ haute température, d'autre part, sont caractérisés par des plans de manganèse antiferromagnétiques et un couplage antiferromagnétique des moments des atomes premiers voisins des plans adjacents avec une anisotropie respectivement axiale et planaire (planche 6). En dessous de l'ambiante, LaMn₂Si₂ et LaMn₂Ge₂ sont ferromagnétiques avec cependant une composante antiferromagnétique dominante du moment du manganèse dans le plan (001) (planche 6).

En ce qui concerne les terres rares, seul le néodyme s'ordonne dans la série des siliciures à terre rare légère et la structure magnétique de NdMn₂Si₂ a été déterminée par diffraction des neutrons. Elle est représentée sur la planche 7. Les deux sous réseaux sont ferromagnétiques et les moments du néodyme sont dans les plans (001), le couplage Nd-Mn imposant une réorientation partielle de la direction facile des Mn qui s'écarte ainsi de l'axe c d'un angle $\sim 45^\circ$. Nous avons montré au chapitre V que les données bibliographiques concernant les germaniures RMn₂Ge₂ (R = La-Sm) étaient incertaines, voire erronées.

Nous allons maintenant discuter ces propriétés magnétiques en analysant en premier lieu le comportement du sous-réseau de manganèse, celui du lanthanoïde et ses interactions avec celui du manganèse feront l'objet d'un autre paragraphe.

III- COMPORTEMENT MAGNETIQUE DU SOUS-RESEAU DE MANGANESE

III-1- Variation des moments du manganèse

Les tableaux 29 résument les caractéristiques magnétiques des siliciures et germaniures de manganèse appartenant aux trois séries.

Les isotypes de CeFeSi présentent de fortes valeurs du moment du manganèse alors que les isotypes de TbFeSi₂ et ThCr₂Si₂ sont plutôt caractérisés par des valeurs de moment plus faibles. Il y a néanmoins des recouvrements aux extrêmes des séries : BaMn₂Ge₂ présente une valeur de moment voisine de celles mesurées dans les isotypes de CeFeSi, inversement dans TbMnSi le manganèse porte un moment comparable à ceux mesurés dans les isotypes de ThCr₂Si₂.

Dans ces structures pseudo-lamellaires, les atomes de manganèse ont tous une même coordination tétraédrique de métalloïde et la valeur du moment semble corrélée à la distance Mn-X. Ceci apparaît clairement sur un diagramme (fig. 89) présentant les variations du moment du manganèse en fonction du taux de contraction de la distance Mn-X par rapport à la somme des rayons élémentaires.

$$\Delta_{\text{MnX}} (\%) = [d_{\text{Mn-X}} / (R_{\text{Mn}} + R_{\text{X}})] \cdot 100$$

Siliciures

	a(Å)	c(Å)	z_x	$d_{\text{Mn-Mn}}$	$d_{\text{Mn-Si}}$	Δ_{MnSi}	Coupl.	μ_{Mn}
LaMn₂Si₂	4.111	10.600	.379	2.91	2.448	-6.6	F,AF	2.46
CeMn₂Si₂	4.054	10.611	.372	2.87	2.405	-8.3	F	2.30
ThMn₂Si₂	4.019	10.483	.377	2.84	2.410	-8.1	F	1.75
PrMn₂Si₂	4.027	10.563	.380	2.85	2.437	-7.1	F	2.03
NdMn₂Si₂	4.013	10.554	.380	2.84	2.431	-8.3	F	1.92
YMn₂Si₂	3.943	10.510	.372	2.79	2.352	-10.3	F	2.40
ErMn₂Si₂	3.905	10.42	.376	2.76	2.353	-10.3	F	2.30

Germaniures

	a(Å)	c(Å)	z_x	$d_{\text{Mn-Mn}}$	$d_{\text{Mn-Si}}$	Δ_{MnGe}	Coupl.	μ_{Mn}
BaMn₂Ge₂	4.473	10.98	.378	3.16	2.641	-1.1	AF	3.66
LaMn₂Ge₂	4.204	10.996	.380	2.97	2.542	-4.9	F,AF	3.06
CaMn₂Ge₂	4.153	10.864	.381	2.94	2.525	-5.5	AF	2.67
ThMn₂Ge₂	4.085	10.924	.380	2.89	2.488	-6.9	F	1.80
TbMn₂Ge₂	4.006	10.875	.374	2.83	2.414	-9.7	F	2.30
DyMn₂Ge₂	3.993	10.861	.390	2.82	2.509	-6.1	F	2.00
YMn₂Ge₂	3.984	10.850	.386	2.82	2.479	-7.2	F	2.95
ErMn₂Ge₂	3.948	10.791	.383	2.79	2.441	-8.7	F	2.30

Tableau 29b : Paramètres structuraux et magnétiques des siliciures et germaniures de manganèse isotopes de ThCr_2Si_2

Bien que les valeurs de Δ_{MnX} soient certainement imprécises du fait des erreurs expérimentales (*détermination des moments et des coordonnées atomiques sur échantillons pulvérulents*), la valeur des moments semble assez bien corrélée à la longueur de la liaison manganèse-métalloïde, une coordination étroite du manganèse par le métalloïde correspondant à une valeur faible du moment.

Dans leurs études des pnictures alcalins isotypes AMnX , Muller et al. [2] font les mêmes observations avec des moments croissants avec la taille de A jusqu'à des valeurs proches de celle de l'ion en configuration d^5 pour les éléments A et X les plus volumineux. Ils attribuent alors cet effet à l'ionicité croissante de la liaison en fonction de la différence d'électronégativité entre A et X.

Dans nos siliciures et germaniures, Δ_{MnX} est sensiblement nul puis négatif en fonction du volume de maille décroissant, suggérant une évolution du caractère de ces liaisons Mn-X vers un comportement type covalent pour les plus petites distances, ou au moins un recouvrement $sp-3d$ plus important auquel correspondent d'ailleurs les valeurs de moments les plus faibles. Ces résultats sont tout à fait en accord avec les calculs de Haydock et You [3] qui montrent, pour Fe_3Al , l'influence prépondérante de l'élément sp sur le moment magnétique du fer. L'analyse des interactions Mn-Mn vont nous permettre de préciser ces observations.

III-2- Interactions magnétiques Mn-Mn

III-2-1- Interactions magnétiques Mn-Mn intraplanaires.

La figure 89 fait également apparaître une nette tendance : les composés caractérisés par des fortes valeurs du moment présentent un ordre antiferromagnétique dans les plans de manganèse. Notons cependant le point aberrant relatif à YMn_2Ge_2 isotype de ThCr_2Si_2 dont le moment publié semble totalement en désaccord avec le moment mesuré dans les composés voisins TbMn_2Ge_2 et DyMn_2Ge_2 (tableau 29b).

Le diagramme de la figure 90 présente les variations du moment du manganèse en fonction des distances interatomiques Mn-Mn. On observe la même tendance que précédemment en accord avec les corrélations entre les distances Mn-Mn et les distances Mn-X rapportées dans les tableaux 29. Il apparaît cependant une ségrégation supplémentaire concernant les couplages Mn-Mn dans le plan (001) en fonction des distances Mn-Mn, un seul chevauchement apparaissant au niveau de LaMnSi_2 . En omettant ce point, la distance critique se situerait autour de $2.87 \text{ \AA}$, bien qu'à priori rien ne permette de penser que cette distance critique soit exactement la même dans chaque famille structurale. Le diagramme

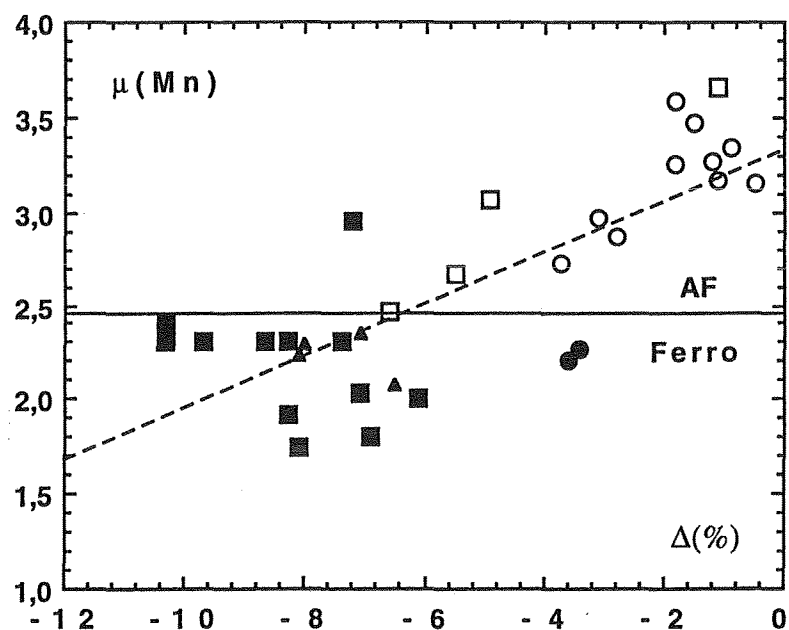


Figure 89 : Variation du moment du manganèse en fonction du taux de contraction de la liaison Mn-X dans les phases RMnX , RMnX_2 , et RMn_2X_2

○ Δ □

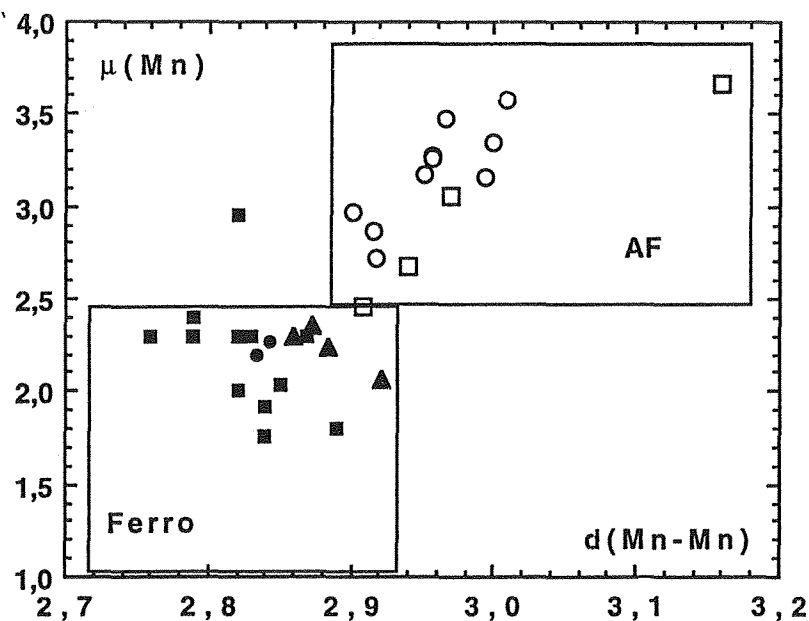


Figure 90 : Variation du moment du manganèse en fonction de la distance interatomique $d_{\text{Mn-Mn}}$

fait donc apparaître une nette séparation entre les phases à plans ferromagnétiques et celles où une composante antiferromagnétique apparaît. Des isotypes de CeFeSi et ThCr_2Si_2 apparaissent dans les deux domaines témoignant ainsi du caractère général du phénomène.

