



**HAL**  
open science

# Propriétés et structures magnétiques d'hydrures et de composés magnétocaloriques à base de terres rares.

Sophie Tencé

► **To cite this version:**

Sophie Tencé. Propriétés et structures magnétiques d'hydrures et de composés magnétocaloriques à base de terres rares.. Matériaux. Université Bordeaux 1, 2009. Français. NNT : . tel-00438803v2

**HAL Id: tel-00438803**

**<https://theses.hal.science/tel-00438803v2>**

Submitted on 4 Jan 2012

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

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



N° d'ordre : 3834



**THÈSE DE DOCTORAT  
DE L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1  
Ecole Doctorale des Sciences Chimiques**

**spécialité :  
Physico-Chimie de la Matière Condensée**

présentée par  
**Sophie TENCÉ**

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR**

**Propriétés et structures magnétiques d'hydrures et de composés  
magnétocaloriques à base de terres rares.**

Soutenue publiquement le 30 Septembre 2009

**devant le jury composé de :**

- Président :* Mr C. DELMAS, Directeur de Recherche CNRS, ICMCB, Bordeaux
- Rapporteurs :* Mr J. RODRIGUEZ-CARVAJAL, Responsable du Groupe Diffraction, ILL, Grenoble  
Mr V. HARDY, Directeur de Recherche CNRS, CRISMAT, Caen
- Examineurs :* Mr B. CHEVALIER, Directeur de Recherche CNRS, ICMCB, Bordeaux  
Mr G. ANDRÉ, Ingénieur CEA, LLB, CEA-Saclay  
Mr F. MAUVY, Professeur, ICMCB, Université Bordeaux 1, Bordeaux
- Membre invité :* Mr E. GAUDIN, Maître de conférence, ICMCB, Université Bordeaux 1, Bordeaux

Mis en page avec la classe thloria.

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au Laboratoire Léon Brillouin (LLB, CEA-Saclay) et à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB, CNRS). Je remercie la région Aquitaine et le CEA pour le co-financement de cette thèse. Je tiens également à remercier Monsieur Philippe Mangin puis Madame Christiane Alba-Simionesco, ayant dirigé successivement le LLB, ainsi que Monsieur Claude Delmas, directeur de l'ICMCB, pour m'avoir accueilli au sein de leurs laboratoires.

C'est un honneur que m'ont fait Messieurs Juan Rodriguez-Carvajal, responsable du groupe diffraction de l'ILL à Grenoble, et Vincent Hardy, directeur de recherche au CRISMAT à Caen, d'avoir accepté de rapporter ce travail.

En outre, je remercie Monsieur Fabrice Mauvy, Professeur de l'université Bordeaux 1, d'avoir accepté de faire partie de ce jury de thèse, ainsi que Monsieur Claude Delmas pour avoir présidé ce dernier.

Je souhaite vivement remercier mon directeur de thèse, Monsieur Bernard Chevalier, pour m'avoir proposé ce sujet de thèse très riche et de façon plus générale pour m'avoir communiqué son savoir et sa passion pour la recherche. Je tiens également à exprimer ma reconnaissance à Monsieur Etienne Gaudin pour ses conseils avisés et nos débats animés. De même, je remercie Monsieur Gilles André pour sa disponibilité et pour m'avoir initiée à la diffraction neutronique ainsi qu'à l'utilisation du programme FullProf.

Mes remerciements vont également à toutes les personnes que j'ai côtoyées au LLB au cours de ma thèse, notamment : Françoise Bourée (théorie des groupes), Florence Porchet (mesures sur 3T2), Françoise Damay, Isabelle Mirebeau, Alexandre Bataille, Béatrice Gillon, Arsen Goukassov, Alain Cousson, Jean-Michel Mignot, Sylvain Petit, Rémy Lautié, Gaston Exil, Chantal Marais, Bernard Mailleret... Je souhaite également rendre hommage à Igor Goncharenko.