Le bloc BaAl_4 se comporte donc d'une manière identique dans les différentes familles structurales où il apparaît comme c'était le cas dans les composés correspondants de métaux de transition non magnétiquement ordonnés. Le comportement des isotypes de CeFeSi qui paraissaient atypiques n'est donc en fait que la manifestation d'un même phénomène. L'évolution des propriétés magnétiques est liée à des effets structuraux. L'affinité relative entre R et T impose le type structural, le type structural impose les distances Mn-Mn et Mn-X, elles-mêmes corrélées à la taille variable de R. L'étude de solutions solides appropriées devrait maintenant nous permettre une approche plus quantitative des phénomènes. Il s'agit d'un point très important puisqu'il offre la possibilité d'agir sur le signe de l'intégrale d'échange alors que le lot du chimiste du solide est bien souvent de se borner à le constater. De plus, si cet effet se confirme, il pourra constituer un moyen de mesure de la densité d'état au niveau de Fermi et par là même permettre de vérifier les modèles de structure de bande rapportés dans la littérature [4].

III-2-2- Interactions magnétiques Mn-Mn interplanaires.

L'évolution de l'ordre ferromagnétique interplanare vers l'ordre antiferromagnétique dans les isotypes de ThCr_2Si_2 avait été corrélée aux distances Mn-Mn intraplanaires, la distance critique en dessous de laquelle les structures devenaient antiferromagnétiques avait été évaluée à $d_{\text{Mn-Mn}} = 2,85 \text{ \AA}$. Ces études avaient donné lieu à de multiples travaux expérimentaux et à certaines approches théoriques [5].

Ces conclusions n'ont plus de sens puisque nous avons montré que les seuls isotypes de ThCr_2Si_2 à $d_{\text{Mn-Mn}}^{\text{intra}}$ supérieure à $2,85 \text{ \AA}$ présentaient des plans de manganèse largement antiferromagnétiques. L'apparition de structures cantées ou incommensurables est probablement liée à la prise en compte d'interactions magnétiques supplémentaires telles qu'une intégrale d'échange positive avec les atomes troisièmes voisins dans le plan (001) ou deux intégrales d'échange positives avec les atomes des plans adjacents (Figure 91). La structure conique de LaMn_2Ge_2 est constituée de plans (001) mixtes comme dans LaMn_2Si_2 mais le couplage interplanare de la composante antiferromagnétique diffère de celui observé dans LaMn_2Si_2 . Dans LaMn_2Ge_2 il s'établit un ordre incommensurable hélicoïdal caractéristique d'interactions antagonistes à longue distance.

Le couplage interplanare résulte d'interactions oscillantes via les électrons de conduction dépendant de la concentration en électrons de valence et des distances

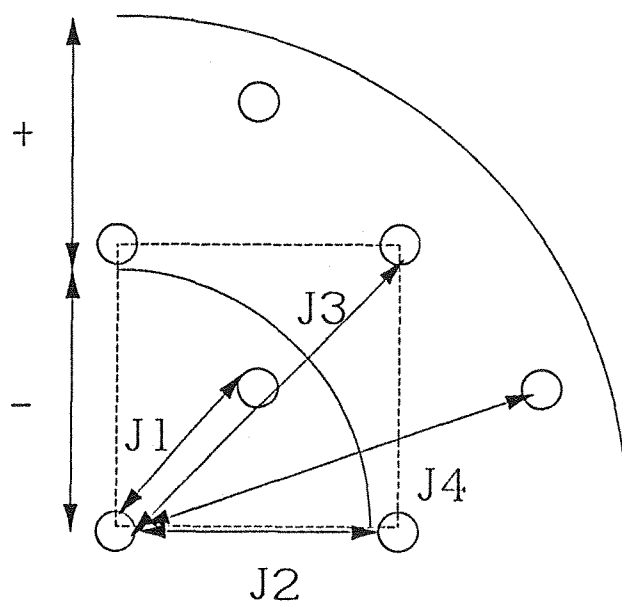
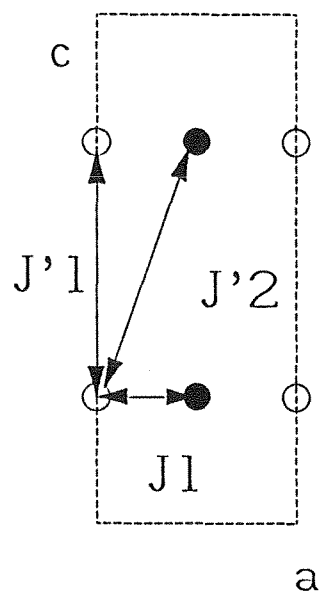


Figure 91 : Possibilités de couplage rencontrées dans les composés RMn_2X_2

interatomiques et il n'est pas surprenant d'observer des couplages différents dans une même série et entre séries différentes. Malheureusement, nos résultats ne nous permettent pas pour l'instant de pousser plus loin nos conclusions.

Enfin, cette étude met en évidence l'influence du métalloïde sur la direction d'anisotropie dans les composés RMnX : planaire avec le silicium et axiale dans le cas des germaniures. Dans les composés RMnSi_2 et RMn_2X_2 l'anisotropie est toujours axiale. Ce résultat traduit la nette influence de l'environnement du Mn sur sa direction d'anisotropie, environnement qui ne se limite sûrement pas au simple tétraèdre MnX_4 .

Sur ces différents points, notre travail de compréhension est donc loin d'être terminé.

IV- COMPORTEMENT MAGNETIQUE DU SOUS-RESEAU DE LANTHANOIDE. INTERACTIONS R-Mn

IV-1- Généralités

Dans les composés intermétalliques les propriétés magnétiques intéressantes qui ont été remarquées résultent des effets combinés de deux types de magnétisme. Le magnétisme du métal de transition est associé aux électrons 3d qui participent à la structure de bande de l'alliage. Ces électrons étant fortement corrélés, les interactions entre les atomes de transition sont fortes et dominantes.

Le magnétisme des terres rares provient du niveau 4f incomplet qui est écranté par les niveaux 6s et 5d. Les électrons f sont localisés sur la terre rare. Dans ces conditions, les interactions d'échange direct sont généralement considérées comme relativement faibles du fait que les électrons 4f sont très localisés et très protégés par les couches externes. Dans un cristal, les électrons 4f sont soumis au champ cristallin des atomes voisins. Ne participant pas à la liaison chimique, les électrons 4f sont assez localisés pour que l'influence du champ cristallin puisse être considérée comme une simple perturbation du système. Comme l'énergie due au champ cristallin est nettement plus faible que celle du couplage spin-orbite, le champ cristallin n'entraîne qu'une décomposition du multiplet fondamental, levant la dégénérescence $2J+1$. Les mécanismes d'interactions se distingueront donc de ceux des éléments de transition pour lesquels les électrons périphériques 3d sont beaucoup plus sensibles au champ cristallin.

Puisque le recouvrement entre deux orbitales 4f est très faible, les interactions magnétiques ne peuvent être expliquées par l'interaction d'échange direct de Heisenberg. L'ordre magnétique peut s'expliquer par un mécanisme d'interaction d'échange indirect via les électrons de conduction, interactions qui sont par conséquent plus faibles que celles concernant le sous-réseau 3d. Ce mécanisme correspond à une interaction d'échange

intra-atomique entre électrons localisés de la couche 4f et ceux itinérants de la couche 5d. Le couplage ferromagnétique entre le spin S_f de la couche 4f et le spin S_d de la couche 5d induit une polarisation des électrons de conduction. Cette polarisation du nuage électronique qui oscille en fonction de la distance provoque une interaction d'échange indirect entre deux ions magnétiques. Ce type d'interaction est fortement dépendant de la distance, du nombre d'électrons de conduction et de la structure de bande.

IV-1-1- Interactions magnétiques lanthanoïde-métal de transition

Dans ce type de composés intermétalliques, les distances entre atomes de métal de transition proches voisins sont du même ordre de grandeur que celle rencontrées dans le métal 3d lui-même. Les interactions d'échange :

$$2 n_{M-M} \vec{S}_M^i \vec{S}_M^j$$

entre les spins des atomes 3d sont dominantes. Elles conduisent à des températures d'ordre élevées et donnent lieu à un arrangement ferromagnétique ou antiferromagnétique des moments des atomes de métal de transition. Les spins des atomes 3d polarisent négativement les électrons de la bande de conduction.

Les atomes de terres rares apportent 3 électrons de conduction de caractère (5d-6s) à la structure de bande. En raison de la différence d'électronégativité entre les constituants, c'est à dire en raison de la différence des niveaux des énergies de Fermi des métaux purs, un transfert des électrons 5d de la terre rare s'effectue vers la bande 3d incomplète du métal de transition qui a une énergie plus faible. La modification de l'écrantage des potentiels nucléaires entraîne un rapprochement des deux bandes d afin de limiter le transfert d'électrons et il en résulte une hybridation des états 3d et 5d de même énergie.

Chaque terre rare possède un moment orbital généralement plus important que le moment de spin. En raison du couplage Russell-Saunders, les moments orbitaux et de spin se couplent parallèlement pour les terres rares lourdes, et antiparallèlement pour les terres rares légères. Une interaction de contact entre les électrons de conduction et les électrons 4f aligne les moments de terres rares parallèlement aux spins de la bande de conduction. Cette bande étant polarisée négativement par rapport aux spins des atomes de transition, il en résulte un couplage antiparallèle des spins des électrons 3d et 4f. L'énergie associée :

$$2 n_{R-M} \vec{J}_R \vec{S}_M$$

	Ce	Pr	Nd	Tb
RMnSi	~175K	130K	185K	250K
RMnGe	130K	160K	200K	-
RMn ₂ Si ₂	-	-	33K	65K
RMn ₂ Ge ₂	-	~40K	~40K	95K
RFeSi	-	-	25K	125K
RCoSi	-	-	7K	140K
RCoGe	-	-	8K	-
RRuSi	-	72K	74K	-
RRuGe	-	62K	65K	-

Tableau 30 : Températures de mise en ordre des composés RTSi, RTGe ($T = \text{Mn, Fe, Co, Ru}$), RMn₂Si₂ et RMn₂Ge₂ ($R = \text{Ce, Pr, Nd, Tb}$)

est d'un ordre de grandeur inférieur à l'énergie :

$$2 n_{M-M} \vec{S}_M^i \vec{S}_M^j$$

On observe alors un couplage antiparallèle des moments des atomes magnétiques 3d et 4f pour les terres rares lourdes ($J = L + S$) et un couplage parallèle pour les terres rares légères ($J = L - S$). Les interactions entre les atomes de terres rares :

$$2 n_{R-R} \vec{J}_R^i \vec{J}_R^j$$

sont d'un ordre de grandeur inférieur et sont souvent négligées. Par exemple, dans le cas simple d'un sous-réseau de métal de transition ferromagnétique (*ici TbMnSi*), ces composés sont ferromagnétiques si R désigne une terre rare légère et ferrimagnétique si R désigne une terre rare lourde.

IV-2- Comportement magnétique des composés RMnX, RMnSi₂ ET RMn₂Si₂

Le seul point commun à tous ces composés est le couplage ferromagnétique entre lanthanoïdes des plans (001). Ce résultat n'est pas surprenant et se retrouve d'ailleurs dans les séries à métaux de transition non magnétiquement ordonnés (Cf. IV-1). La grande diversité de comportement magnétique rencontrée dans ces composés résulte bien évidemment des interactions R-Mn à travers les blocs BaAl₄ et des interactions R-R présentes dans les types CeFeSi et TbFeSi₂ (J_2 , Cf. chapitre III).

Le champ de comparaison est néanmoins restreint puisqu'il n'existe que deux représentants "112" et que des conclusions du chapitre V, il découle que seule la structure magnétique de NdMn₂Si₂ est à prendre en compte pour l'instant. Les composés au néodyme semblent classiques avec un couplage Nd-Mn ferromagnétique et des températures de transition voisines (~ 40 K), ceux du Pr surprennent avec un couplage Pr-Mn antiferromagnétique dans PrMnSi₂ et une absence de mise en ordre dans PrMn₂Si₂. L'interaction J_2 définie au chapitre III est probablement responsable de cette différence.

Pour les composés RMnX, les mises en ordre observées sont assez déroutantes, excepté dans le composé TbMnSi où l'on note le comportement classique d'un couplage antiferromagnétique du spin de la terre rare avec celui du métal de transition. Compte tenu du chapitre précédent, il est raisonnable de penser que cette mise en ordre du terbium s'opère dans un sous-réseau de manganèse ferromagnétique et que le champ moléculaire créé au niveau de cet atome doit être suffisamment appréciable pour polariser les moments du terbium et expliquer la mise en ordre simultanée des deux sous-réseaux dès 250 K.

L'origine de la mise en ordre des autres terres rares (Ce, Pr, Nd) est par contre plus étonnante. Dans ces composés le sous-réseau de manganèse est constitué de plans (001) antiferromagnétiques et, par conséquent, aucun champ moléculaire ne s'exerce au niveau de la terre rare de symétrie locale $4mm$. Malgré cela, les températures de mise en ordre de ces composés sont considérablement plus élevées que celles des isotopes de ThCr_2Si_2 correspondants (Tableau 30). Cet effet se manifeste particulièrement au niveau des composés des terres rares les plus légères comme le cérium et le praséodyme. Le sous-réseau de Pr s'ordonne contrairement à ce que l'on observe dans toutes les autres séries à l'exception des phases PrTSi_2 . Ce point a déjà été discuté au chapitre III. Les composés au cérium sont encore plus étonnants avec des T_N de ~ 180 et 130 K pour CeMnSi et CeMnGe , respectivement. On peut rappeler que le cérium est trivalent dans CeMnSi_2 [6] (sans mise en ordre au dessus de 2 K) tandis qu'une étude récente a montré qu'il est dans un état de valence intermédiaire dans CeMn_2Si_2 [7].

La mise en ordre des sous-réseaux de terres rares et de Mn résultent probablement de trois interactions d'échange : Mn-Mn, R-Mn et R-R. Nous avons vu dans le paragraphe VI-1 que les interactions R-R sont en générale considérées comme négligeables par comparaison aux interactions R-Mn et Mn-Mn. Les systèmes pauvres en terre rare tels que RM_3 , RM_2 , R_2T_{17} et RT_{14}B en sont la preuve. Pour les composés RMnX , il apparaît plutôt difficile de séparer les contributions des interactions R-R et R-Mn au vu des mises en ordre observées pour le sous-réseau de terre rare.

Diverses hypothèses peuvent être faites pour tenter d'expliquer ces phénomènes :

1) Le sous-réseau antiferromagnétique de manganèse, bien que n'exerçant aucun champ moléculaire sur la terre rare, crée des conditions particulières dans le cristal (diffusion des électrons de conduction, isolation des bicouches de terre rare ?) qui favoriseraient la mise en ordre des terres rares. Un modèle classique d'interaction via les électrons de conduction expliquerait alors nos observations.

2) Au contraire de ce modèle d'interactions oscillantes avec la distance, I.A. Campbell [8] a proposé un mécanisme mettant en jeu un échange intra-atomique $4f-5d$ combiné avec un échange direct interatomique $d-d$. De façon purement empirique, cet auteur a montré qu'à courte distance, dans tous les cas, l'hypothèse d'interaction positive $f-d$ et directe $d-d$ était plus justifiée que la formulation par interaction via les électrons de conduction.

3) Des interactions anisotropes s'établissent entre la terre rare et le manganèse conduisant à des couplages préférentiels avec seulement certains atomes de manganèse. Ce modèle a été développé par Cooper et al. [9] sur la base d'un comportement partiellement délocalisé des électrons $4f$ pour les terres rares légères. Il est en effet généralement admis

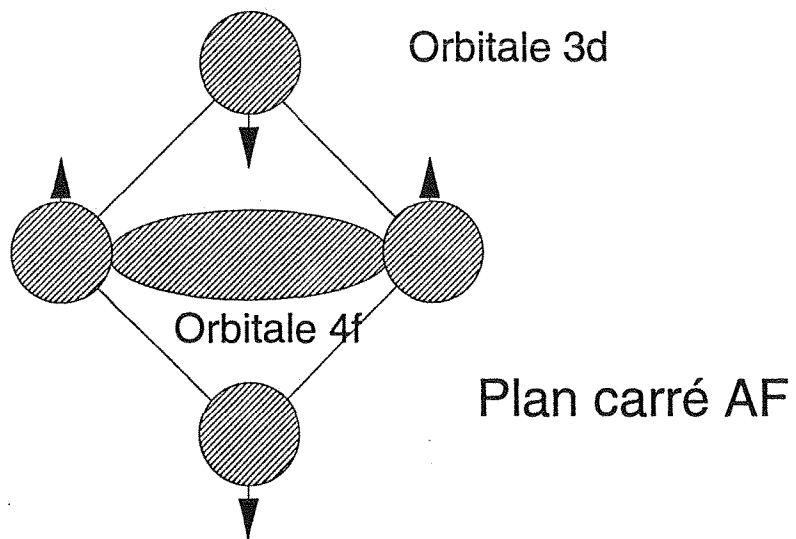
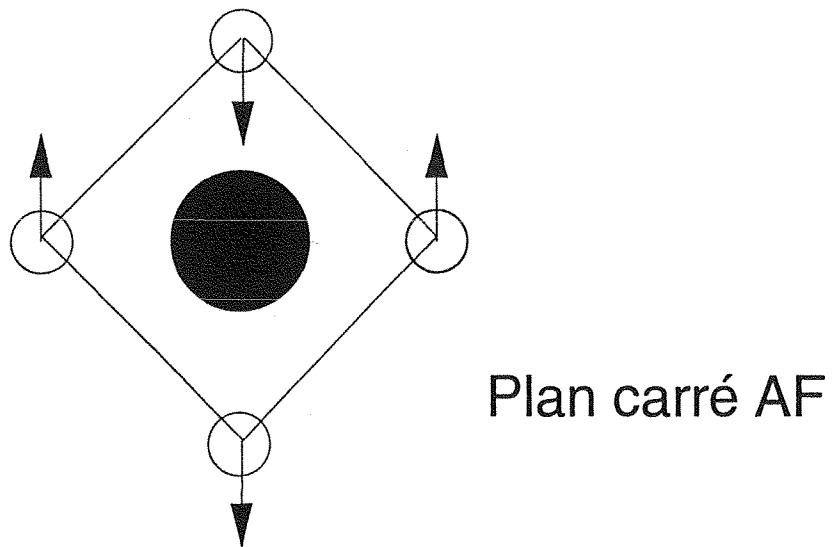


Figure 92 : *Hypothétiques couplages anisotropes entre atomes de manganèse et lanthanoïde*

que les premiers éléments des terres rares ont leur couche 4f relativement étendue et que celle-ci peut donner lieu à un mécanisme de couplage direct sans intervention d'une polarisation des électrons de conduction. Pour les terres rares légères (Ce, Pr et Nd), le degré de délocalisation dépend des détails de l'environnement chimique de R et décroît avec le numéro atomique. Selon Cooper, ce type d'interaction peut donner lieu à un mécanisme appelé "orbitally driven magnetism" particulièrement anisotrope, en relation avec la forme discoïdale des orbitales en question (fig. 92). Si un tel mécanisme intervient dans nos composés, la couche 4f peut préférentiellement interagir avec deux atomes de manganèse couplés parallèlement suivant le schéma présenté sur la figure 92. Enfin, ce phénomène devrait être particulièrement important dans les isotypes de CeFeSi caractérisés par des distances R-Mn plus courtes que dans les isotypes de ThCr₂Si₂ correspondants ($d_{\text{Ce-Mn}} = 3.195\text{\AA}$, proche de la somme des rayons métalliques, dans CeMnSi et $d_{\text{Ce-Mn}} = 3.28\text{\AA}$ dans CeMn₂Si₂).

L'ensemble de ces considérations, pourrait rendre compte de nos observations.

Tout d'abord, le couplage R-R dans les blocs "W" pourrait s'expliquer par le mécanisme de Campbell. Nous avons vu dans le chapitre portant sur la cristallographie de ces phases que l'introduction d'un élément ayant peu d'affinité pour la terre rare provoquait une ségrégation des différents métaux avec augmentation des contacts homonucléaires, contacts éventuellement favorables à de fortes interactions magnétiques. Ces interactions directes se font dans le bloc "W" (J₂, Cf chapitre III) des composés RMnX où les distances R-R sont particulièrement courtes. Ce mécanisme est en accord avec le comportement toujours ferromagnétique de ces blocs, à l'exception de CeMnSi dont la maille magnétique diffère de celle des autres composés (planche 7). Un comportement similaire est d'ailleurs rencontré dans les binaires NdGe et PrGe [10] où les mêmes distances R-R interviennent et qui présentent des T_c remarquablement élevées.