Je remercie toutes les personnes du groupe 1 de l'ICMCB qui ont rendu ces trois années de thèse agréables grâce à la bonne humeur de chacun. Vous avez contribué à ce que mon travail se déroule dans d'excellentes conditions.

Je tiens à remercier tous ceux qui ont contribué à ce travail à l'ICMCB : Eric Lebraud et Stanislav Pechev (diffraction X), Michel Lahaye (microsonde), François Weill (microscopie électronique), Samir Matar (calculs de structure électronique). Un merci tout particulier à Joël Villot (synthèses) et Rodolphe Decourt (mesures électriques et thermiques) pour leur aide, leurs explications et leur bonne humeur.

De façon plus générale, j'adresse mes remerciements à toutes les personnes avec qui j'ai collaboré en dehors du LLB et de l'ICMCB : Bernard Coqblin (LPS, Orsay), Pierre Bonville (SPEC, CEA-Saclay), Jesus Rodriguez Fernandez (CITIMAC, Santander), Rainer Pöttgen (Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Münster).

Merci à tous les stagiaires, doctorants et post-doctorants qui se sont succédés au cours de ces trois années, en particulier Anca avec qui j'ai eu beaucoup de complicité, et Charlotte et Samuel avec qui j'ai partagé de très bons moments et qui m'ont encouragée jusqu'à la fin.

Enfin, je remercie sincèrement ma famille et surtout Mathias qui a toujours cru en moi et qui m'a toujours soutenue dans mes choix.

# Table des matières

---

Introduction générale	1
-----------------------	---

I Influence de l'hydrogénation sur les propriétés magnétiques des équiatomiques RTX (R = Ce, Nd, T = métal de transition et X = Si ou Ge)	5
---	---

- Introduction -
------------------

<b>Chapitre 1</b>
-------------------

<b>L'hydrure antiferromagnétique complexe CeRuSiH</b>
---

1.1 Propriétés de CeRuSi . . . . .	14
1.2 Synthèse et structure cristallographique de l'hydrure CeRuSiH . . . . .	15
1.2.1 Synthèse de CeRuSi et de CeRuSiH . . . . .	15
1.2.2 Propriétés cristallographiques . . . . .	15
1.3 Propriétés physiques de CeRuSiH : mesures magnétiques, électriques et thermiques . . . . .	20
1.3.1 Mesures d'aimantation . . . . .	20
1.3.2 Chaleur spécifique . . . . .	23
1.3.3 Résistivité électrique . . . . .	25
1.3.4 Pouvoir thermoélectrique . . . . .	26
1.4 Structure magnétique . . . . .	29
1.5 Conclusion . . . . .	39

<b>Chapitre 2</b>
-------------------

<b>Les hydrures antiferromagnétiques RMnXH (R = Ce, Nd et X = Si, Ge)</b>
---

2.1 Synthèse et structure cristallographique des hydrures . . . . .	42
2.2 Propriétés magnétiques de NdMnSiH . . . . .	48
2.2.1 Mesures d'aimantation sur NdMnSiH . . . . .	48
2.2.2 Mesures de chaleur spécifique . . . . .	50

2.3	Structures magnétiques . . . . .	53
2.3.1	Structure magnétique de NdMnSiH . . . . .	53
2.3.2	Structures magnétiques de NdMnGeH, CeMnSiH et CeMnGeH . . . . .	58
2.4	Discussion . . . . .	63
2.5	Perspectives : déshydrogénation de NdMnSiH . . . . .	69
2.6	Conclusion . . . . .	72

### Chapitre 3

#### Les hydrures ferromagnétiques NdCoXH (X = Si et Ge)

3.1	Les antiferromagnétiques NdCoSi et NdCoGe . . . . .	74
3.2	Synthèse et structure cristallographique des hydrures . . . . .	75
3.3	Propriétés magnétiques de NdCoSiH et NdCoGeH . . . . .	78
3.3.1	NdCoSiH . . . . .	78
3.3.2	NdCoGeH . . . . .	81
3.4	Structures magnétiques . . . . .	84
3.4.1	Détermination de la structure magnétique de NdCoSiH et NdCoGeH . . . . .	84
3.4.2	Discussion . . . . .	91
3.5	Conclusion . . . . .	94