Le couplage entre deux blocs "W" à travers les plans de Mn pourrait résulter d'un mécanisme type "orbitally driven magnetism". En supposant que le moment de la terre rare est le long de la direction [010], le nuage électronique 4f discoïdal serait parallèle au plan (010) et ainsi permettrait un recouvrement plus important avec les orbitales 3d du manganèse se trouvant dans ce plan (le plan (P) défini au chapitre IV) i.e. les atomes de manganèse dont les moments sont parallèles à celui de la terre rare à basse température (couplage ferromagnétique classique, Cf. IV-1). Ces couplages relativement forts sont à relier à la réorientation du sous-réseau de Mn et au phénomène de magnétostriction qui induit une transition cristalline observée vers ~ 80 K dans les composés Pr(Nd)MnX.

Il y a cependant une évolution très nette de ces interactions en fonction de R et de X. Le cérium avec sa couche 4f la plus étendue donne lieu aux couplages R-Mn les plus intenses. Ceux ci décroissent ensuite avec le numéro atomique du lanthanoïde en relation avec la contraction de la couche 4f. La substitution du silicium par le germanium corrélée à l'accroissement de volume correspondant entraîne une augmentation des distances R-Mn et à une atténuation des interactions directes. Le tableau 31 où figurent les angles entre les directions des deux sous-réseaux magnétiques à diverses températures dans les deux séries illustre parfaitement notre propos. Il montre que les angles entre les directions des moments de chaque sous-réseau croissent avec le numéro atomique des lanthanoïdes et avec la taille du métalloïde i.e. en fonction de la force des interaction R-Mn respectives.

Le comportement du cérium est exemplaire puisque son moment est toujours parallèle à la direction de celui du manganèse dans les siliciures et germaniures correspondants. Le praséodyme présente un comportement intermédiaire.

Enfin, l'orthogonalité des deux sous-réseaux magnétiques dans NdMnGe, dans tout le domaine de température ordonné, semble indiquer un découplage des moments du manganèse et du néodyme dans ce composé qui présente pourtant une très haute température de mise en ordre de la terre rare ($T_c = 200K$). Ce phénomène semble indiquer que le néodyme n'interagit pas directement avec le manganèse, le praséodyme présente d'ailleurs le même comportement à haute température. Dans ces conditions, l'échange dans les blocs "W" serait le seul moteur de la mise en ordre.

Une meilleure compréhension de tous ces phénomènes nécessite à présent des investigations supplémentaires par RMN du manganèse et néodyme ainsi que des mesures de chaleur spécifiques, en particulier dans le cas des composés au cérium.

Tableau 31 : Valeurs de quelques angles entre les moments magnétiques du sous-réseau de manganèse et ceux du sous-réseau de lanthanoïde

	Ce	Pr	Nd
RMnSi HT	0°	0°	0°
RMnSi BT	0°	0°	80°
RMnGe HT	~0°	90°	90°
RMnGe BT	~0°	36°	90°

Nous terminerons cette discussion, en observant, que dans les composés $RMnX$, le moment de la terre rare est toujours légèrement réduit avec une anisotropie planaire. Dans le type $CeFeSi$, l'environnement chimique de la terre rare est très asymétrique comme dans les phases apparentées $RMnSi_2$ où des réductions encore plus importantes sont observées. Un tel comportement n'apparaît pas dans la série RMn_2Si_2 où l'ordre local de la terre rare est hautement symétrique (4/mmm). Dans ces deux derniers cas, l'anisotropie est par ailleurs axiale.

Toutes ces observations ont été faites pour les composés à métal de transition non magnétiquement ordonnés et largement discutées au chapitre III. Les mêmes conclusions s'appliquent probablement ici.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1 WELTER (R.), VENTURINI (G.), FRUCHART (D.) AND MALAMAN (B.),
J. of Alloys and Compounds, 191 (1993) 263
- 2 MULLER (R.), KUCKEL (M.), SCHUSTER (H.U.), MULLER (P.) AND BRONGER (W.),
J. of Alloys and Compounds, 176 (1991) 167
- 3 HAYDOCHK (R.) AND YOU (N.V.),
Solid State Commun., 33 (1980) 299
- 4 LIANG (G.), PEREZ (I.), DIMARZIO (D.), CRAFT (M.), JOHNSTON (D.C.), ANBALAGON (N.) AND MIHALISIN (T.),
Phys. Rev. B 37 (1988) 5970
- 5 SZYTULA (A.) AND LECIEJEWICZ (J.),
Magnetic properties of ternary intermetallic compounds of the RT_2X_2 type, in K.A. Gschneidner Jr. and L. Eyring (eds), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol 12, 1989, Chapter 83, Elsevier, p 133
- 6 MALAMAN (B.), VENTURINI (G.), PONTONNIER (L.) AND FRUCHART (D.),
J. Magn. Magn. Mater., 86 (1990) 349
- 7 AMMARGUELLAT (C.), ESCORNE (M.), MAUGER (A.), BEAUREPAIRE (E.), RAVET (M.F.), KRILL (G.), LAPIERRE (F.), HAEN (P.) AND GODART (C.),
Phys. State Sol. B 143 (1987) 159
- 8 CAMPBELL (I.A.),
J. Phys. F : Metal Phys., 2 (1972) L47
- 9 COOPER (B.R.), WILLS (J.M.), KIOUSSIS (N.) AND SHENG (Q.G.),
Journal de Physique, 49, (1988) 463
- 10 SCHOBINGER-PAPAMANTELLOS (P.) AND BUSCHOW (K.H.J.),
J. Less Common Met., 111 (1985) 125

CONCLUSION

En définitive, ce travail apporte quelques informations inédites sur les propriétés structurales et magnétiques des phases équiatomiques RTX isotypes de CeFeSi où R = alcalino-terreux, Y et lanthanoïdes, T = métaux de transition des groupes 8 à 10 et le manganèse et X = Si et Ge . Il a permis également de préciser les structures magnétiques de quelques composés isotypes de ThCr_2Si_2 : CaMn_2Ge_2 et BaMn_2Ge_2 ainsi que LaMn_2Si_2 et LaMn_2Ge_2 .

Cette étude a été motivée par les relations structurales existant entre le type CeFeSi , le type ThCr_2Si_2 et le type TbFeSi_2 , essentiellement étudié au laboratoire. En effet, ces types structuraux peuvent se décrire comme des empilement plus ou moins anisotropes de plans carrés de lanthanoïde, d'élément de transition et de métalloïde. Il apparaît ainsi un bloc commun à ces trois structures, le bloc BaAl_4 [séquence $\text{R-X-T}_2\text{-X-R}$].

En plus des siliciures de manganèse, de cobalt et de fer déjà connus, un nouvel examen d'une dizaine de systèmes ternaires nous ont permis de mettre en évidence cinq nouvelles séries de composés : les siliciures de ruthénium et d'osmium et les germaniures de manganèse, cobalt et ruthénium.

A partir de nos résultats, complétés par des données bibliographiques, nous proposons une classification structurale qui englobe et complète les travaux d'Hovestreydt à ce sujet. Nous montrons, en particulier, que le facteur important à prendre en compte, quant à la stabilité de la structure CeFeSi, est une faible affinité entre les éléments R et T.

Les propriétés magnétiques ont pu être précisées grâce à l'emploi conjugué de mesures de susceptibilité magnétique, de la spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe et surtout de la diffraction des neutrons. Cette dernière technique s'est révélée un outil particulièrement efficace en mettant en évidence des transitions non détectées par mesures magnétiques macroscopiques et en nous permettant de corriger les données bibliographiques concernant LaMn_2Si_2 et LaMn_2Ge_2 . De nombreuses structures magnétiques ont été déterminées et leur analyse conduit aux conclusions suivantes :

- *composés $R\text{Fe}(\text{Co},\text{Ru})\text{Si}$* : nous avons pu mettre en évidence un parallélisme étroit entre les propriétés magnétiques des composés RTX et celles des isotypes de ThCr_2Si_2 et TbFeSi_2 correspondants. Le fer et le cobalt ne portent pas de moment et le bloc R-X-T₂-X-R (BaAl_4) commun aux trois types structuraux se comporte comme une entité qui est le siège de comportements magnétiques similaires, fonction de T. Ce résultat important était l'un de nos objectifs. Il permet d'apprécier la signification physique des conceptions géométriques utilisées dans nos description structurales.

- *composés $\text{RMnSi}(\text{Ge})$* : si une très grande unité de comportement magnétique se dégage de l'étude des composés précédents, il n'en va plus de même pour ces alliages au manganèse. Un des points les plus remarquables est la mise en ordre du sous-réseau de manganèse, en plans (001) antiferromagnétiques lorsque $d_{\text{Mn-Mn}} > \sim 2.85 \text{ \AA}$ dans les séries $\text{RMnSi}(\text{Ge})$ tandis que ces mêmes plans ont toujours été observés (ou signalés) ferromagnétiques dans les séries RMnSi_2 et $\text{RMn}_2\text{Si}(\text{Ge})_2$. Le signe de l'intégrale d'échange Mn-Mn semble donc être dépendant des distances dans les composés de type CeFeSi. L'étude des phases $\text{CaMnSi}(\text{Ge})$ [effet de charge], $\text{La}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{MnSi}$ [effet de taille] d'une part et $\text{Ca}(\text{Ba})\text{Mn}_2\text{Ge}_2$ [effet de charge] et $\text{LaMn}_2\text{Si}(\text{Ge})_2$ [effet de taille] d'autre part nous a permis de préciser ce point. Nous avons ainsi pu mettre en évidence les premiers isotypes de ThCr_2Si_2 à plans de Mn antiferromagnétiques et montrer clairement que l'ordre magnétique dans les plans de Mn dépend de la distance Mn-Mn intraplanaire et de la valence de l'élément R. Ce couplage, qui paraissait atypique dans les isotypes de CeFeSi, n'est donc en fait que la manifestation d'un même phénomène. Notre étude permet également de mieux cerner l'influence du facteur taille sur la valeur des moments magnétiques du manganèse croissant avec la distance Mn-X.

L'originalité des composés au manganèse apparait également dans le comportement magnétique des lanthanoïdes. Ainsi, bien qu'aucun champ moléculaire dû au sous-réseau de manganèse ne s'exerce au niveau de la terre rare, on observe des températures d'ordre remarquablement élevées (130 - 200 K) des sous-réseaux du cérium, du praséodyme et du néodyme. Pour expliquer ces comportements inédits, nous proposons diverses hypothèses tel l'"orbitally driven magnetism" de B.R. Cooper. Le moteur de cette mise en ordre reste pour l'instant encore mystérieux mais l'originalité des phénomènes observés devrait nous permettre de nouer des liens "plus étroits" avec les physiciens.

ANNEXE

**Tableaux de résultats des affinements
effectués pour la détermination des
structures magnétiques présentées dans ce mémoire**

** Les paramètres de maille ont été affinés à l'aide des programmes U-FIT et CELREF (Cf. chapitre I)*

** Les affinements présentés ont été menés à l'aide du programme MXD (Cf. chapitre I)*

NdFeSi : Intensités observées (DIB) et calculées, positions atomiques, moments magnétiques et facteurs résiduels à 275 et 2 K.

	275 K		2 K	
h k l	I _o	I _c	I _o	I _c
0 0 1	7.2(1)	7.1	7.3(1)	6.6
1 0 1	9.0(1)	8.7	30.6(2)	30.0
0 0 2	0.6(1)	0.5	1.8(3)	0.6
1 1 0	4.0(2)	3.1	25.9(4)	27.1
1 1 1	111.3(4)	113.0	120.7(13)	122.9
1 0 2	54.1(3)	53.5	62.0(19)	61.1
0 0 3	20.1(3)	19.2	21.2(10)	18.5
1 1 2	198.4(8)	198.2	195.8	195.9
1 0 3				
2 0 0	242.1(7)	241.1	269.3(14)	267.8
2 0 1	56.5(5)	59.0	61.4(18)	65.4
a(Å)	4.069(2)		4.473(2)	
c(Å)	6.902(3)		6.887(3)	
z _{Si}	.179(2)		.179(3)	
z _{Nd}	.677(1)		.675(1)	
f _{cor}	1.23(1)		1.25(1)	
μ _{Nd}	-		2.58(8) μ _B	
R(%)	1.0		1.6	

TbFeSi : Intensités observées (DIB) et calculées, positions atomiques, moments magnétiques et facteurs résiduels à 147 et 2 K.

	147 K		2 K	
h k l	I _o	I _c	I _o	I _c
0 0 1	7.1(1)	7.1	7.8(1)	7.6
1 0 1				
0 0 2	6.4(2)	5.8	233.1(8)	234.1
1 1 0	2.0(4)	1.9	207.8(18)	209.7
1 1 1	130.5(6)	123.6		
1 0 2	45.4(6)	45.4	336.7(13)	335.2
0 0 3	16.9(5)	26.7	16.2(12)	24.5
1 1 2	218.0(10)	217.3	275.0(14)	273.0
1 0 3				
2 0 0	206.6(14)	210.8	368.3(22)	367.0
2 0 1	47.4(9)	44.4	-	-
a(Å)	3.971(2)		3.943(2)	
c(Å)	6.741(3)		6.833(3)	
z _{Si}	.209(9)		.202(8)	
z _{Tb}	.672(4)		.676(1)	
f _{cor}	1.14(3)		1.15(2)	
μ _{Tb}	-		8.82(7) μ _B	
R(%)	3.9		1.4	

DyFeSi : Intensités observées (DIB) et calculées, positions atomiques, moments magnétiques et facteurs résiduels à 120 et 2 K.

h k l	120 K		2 K	
	I _o	I _c	I _o	I _c
0 0 1	1.5(2)	1.7	1.6(3)	1.0
1 0 1 0 0 2	108.8(14)	107.0	355.9(21)	368.3
1 1 0	60.1(17)	58.3	295.9(27)	280.5
1 1 1 1 0 2	418.1(34)	417.9	313.4(42) 325.0(40)	308.9 320.9
0 0 3	87.6(38)	88.3	92.6(24)	102.6
1 1 2	406.4(39)	407.3	451.9(35)	443.6
1 0 3 2 0 0	385.9(58)	394.0	547.7(45)	554.0
2 0 1	16.1(44)	8.2	-	-
a(Å)	3.950(2)		3.924(2)	
c(Å)	6.842(3)		6.927(3)	
z _{Si}	.200(5)		.212(9)	
z _{Dy}	.676(1)		.670(2)	
f _{cor}	1.06(2)		1.03(2)	
μ _{Dy}	-		9.8(2)μ _B	
R(%)	1.6		2.6	

NdCoSi : Intensités observées (DN5) et calculées, positions atomiques, moments magnétiques et facteurs résiduels à 10 et 1.6 K.

h k l	10 K		1.6 K	
	I _o	I _c	I _o	I _c
0 0 1/2	-	-	20.2(0.2)	20.3
0 0 1	1.8(0.5)	4.7	1.8(0.5)	4.7
0 0 3/2	-	-	2(1)	1.9
1 0 0	-	-	0(1)	0
1 0 1/2	-	-	27(2)	28.1
1 0 1	95(5)	73.2	77(4)	69.8
0 0 2	28(5)	18.5	21(3)	25.4
1 0 3/2	-	-	77(6)	88.6
1 1 0	241(12)	241.7	237(8)	228
1 1 1/2	-	-		
0 0 5/2	-	-	77(8)	90
1 0 2				
1 1 1	465(15)	472.4	425(10)	440
1 1 3/2	-	-	13(5)	5.6
0 0 3	26(8)	25.6	21(4)	27
1 0 5/2	-	-	0(1)	0.7
1 1 2	465(13)	467	522(8)	525
2 0 0				
1 0 3	693(21)	719.5	582(12)	575.1
2 0 1/2	-	-	148(5)	130.6
a(Å)	4.010(5)		4.008(5)	
c(Å)	6.917(8)		6.896(9)	
z _{Nd} =	0.692(3)		0.694(3)	
z _{Si} =	0.157(8)		0.165(8)	
f _{cor} =	1.12(5)		1.085(9)	
μ _{Nd}	-		2.08(3)μ _B	
R(%) =	3.7		3.6	

TbCoSi : Intensités observées (DN5) et calculées, positions atomiques, moments magnétiques et facteurs résiduels à 200 et 2 K.

h k l	200K		2K	
	I _c	I _o	I _c	I _o
0 0 1/2			76	78.7(3)
0 0 1	1	-	0	-
0 0 3/2			0	-
1 0 1/2			63	63(2)
1 0 1	5	4(1)	6	5(1)
0 0 2	5	4(1)	7	-
1 0 3/2			263	269(5)
1 1 0	61	57(3)	50	37(5)
1 1 1/2			152	139(7)
0 0 5/2			58	51(9)
1 1 1				
1 0 2	111	111(4)	88	80(9)
1 1 3/2			0	-
1 0 5/2				
0 0 3	24	25(4)	67	66(5)
1 1 2	106	108(5)	115	106(6)
2 0 0	142	150(7)	118	133(11)
2 0 1/2			110	121(11)
1 1 5/2				
1 0 3	34	39(9)	149	158(9)
a(Å)	3.990(5)		3.982(4)	
c(Å)	6.676(9)		6.673(9)	
f _{cor}	1.08(2)		1.06(2)	
z _{Tb}	.652(1)		.670(2)	
z _{Si}	.25(4)		.228(5)	
μ _{Tb}	0		7.7(3)μ _B	
R(%)	4.6		7.3	

NdCoGe : Intensités observées (DN5) et calculées, positions atomiques, moments magnétiques et facteurs résiduels à 75 et 2 K.

h k l	75 K		2 K	
	I _o	I _c	I _o	I _c
0 0 1/2	-	-	55(2)	54
0 0 1	7.8(2)	11.2	24(1)	24
1 0 1/2	-	-	99(3)	79
0 0 2	112(3)	129	117(4)	125
1 0 1	0(1)	2	0(2)	0
1 0 3/2	-	-	283(4)	297
1 1 1/2	-	-		
1 1 1	1474(10)	1476	1676(7)	1683
1 1 1				
1 0 2	1036(10)	1033	1060(10)	1057
1 0 5/2	-	-		
0 0 3				
1 1 2	1995(12)	1972	1906(15)	1896
2 0 1/2	-	-		
2 0 0	2713(12)	2717	2902(20)	2857
1 0 3				
2 0 1	101(5)	105	354(10)	359
a(Å)	4.140(2)		4.133(3)	
c(Å)	6.785(5)		6.782(9)	
f _{cor}	1.24(1)		1.22(1)	
z _{Nd}	.690(4)		.702(1)	
z _{Ge}	.190(4)		.176(5)	
μ _{Nd}	0		2.62(4)μ _B	
R(%)	0.8		1.3	

PrRuSi : Intensités observées (DN5) et calculées, positions atomiques, moments magnétiques et facteurs résiduels à 100 et 2 K.

h k l	100 K		2 K	
	I _c	I _o	I _c	I _o
0 0 1/2	0	-	0	-
0 0 1	18.7	19.6(3)	19.4	20.1(3)
0 0 3/2	0	-	0	-
1 0 1/2	0	-	125.2	125(1)
1 0 1	0.7	-	1.0	-
0 0 2	1.1	-	1.2	-
1 0 3/2	0	-	1.5	-
1 1 0	5.8	8(1)	6.4	16(1)
1 1 1/2	0	-	55.1	58(2)
0 0 5/2				
1 1 1	158.2	154(2)	165.3	164(2)
1 0 2	98.1	93(2)	101.3	99(2)
1 1 3/2	0	-	90.6	85(2)
1 0 5/2				
0 0 3	19.4	32(3)	37.0	53(2)
1 1 2	356.2	350(4)	370.3	362(4)
2 0 0	486.9	510(6)	542.5	554(5)
2 0 1/2	0	-	51.7	54(3)
1 1 5/2				
1 0 3				
2 0 1	176.4	162(4)	208.4	198(5)
0 0 7/2	0	-	0	-
2 0 3/2	0	-	110.2	108(4)
a(Å)	4.204(3)		4.203(2)	
c(Å)	6.880(5)		6.890(5)	
f _{cor}	1.25(1)		1.28(1)	
z _{Si}	0.086(1)		0.084(1)	
z _{Pr}	0.340(1)		0.341(1)	
μ _{Pr}	0		2.67(4) μ _B	
R(%)	4.9		3.7	

NdRuSi : Intensités observées (DN5) et calculées, positions atomiques, moments magnétiques et facteurs résiduels à 90 et 2 K.