## II Propriétés magnétiques des siliciures magnétocaloriques de type $R_6T_{1.67}Si_3$ (T = Co, Ni) et de composés dérivés 97

### - Introduction -

1	Introduction et principe de l'effet magnétocalorique . . . . .	99
2	Approche thermodynamique . . . . .	101
3	Les grandes familles de composés magnétocaloriques . . . . .	106

### Chapitre 4

#### Propriétés structurales des siliciures ternaires $R_6Ni_{1.67}Si_3$ et $R_6Co_{1.67}Si_3$

4.1	Synthèse des siliciures ternaires $R_6Ni_{1.67}Si_3$ et $R_6Co_{1.67}Si_3$ . . . . .	116
4.1.1	$Ce_6Ni_{1.67}Si_3$ , $Ce_5Ni_{1.85}Si_3$ et $Ce_6Co_{1.67}Si_3$ . . . . .	117
4.1.2	$Nd_6Ni_{1.67}Si_3$ et $Nd_6Co_{1.67}Si_3$ . . . . .	118
4.1.3	$Gd_6Co_{1.67}Si_3$ et $Gd_6Ni_{1.67}Si_3$ . . . . .	119
4.1.4	$Tb_6Co_{1.67}Si_3$ . . . . .	120
4.1.5	Synthèse de la solution solide $(Gd_{1-x}Tb_x)_6Co_{1.67}Si_3$ . . . . .	122
4.2	Structure cristallographique des siliciures ternaires $R_6Ni_{1.67}Si_3$ et $R_6Co_{1.67}Si_3$ . . . . .	124
4.2.1	La structure type $Ce_6Ni_{1.67}Si_3$ . . . . .	124

4.2.2	Désordre dans la colonne de Ni . . . . .	125
4.2.3	Structures des siliciures $Gd_6Ni_{1.67}Si_3$ et $R_6Co_{1.67}Si_3$ . . . . .	127
4.3	Structure cristallographique de $Ce_5Ni_{1.85}Si_3$ . . . . .	129
4.4	Mise en évidence de la phase unique $Gd_6Co_{4.85}$ . . . . .	131
4.4.1	Synthèse et analyse chimique . . . . .	131
4.4.2	Structure cristalline . . . . .	133
4.5	Conclusion . . . . .	134

## Chapitre 5

### Propriétés magnétiques et magnétocaloriques des siliciures $Gd_6T_{1.67}Si_3$ et de composés dérivés

5.1	Mesures magnétiques, électriques et thermiques sur $Gd_6Co_{1.67}Si_3$ et $Gd_6Ni_{1.67}Si_3$	138
5.1.1	Mesures d'aimantation et de résistivité électrique . . . . .	138
5.1.2	Mesure de chaleur spécifique . . . . .	141
5.2	Calcul des propriétés magnétocaloriques de $Gd_6Co_{1.67}Si_3$ et de $Gd_6Ni_{1.67}Si_3$ .	143
5.3	Propriétés magnétiques et magnétocaloriques de $Gd_6Co_{4.85}$ . . . . .	146
5.3.1	Mesures d'aimantation et de chaleur spécifique . . . . .	146
5.3.2	Effet magnétocalorique . . . . .	148
5.4	Propriétés magnétiques de la solution solide $(Gd,Tb)_6Co_{1.67}Si_3$ . . . . .	151
5.4.1	Mesures d'aimantation et de chaleur spécifique . . . . .	152
5.4.2	Effet magnétocalorique . . . . .	158
5.5	Conclusion . . . . .	160