h k l	90 K		2 K	
	I _o	I _c	I _o	I _c
0 0 1/2	-	-	0	0
0 0 1	63	66	61	63
0 0 3/2	-	-	0	0
1 0 1/2	-	-	413	421
1 0 1	121	118	117	110
0 0 2	0	0	0	0
1 0 3/2	-	-	0	2
1 1 0	160	147	153	138
1 1 1/2	-	-	188	161
1 1 1	828	835	828	812
1 0 2	852	847	852	852
1 0 5/2	-	-		
0 0 3				
1 1 2	2388	2368	2325	2337
2 0 1/2	-	-		
2 0 0	2098	2194	2173	2228
1 1 5/2	-	-		
1 0 3				
2 0 1	325	369	317	381
a(Å)	4.197(4)		4.193(3)	
c(Å)	6.807(9)		6.794(7)	
f _{cor}	1.09(1)		1.09(1)	
z _{Nd}	.679(2)		.676(2)	
z _{Si}	.175(4)		.173(3)	
μ _{Nd}	0		2.81(5)μ _B	
R(%)	3.2		2.7	

PrRuGe : Intensités observées (DN5) et calculées, positions atomiques, moments magnétiques et facteurs résiduels à 100 et 2 K.

h k l	100 K		2 K	
	I _c	I _o	I _c	I _o
0 0 1/2	-	-	0	-
0 0 1	23.7	21.4(4)	25.0	23.8(4)
0 0 3/2	-	-	0	-
1 0 1/2	-	-	84.7	85(1)
1 0 1	30.0	29.7(9)	29.6	30.3(9)
0 0 2	0.6	-	0.7	-
1 0 3/2	-	-	0.7	-
1 1 0	58.4	55(1)	60.2	56(2)
1 1 1/2	-	-	35.5	37(1)
0 0 5/2	-	-	-	-
1 1 1	98.3	90(2)	96.2	90(2)
1 0 2	170.6	181(3)	173.4	179(2)
1 1 3/2	-	-	63.4	59(2)
1 0 5/2	-	-	-	-
0 0 3	4.9	-	17.8	21(3)
1 1 2	512.3	528(5)	528.2	536(5)
2 0 0	679.9	686(6)	701.1	709(6)
2 0 1/2	-	-	33.1	36(5)
2 0 1	221.5	198(8)	227.1	207(8)
1 1 5/2	-	-	-	-
1 0 3	2.0	-	5.0	-
0 0 7/2	-	-	0	-
2 0 3/2	-	-	75.5	69(9)
2 1 1/2	-	-	155.8	148(9)
a(Å)	4.282(1)		4.279(3)	
c(Å)	6.870(5)		6.870(9)	
f _{cor}	1.24(1)		1.240(8)	
z _{Ge}	.0927(9)		.0920(6)	
z _{Pr}	.338(2)		.3401(9)	
μ _{Nd}	0		2.39(3) μ _B	
R(%)	3.6		3.3	

LaMnSi : Intensités observées (DIB) et calculées, positions atomiques, moments magnétiques et facteurs résiduels à 280 et 1.4 K.

h k l	280 K		2 K	
	I_o	I_c	I_o	I_c
0 0 1	290(1)	288	290(1)	291
1 0 0	240(1)	248	781(3)	777
0 0 2	786(3)	772	833(4)	823
1 0 1	695(4)	683	1500(11)	1530
1 1 0	4346(12)	4318	4530(15)	4510
1 0 2	2683(9)	2720	3072(8)	3168
1 1 2	320(6)	412	413(8)	524
2 0 0	1231(11)	1245	1304(16)	1300
2 0 1	1384(15)	1493	1336(14)	1327
a(Å)	4.181(3)		4.185(1)	
b(Å)	7.388(5)		7.417(3)	
z_{Si}	0.207(3)		0.208(2)	
z_{La}	0.664(2)		0.668(1)	
f_{cor}	1.07(1)		1.07(1)	
μ_{Mn}	1.92(9) μ_B		3.27(4) μ_B	
θ_{Mn}	45(1)°		45(1)°	
R(%)	2.5		3.5	

PrMnSi : Intensités observées (DIB) et calculées, positions atomiques, moments magnétiques et facteurs résiduels à 275, 180, 92 et 2 K.

	275 K		180 K		92 K		2 K	
h k l	I _o	I _c	I _o	I _c	I _o	I _c	I _o	I _c
0 0 1/2	-	-			121(1)	121	325(1)	323
0 0 1	223(1)	227	221(1)	221	225(1)	227	223(1)	220
1 0 1/2	-	-	556(2)	560	606(3)	614	3008(5)	2993
0 0 2	886(3)	858	878(3)	870	861(4)	844	874(3)	871
1 0 1	-	-	-	-	26(3)	29	-	-
1 0 3/2	-	-	581(3)	541	2331(9)	2309	1614(6)	1681
1 1 0	4668(5)	4646	4744(7)	4725	4689(7)	4533	4832(9)	4895
1 1 1/2	-	-	-	-	403(9)	386	876(7)	943
1 0 2	1713(4)	1724	1817(4)	1817	1575(6)	1567	2297(8)	2264
1 1 1	337(5)	391	385(7)	370	295(9)	339	340(6)	312
1 0 5/2	-	-	527(7)	400	764(8)	789	1562(8)	1592
1 0 3	-	-	-	-	-	-	-	-
2 0 0	678(8)	718	650(9)	702				
1 1 5/2	-	-	-	-	1037(9)	970		
2 0 1/2	-	-	-	-	292(7)	308	2641(9)	2646
2 0 1	1326(9)	1358	1351(9)	1321	1479(8)	1345	1368(7)	1350
a(Å)	4.124(1)		4.124(1)		4.124(1)		4.141(3)	
b(Å)	4.124(1)		4.124(1)		4.124(1)		4.107(3)	
c(Å)	7.307(5)		7.307(5)		7.307(5)		7.298(7)	
z _{Si}	0.205(3)		0.202(2)		0.209(3)		0.200(1)	
z _{Pr}	0.664(2)		0.666(1)		0.665(2)		0.666(1)	
f _{cor}	1.11(1)		1.11(1)		1.10(1)		1.106(3)	
μ _{Mn}	-		1.83(4) μ _B		2.69(3) μ _B		2.86(2) μ _B	
μ _{Pr}	-		-		1.64(1) μ _B		2.42(1) μ _B	
R (%)	3.5		2.7		3.5		3.5	

NdMnSi : Intensités observées (D1B) et calculées, positions atomiques, moments magnétiques et facteurs résiduels à 275, 194, 93 et 2 K.

	275 K		194 K		93 K		2 K	
h k l	I _o	I _c	I _o	I _c	I _o	I _c	I _o	I _c
0 0 1/2	-	-			32.6(1)	35	60(1)	59
0 0 1	70(1)	70.5	70(1)	69	70(1)	70	70(1)	71
1 0 1/2	-	-	93(1)	94	77(1)	85	334(2)	334
0 0 2	202(2)	202	198(2)		205(3)	191	185(3)	183
1 0 1	72(1)	67	68(1)	61	60(2)	58	61(2)	58
1 0 3/2	-	-	94(2)	90	472(5)	464	387(5)	387
1 1 0	1156(5)	1158	1104(4)	1104	1114(9)	1115	1130(9)	1126
1 1 1/2	-	-	-	-	104(3)	96	139(5)	149
1 0 2								
1 1 1	610(4)	607	565(3)	570	604(6)	622	598(5)	608
1 0 5/2	-	-	54(5)	60	147(5)	145	250(6)	254
1 1 2	118(5)	107	90(4)	101	90(6)	104	76(7)	79
1 0 3	102(6)	112	123(9)	115	104(7)	120	156(8)	132
2 0 0	314(8)	311	304(5)	296				
1 1 5/2	-	-	-	-	370(8)	403		
2 0 1/2	-	-	-	-	82(7)	80	618(8)	605
2 0 1	365(9)	379	364(8)	370	391(9)	388	350(9)	355
a(Å)	4.103(2)		4.102(1)		4.102(3)		4.113(2)	
b(Å)	4.103(2)		4.102(1)		4.102(3)		4.081(2)	
c(Å)	7.284(5)		7.288(5)		7.288(7)		7.285(5)	
z _{Si}	0.206(2)		0.208(1)		0.214(3)		0.204(2)	
z _{Nd}	0.666(2)		0.665(1)		0.665(5)		0.662(1)	
f _{cor}	1.086(7)		1.084(5)		1.090(6)		1.073(3)	
μ _{Mn}	-		1.90(4) μ _B		2.75(4) μ _B		2.97(5) μ _B	
μ _{Nd}	-		-		2.07(3) μ _B		2.59(1) μ _B	
α _{Nd}	-		-		0 °		110(3) °	
R (%)	2.1		2.0		2.8		2.7	

TbMnSi : Intensités observées (DN5) et calculées, positions atomiques, moments magnétiques et facteurs résiduels à 300, 200 et 2 K.

h k l	300 K		200 K		2 K	
	I _o	I _c	I _o	I _c	I _o	I _c
0 0 1	60(1)	60	59(1)	59	64(1)	60
0 0 2	168(3)	172	154(2)	174	175(3)	174
1 0 1	53(3)	29	595(5)	590	1366(6)	1359
1 1 0	609(5)	615	1236(9)	1250	2086(9)	2156
1 0 2	356(5)	354	642(7)	642	1092(9)	1035
1 1 1	0	4	42(5)	66	63(5)	43
0 0 3	0	2	0	2	0	2
1 1 2	95(8)	72	116(8)	116	186(7)	169
1 0 3	67(8)	59	75(10)	55	101(9)	56
2 0 0	175(10)	157	370(12)	366	651(15)	641
2 0 1	232(10)	220	510(15)	478	905(25)	857
a(Å)	4.007(1)		3.987(1)		3.975(1)	
c(Å)	7.132(4)		7.152(3)		7.148(3)	
f _{cor}	.99(1)		.99		.99	
z _{Tb}	.666(2)		.666		.666	
z _{Si}	.216(3)		.216		.216	
μ _{Mn}	0		1.36(9) μ _B		2.20(12) μ _B	
μ _{Tb}	0		5.49(4) μ _B		8.45(6) μ _B	
R(%)	5.2		3.1		3.7	

LaMnGe : Intensités observées (DN5) et calculées, positions atomiques, moments magnétiques et facteurs résiduels à 280 et 2 K.

h k l	280 K		2 K	
	I _c	I _o	I _c	I _o
0 0 1/2	0	-	0	-
0 0 1	7.5	7.4(1)	7.3	7.4(3)
0 0 3/2	0	-	0	-
1 0 1/2	43.7	43.6(4)	96.3	98(1)
0 0 2				
1 0 1	44.6	45.1(4)	44.6	45.6(9)
1 0 3/2	18.1	18.5(6)	40.1	40(2)
1 1 0				
0 0 5/2	313.7	314(1)	313.0	314(3)
1 1 1/2	0	-	0	-
1 0 2				
1 1 1	144.5	144(1)	151.6	149(3)
1 1 3/2	0	-	0	-
0 0 3				
1 0 5/2	6.2	6(2)	14.5	9(3)
1 1 2	55.8	51(2)	54.9	52(5)
1 0 3				
0 0 7/2				
2 0 0				
1 1 5/2				
2 0 1/2	184.8	179(4)	180.9	181(5)
2 0 1	56.4	62(3)	49.0	53(4)
a(Å)	4.254(1)		4.222(3)	
c(Å)	7.425(4)		7.418(5)	
f _{cor}	1.142(5)		1.138(8)	
z _{Ge}	.2068(5)		.2052(6)	
z _{La}	.6612(5)		.6612(8)	
μ _{Mn}	2.41(2) μ _B		3.58(3) μ _B	
θ _{Mn}	0		0	
R(%)	3.4		3.2	

CeMnGe : Intensités observées (DN5) et calculées, positions atomiques, moments magnétiques et facteurs résiduels à 280 et 2 K.

h k l	280 K		2 K	
	I _c	I _o	I _c	I _o
0 0 1/2	0	-	2.63	2.62(1)
0 0 1	2.85	2.65(7)	2.74	2.62(4)
0 0 3/2	0	-	0.04	-
1 0 1/2	13.9	13.9(1)	19.6	19.6(2)
0 0 2			20.7	20.6(3)
1 0 1	30.9	31.8(3)	10.3	12.0(3)
1 0 3/2	9.8	10.0(3)	40.6	40.6(3)
1 1 0				
0 0 5/2	97.1	97.7(5)	98.1	97.8(3)
1 1 1/2	0	-	12.8	13.8(4)
1 0 2				
1 1 1	37.7	37.0(4)	38.3	37.1(3)
1 1 3/2	0	-	0.2	-
0 0 3	1.6	1.1(3)	2.2	1.6(2)
1 0 5/2	6.1	5.7(4)	14.3	14.6(4)
1 1 2	20.8	17.6(5)	17.0	18.1(4)
1 0 3				
0 0 7/2				
2 0 0				
1 1 5/2				
2 0 1/2	57.9	57.0(9)	78.2	77(1)
2 0 1	14.4	12.9(9)	14.2	16(1)
a(Å)	4.235(3)		4.219(2)	
c(Å)	7.386(6)		7.391(6)	
f _{cor}	1.069(6)		1.076(4)	
z _{Ge}	.6604(10)		.6538(8)	
z _{Ce}	.2180(4)		.2136(4)	
μ _{Mn}	2.30(5) μ _B		3.15(4) μ _B	
θ _{Mn}	40(5)°		35(1)°	
μ _{Ce}	0		2.24(6) μ _B	
α _{Ce}	-		31(3)°	
R(%)	3.2		2.7	

PrMnGe : Intensités observées (DN5) et calculées, positions atomiques, moments magnétiques et facteurs résiduels à 280, 80 et 2 K.

	280K		80K		2K	
h k l	Ic	Io	Ic	Io	Ic	Io
0 0 1/2	0	-	2.7	2.7(1)	9.9	9.9(2)
0 0 1	6.0	5.5(2)	6.7	6.1(3)	5.9	5.3(4)
0 0 3/2	0	-	0		0.1	-
1 0 1/2	41.2	41.6(7)	71.8	72(1)	81.4	80.4(5)
0 0 2						
1 0 1	72.9	80(1)	81.2	87(2)	71.7	73.5(6)
1 0 3/2	20.7	19(1)	44.0	43(2)	50.4	52.2(7)
1 1 0						
0 0 5/2	175.3	178(2)	189.7	193(3)	184.5	190(1)
1 1 1/2	0	-	5.7	4(2)	19.8	19(1)
1 0 2						
1 1 1	77.3	74(2)	104.4	103(2)	77.7	73(1)
1 1 3/2	0	-	0	-	0.2	-
0 0 3	4.9	7(1)	11.6	11(2)		
1 0 5/2	8.1	3(2)	16.0	13(2)	52.7	55(1)
1 1 2	39.6	34(2)	43.0	34(2)	39.1	35(1)
1 0 3						
0 0 7/2						
2 0 0						
1 1 5/2						
2 0 1/2	112.6	116(4)	128.8	139(7)	167.8	166(4)
2 0 1	25.7	28(2)	25.7	32(5)	25.7	21(2)
a(Å)	4.182(3)		4.176(2)		4.174(4)	
c(Å)	7.308(7)		7.335(7)		7.330(8)	
f _{cor}	1.02(2)		1.04(1)		1.03(1)	
z _{Ge}	.217(2)		.212(2)		.217(2)	
z _{Pr}	.652(4)		.663(3)		.659(3)	
μ _{Mn}	2.48(7) μ _B		3.20(6) μ _B		3.26(6) μ _B	
θ _{Mn}	0		0		54(8)°	
μ _{Pr}	0		2.27(11) μ _B		2.45(3) μ _B	
α _{Pr}	-		54(2)°		90°	
R(%)	4.8		5.8		3.4	

NdMnGe : Intensités observées (DN5) et calculées, positions atomiques, moments magnétiques et facteurs résiduels à 280, 130 et 2 K.

h k l	280K		130K		2K	
	I _c	I _o	I _c	I _o	I _c	I _o
0 0 1/2	0	-	0	-	.27	.26(2))
0 0 1	12.7	12.7(2)	14.7	13.9(3)	18.1	16.5(2)
0 0 3/2	0	-	0	-	0.0	-
1 0 1/2	40.6	41.9(7)	60.9	60.1(5)	66.5	68.8(5)
0 0 2						
1 0 1	68.5	69.0(7)	80.2	83(3)	103.2	105(1)
1 0 3/2	20.8	17.6(9)	31.3	34(1)	34.9	33.8(8)
1 1 0						
0 0 5/2	247.5	246(3)	253.0	249(3)	266.7	274(1)
1 1 1/2	0	-	0	-	0.0	-
1 0 2						
1 1 1	125.0	125(2)	147.0	149(3)	199.5	202(2)
1 1 3/2	0	-	0	-	0.0	-
0 0 3					17.4	19(1)
1 0 5/2	8.2	5(1)	18.1	13(2)	13.8	13(1)
1 1 2	63.2	61(3)	64.8	67(2)	66.6	70(1)
1 0 3						
0 0 7/2						
2 0 0						
1 1 5/2						
2 0 1/2	178.1	186(6)	184.3	191(4)	192.2	204(1)
2 0 1	52.2	49(4)	55.4	58(3)	59.7	59(1)
a(Å)	4.173(7)		4.163(4)		4.153(3)	
c(Å)	7.349(9)		7.355(8)		7.358(6)	
f _{cor}	1.01(1)		1.01		1.01	
z _{Ge}	.2210(6)		.2203(8)		.2162(9)	
z _{Nd}	.6588(6)		.6584(6)		.6580(7)	
μ _{Mn}	2.48(4) μ _B		3.04(5) μ _B		3.17(6) μ _B	
θ _{Mn}	0		0		0	
μ _{Nd}	0		1.73(13) μ _B		3.06(10) μ _B	
α _{Nd}	-		0		7(2)°	
R(%)	3.0		2.9		3.4	

CaMnSi : Intensités observées (DN5) et calculées, positions atomiques, moments magnétiques et facteurs résiduels à 300 et 2 K.

	300K		2K	
h k l	I _c	I _o	I _c	I _o
0 0 1	13.4	13.7(4)	15.1	15.1(4)
1 0 0	21.7	21.8(5)	54.2	54(2)
1 0 1	29.7	30(1)	87.6	88(3)
0 0 2	48.3	48(1)	60.5	59(3)
1 1 0	157.2	157(3)	149.0	148(4)
1 0 2	85.3	84(4)		
1 1 1	11.1	15(3)	123.1	128(7)
0 0 3	1.6	-	0.9	-
1 1 2	10.1	13(3)	16.4	23(5)
2 0 0	25.5	29(4)	24.1	27(4)
2 0 1	50.2	53(5)	48.9	54(6)
1 0 3	24.0	19(4)	46.9	43(7)
a(Å)	4.194(3)		4.172(3)	
c(Å)	7.149(6)		7.121(8)	
f _{cor}	0.995(4)		0.98(1)	
z _{Si}	0.211(1)		0.221(3)	
z _{Ca}	0.666(1)		0.674(2)	
μ _{Mn}	1.96(1) μ _B		3.47(4) μ _B	
θ(†)	90		55(3)	
R(%)	4.3		4.6	

CaMnGe : Intensités observées (DN5) et calculées, positions atomiques, moments magnétiques et facteurs résiduels à 300 et 2 K.

h k l	300K		2K	
	I_c	I_o	I_c	I_o
0 0 1	28.9	28.2(6)	27.8	27.6(4)
1 0 0	86.0	86(2)	156.6	157(2)
1 0 1	205.0	205(3)	309.7	310(3)
0 0 2	289.8	289(3)	287.0	287(3)
1 1 0	778.0	777(5)	801.1	800(5)
1 0 2				
1 1 1	267.8	240(7)	277.8	310(11)
0 0 3	5.7	-	3.6	-
1 1 2	294.1	297(8)	321.3	321(11)
2 0 0	231.0	251(11)	237.9	234(10)
2 0 1	118.8	106(9)	123.3	132(9)
1 0 3	227.7	220(14)	234.2	247(15)
a(Å)	4.242(3)		4.227(2)	
c(Å)	7.23(1)		7.201(6)	
f_{cor}	1.02(1)		1.04(1)	
z_{Ge}	0.231(2)		0.235(1)	
z_{Ca}	0.684(2)		0.690(1)	
μ_{Mn}	2.43(5) μ_B		3.34(3) μ_B	
$\theta(^{\circ})$	64(7)		56(3)	
R(%)	3.8		3.3	

*La₂Y₈MnSi : Intensités observées (DN5) et calculées, positions atomiques, moments
magnétiques et facteurs résiduels à
300 et 4 K.*

	300K		4K	
h k l				
0 0 1	29.1	29.0(4)	29.7	26.0(5)
0 0 2	66.0	73(1)	67.5	75(1)
1 0 1	16.9	20(1)	16.9	21(2)
1 1 0	332.	334(3)	357.4	364(4)
1 0 2	195.5	187(3)	196.9	187(3)
1 1 1	0.4	-	43.7	38(2)
0 0 3	1.2	-	1.2	9(2)
1 1 2	26.2	21(3)	49.5	55(7)
1 0 3	45.4	42(9)	460.	56(9)
2 0 0	89.7	98(8)	104.6	99(7)
2 0 1	129.0	124(11)	154.7	133(13)
a(Å)	4.023(4)		3.999(3)	
c(Å)	7.191(11)		7.211(8)	
f _{cor}	1.037(8)		1.037(7)	
z _{Si}	0.214(3)		0.214(2)	
z _{Nd,Y}	0.659(2)		0.659(5)	
μ _{Mn}	-		2.27(21) μ _B	
R(%)	4.0		6.8	

BaMn₂Ge₂ : Intensités observées (DN5) et calculées, positions atomiques, moments magnétiques et facteurs résiduels à 2 K et 270K.