## Chapitre 6

### Propriétés et structures magnétiques des siliciures $R_6T_{1.67}Si_3$ et $Ce_5Ni_{1.85}Si_3$ ( $R = Ce, Nd, Tb$ et $T = Co, Ni$ )

6.1	$Nd_6Co_{1.67}Si_3$ et $Nd_6Ni_{1.67}Si_3$ . . . . .	162
6.1.1	Propriétés magnétiques . . . . .	162
6.1.2	Structures magnétiques de $Nd_6Co_{1.67}Si_3$ et $Nd_6Ni_{1.67}Si_3$ . . . . .	166
6.1.3	Effet magnétocalorique de $Nd_6Ni_{1.67}Si_3$ . . . . .	179
6.2	$Tb_6Co_{1.67}Si_3$ . . . . .	180
6.2.1	Rappel sur les propriétés magnétiques de $Tb_6Co_{1.67}Si_3$ . . . . .	180
6.2.2	Structure magnétique de $Tb_6Co_{1.67}Si_3$ . . . . .	182
6.3	Etude des siliciures à base de cérium : $Ce_6(Co,Ni)_{1.67}Si_3$ et $Ce_5Ni_{1.85}Si_3$ . . .	189
6.3.1	$Ce_6Co_{1.67}Si_3$ et $Ce_6Ni_{1.67}Si_3$ . . . . .	189
6.3.2	$Ce_5Ni_{1.85}Si_3$ . . . . .	192
6.4	Conclusion . . . . .	197



<b>Conclusion générale</b>	<b>199</b>
----------------------------	------------

---

<b>Annexe A</b>
-----------------

<b>La diffraction neutronique</b>
-----------------------------------

A.1 Principe de la diffraction de neutrons . . . . .	206
A.2 Les diffractomètres "poudres" . . . . .	210
A.2.1 Le diffractomètre haute résolution 3T2 . . . . .	210
A.2.2 Les diffractomètres 2 axes G4.1 et G6.1 . . . . .	210

<b>Bibliographie</b>	<b>213</b>
----------------------	------------

# Introduction générale

---

L'élaboration et la caractérisation de nouveaux matériaux constituent une part importante du travail de recherche en chimie du solide. Parmi les divers domaines d'activités, l'étude du magnétisme représente un enjeu majeur tant du point de vue fondamental, pour en comprendre l'origine et les mécanismes, qu'applicatif. En effet, la recherche sur le magnétisme a ouvert la voie à de nombreuses applications, anciennes ou émergentes, comme l'élaboration d'aimants permanents, la supraconductivité, l'enregistrement magnétique, le biomagnétisme médical, l'électronique de spin . . .

Avant d'envisager d'éventuelles applications, la phase de recherche fondamentale sur les matériaux est nécessaire. C'est l'objectif du travail présenté dans ce mémoire, qui aborde essentiellement les propriétés magnétiques d'intermétalliques ternaires à base de terres rares. L'idée principale est d'établir au sein de ces composés, des corrélations entre les propriétés structurales, électroniques et magnétiques. Ces dernières peuvent être caractérisées en grande partie par la diffraction neutronique. Cette technique très performante est la plus directe pour déterminer des structures magnétiques en fonction de la température ou de la pression appliquée. Elle permet notamment d'interpréter la nature des transitions magnétiques observées par d'autres méthodes telles que les mesures d'aimantation, de chaleur spécifique ou de résistivité électrique. L'utilisation de la diffraction neutronique est le point commun et la contribution majeure à l'ensemble de ce travail.

Nous nous sommes intéressés à deux aspects distincts :

- l'influence de l'hydrogénation sur les propriétés magnétiques d'équiatomiques RTX (R = Ce, Nd et X= Si, Ge) ;
- les propriétés magnétiques de composés magnétocaloriques  $R_6T_{1.67}Si_3$  (R = Ce, Nd, Gd, Tb et T = Co, Ni) et de quelques composés dérivés.