	2K		270K	
h k l	I _c	I _o	I _c	I _o
0 0 2	19.7	20(1)	19.5	20(1)
1 0 1	143.9	144(2)	146.0	146(2)
1 1 0	200.0	201(4)	210.8	212(4)
1 0 3	157.0	156(3)	159.9	160(4)
0 0 4				
1 1 2	40.4	41(2)	40.5	37(3)
2 0 0	46.2	48(6)	48.7	45(6)
1 1 4				
2 0 2	88.5	78(8)	91.7	87(8)
2 1 1				
1 0 5	311.9	290(3)	321.8	299(12)
a(Å)	4.444(6)		4.473(5)	
c(Å)	10.91(1)		10.98(1)	
z _{Ge}	.3782(7)		.3778(8)	
f _{cor}	1.014(6)		1.026(7)	
μ _{Mn}	3.66(3)		3.60(4)	
R(%)	5.7		5.8	

CaMn₂Ge₂ : Intensités observées (DN5) et calculées, positions atomiques, moments magnétiques et facteurs résiduels à 2 K et 270K.

	2K		270K	
h k l	I _c	I _o	I _c	I _o
0 0 2	131	134(2)	129	131(1)
1 0 1	648	649(4)	597	598(4)
1 1 0	1447	1466(9)	1378	1389(7)
1 0 3				
0 0 4	1071	1051(12)	1189	1117(17)
1 1 2	5	-	12	-
2 0 0	326	285(11)	311	273
1 1 4	47	60(8)	54	56(9)
2 0 2	635	560(14)	553	488(19)
1 0 5	1039	1048(19)	989	907(23)
a(Å)	4.146(2)		4.153(2)	
c(Å)	10.827(5)		10.864(4)	
z _{Ge}	.382(1)		.379(2)	
f _{cor}	1.05(1)		1.02(1)	
μ _{Mn}	2.67(5)		2.60(5)	
R(%)	4.0		6.2	

LaMn₂Ge₂ : Intensités observées (DN5) et calculées, positions atomiques, moments magnétiques et facteurs résiduels à 313 K et 2 K.

	313K		2K	
h k l	I _c	I _o	I _c	I _o
0 0 2	64.2	63.6(6)	65.9	65.2(7)
1 0 1 ⁻	44.7	45.2(8)	61.3	62.9(8)
1 0 1	20.7	24.3(6)	21.1	24.1(8)
1 0 1 ⁺	48.2	47(1)	66.6	64(1)
1 1 0	889.6	883(4)	909.5	906(5)
1 0 3 ⁻	34.7	41(1)	48.1	61(1)
0 0 4				
1 0 3	475.7	497(7)	470.6	496(7)
1 0 3 ⁺	34.3	17(1)		
1 1 2	16.9	27(1)	86.7	85(2)
2 0 0	255.9	269(7)	269.7	288(9)
1 0 5 ⁻			28.0	45(2)
1 1 4	23.5	25(2)	13.3	19(2)
2 0 2	436.8	454(6)	463.3	448(7)
1 0 5	465.1	452(6)	477.1	472(7)
a(Å)	4.204(2)		4.190(3)	
b(Å)	10.996(6)		10.948(9)	
q _z	0.260(2)		0.294(3)	
f _{cor}	1.15(1)		1.15(1)	
z _{Ge}	0.380(1)		0.380(1)	
μ _{Mn} (Ferro)	0.87(19)		1.61(11)	
μ _{Mn} (Heli)	2.22(5)		2.60(4)	
R(%)	2.9		3.3	

LaMn₂Si₂ : Intensités observées (DN5) et calculées, positions atomiques, moments magnétiques et facteurs résiduels à 315, 50 et 2 K.

	315K		50K		2K	
h k l	I _c	I _o	I _c	I _o	I _c	I _o
0 0 2	97.9	97.6(2)	99.6	100.2(4)	95.6	95.3(3)
1 0 1 ⁻	0	0	0	0	6.2	6.5(4)
1 0 1	52.3	52.3(3)	75.8	76.9(6)	61.6	61.9(3)
1 0 1 ⁺	0	0	0	0	6.3	5.8(4)
1 1 0	468	463(2)	511	507(2)	512	491(2)
1 0 3 ⁻						
1 0 3	311	308(2)	340	336(3)	342	316(4)
1 0 3 ⁺						
0 0 4	21.0	24.7(4)	19	31(3)	23	37(3)
1 1 2	2.0	2.3(4)	49	47(1)	49	45(1)
2 0 0	67	75(2)	89	94(3)	89	103(2)
1 1 4	86	108(3)	104	125(3)	102	130(1)
2 0 2	409	460(2)	464	480(4)	447	460(3)
1 0 5 ⁻						
1 0 5	330	323(3)	383	359(5)	353	327(3)
a(Å)	4.120(1)		4.112(1)		4.112(1)	
b(Å)	10.626(2)		10.601(2)		10.600(3)	
q _z	0		0		0.089(2)	
f _{cor}	1.02(1)		1.03(1)		1.02(1)	
Z _{Ge}	0.378(2)		0.381(2)		0.378(4)	
μ _{Mn} (Ferro)	0		1.59(14)		1.61(14)	
μ _{AF} (Collin.)	1.20(5)		1.85(9)		1.64(8)	
μ _{AF} (Heli.)	0		0		0.79(26)	
μ _{Mn} (AF)	1.20(5)		1.85(9)		1.82(14)	
μ _{Mn} (Total)	1.20(5)		2.44(12)		2.43(15)	
R(%)	3.7		4.6		6.5	

Calcul du facteur de structure pour quelques réflexions magnétiques dans le cas de deux hypothèses d'arrangement antiferromagnétique du sous réseau de lanthanoïde de la structure CeFeSi

Dans la maille double de type CeFeSi on considère les quatre atomes R dont les positions sont :

$$\begin{array}{l} 1/4 \quad 1/4 \quad z \\ 3/4 \quad 3/4 \quad 1/2-z \\ 1/4 \quad 1/4 \quad 1/2+z \\ 3/4 \quad 3/4 \quad 1-z \end{array}$$

$$z = \sim 1/3 \text{ dans la maille double } (c_m = 2c_a)$$

Le facteur de structure magnétique s'écrit de manière simplifiée :

$$F(hkl) = \sum_R K\mu_R \exp 2\pi i(hx + ky + lz)$$

F(hkl)	Arrangement magnétique	
	+ + - -	+ - - +
F(00l)	$K\mu_R [4i \sin 2\pi lz]$	$K\mu_R [4 \cos 2\pi lz]$
F(003)	~ 0	$4K\mu_R$
F(10l)	$K\mu_R [4 \cos 2\pi lz]$	$K\mu_R [4i \sin 2\pi lz]$
F(103)	$4K\mu_R$	~ 0
F(11l)	$K\mu_R [4i \sin 2\pi lz]$	$K\mu_R [4 \cos 2\pi lz]$
F(113)	~ 0	$4K\mu_R$



UNIVERSITE DE NANCY I

NOM DE L'ETUDIANT : Monsieur WELTER Richard

NATURE DE LA THESE : DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE NANCY I
en CHIMIE MINERALE

VU, APPROUVE ET PERMIS D'IMPRIMER

NANCY, le 2 FEV. 1994 -u²-h1

LE PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DE NANCY I



RESUME

Ce travail concerne l'étude des propriétés magnétiques de siliciures et germaniures ternaires (RT_2X_2 et RTX isotypes de $ThCr_2Si_2$ et $CeFeSi$ respectivement) qui associent deux métaux de tailles et électronégativités différentes ($R = Ca, Ba, Y, Sc, La$ et la série des lanthanoïdes; $T =$ manganèse et métaux des groupes 8 à 10).

La synthèse de nombreuses phases nouvelles isotypes de $CeFeSi$ a permis de préciser la cristallographie des composés ternaires équiatomiques en montrant en particulier l'influence des tailles relatives de leurs constituants et l'affinité des éléments R et T .

Les propriétés magnétiques des composés suivants ont été étudiées par mesures de susceptibilité et diffraction des neutrons: $RFeSi$ ($R = La-Nd, Sm, Gd, Tb, Dy$), $RCoSi$ ($R = La-Nd, Sm, Gd, Tb$), $RCoGe$ ($R = La-Nd$), $RRuSi$ ($R = La-Nd, Sm, Gd$), $RRuGe$ ($R = La-Nd, Sm$), $RMnSi$ ($R = Ca, La-Nd, Sm, Gd, Tb$), La_2Y_8MnSi , $RMnGe$ ($R = Ca, La-Nd, Sm$), RMn_2Ge_2 ($R = Ca, Ba, La$), $LaMn_2Si_2$. Une étude par spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe a été réalisée sur les composés $RFeSi$. Les relations structurales et magnétiques des deux familles sont discutées. Le bloc " $BaAl_4$ ", commun à ces différentes structures, se comporte comme une entité qui est le siège de phénomènes magnétiques identiques, fonction du métal de transition. Dans le cas des phases au manganèse, ce travail a mis en évidence la dépendance de l'ordre magnétique dans les plans de manganèse avec la distance Mn-Mn dans ces mêmes plans. Les premiers isotypes de $ThCr_2Si_2$ à plans de manganèse antiferromagnétiques ont pu ainsi être mis en évidence.

L'originalité des phases au manganèse apparaît également au niveau des températures d'ordre remarquablement élevées (de 130 à 200 K) pour les sous-réseaux du cérium, du praséodyme et du néodyme. Des interprétations sur la base de modèles physiques simples sont proposées.

MOTS CLES

- Siliciures et germaniures
- Cristallographie
- Relations structurales
- Terres-rares et métaux de transition
- Spectrométrie Mössbauer du fer
- Propriétés magnétiques
- Diffraction des neutrons
- Structures magnétiques