La première partie a donc pour objectif d'étudier les effets de l'insertion d'hydrogène sur les propriétés physiques d'intermétalliques équiatomiques RTX. Généralement, les propriétés magnétiques des hydrures résultent de la compétition entre deux effets : l'expansion volumique de la maille et l'apparition de nouvelles liaisons chimiques. De plus, nous verrons que ces hydrures cristallisent dans la même structure type ZrCuSiAs que la nouvelle famille d'oxyphosphures et d'oxyarseniures supraconducteurs. Ce type de structure cristalline fait donc actuellement l'objet de nombreux travaux de recherche, auxquels s'ajoutent les nôtres.

L'aspect applicatif est également abordé dans ce mémoire à travers l'étude de composés magnétocaloriques pour la réfrigération magnétique. Cette application émergente est basée sur l'effet magnétocalorique qui consiste en une variation de température du matériau lorsqu'il est soumis à un champ magnétique externe. Cette technique de refroidissement est une alternative à

la réfrigération conventionnelle basée sur les cycles compression-détente de gaz. La réfrigération magnétique s'inscrit donc dans le cadre général des énergies renouvelables de part son rendement, sa fiabilité et son caractère non polluant.

L'intérêt applicatif mais aussi fondamental des siliciures  $R_6T_{1.67}Si_3$  fait que cette famille de composés suscite beaucoup d'intérêts du point de vue de leurs propriétés physiques. En effet, parallèlement à notre étude, des travaux ont été menés par d'autres groupes de recherche en Inde, en Chine ou aux États-Unis, afin de mettre en évidence et de comprendre leurs propriétés magnétiques originales. Il s'agit donc d'un sujet très concurrentiel.

Ce mémoire s'articule autour de six chapitres.

Les trois premiers sont consacrés à la détermination des propriétés et des structures magnétiques des hydrures de formulation  $RTXH$ . Le premier chapitre traite de l'hydrogénation du composé de type fermion-lourd  $CeRuSi$ , siliciure qui présente des caractéristiques magnétiques originales du fait de la présence de cérium, terre rare dite anormale. Puis, l'étude des composés  $RMnXH$  ( $R = Ce, Nd$  et  $X = Si, Ge$ ) est abordée dans le deuxième chapitre. L'originalité de ces hydrures provient du couplage entre les deux sous-réseaux magnétiques du manganèse et de la terre rare. Enfin, le chapitre trois révèle l'influence de l'insertion d'hydrogène dans les intermétalliques  $NdCoSi$  et  $NdCoGe$ . Dans cette étude, nous montrons que l'hydrogénation des équiatomiques  $RTX$  induit des modifications notoires de leurs comportements magnétiques qui résultent à la fois de l'expansion volumique de la maille due à l'insertion d'hydrogène et de l'effet électronique lié à la création de liaison métal-H. La compétition entre ces deux effets sera discutée en fonction de la nature de la terre rare.

Le chapitre quatre, précédé par une introduction à l'effet magnétocalorique, présente les conditions de synthèse et les propriétés structurales des siliciures ternaires  $R_6T_{1.67}Si_3$  ( $R = Ce, Nd, Gd, Tb$  et  $T = Co, Ni$ ) et de quelques composés dérivés. Le cinquième chapitre aborde spécifiquement les propriétés magnétiques et magnétocaloriques de ces composés à base de gadolinium qui sont intéressants pour la réfrigération magnétique mais qui ne peuvent être caractérisés précisément par diffraction neutronique. Enfin, le chapitre six est essentiellement dédié à la détermination des structures magnétiques des siliciures ternaires  $R_6T_{1.67}Si_3$  ( $R = Ce, Nd, Tb$  et  $T = Co, Ni$ ) et de  $Ce_5Ni_{1.85}Si_3$ . Cette deuxième partie de nos travaux mettra en évidence la diversité des comportements magnétiques, souvent complexes, selon la nature de la terre rare mais également parfois du métal de transition  $T$ .

La plupart des résultats exposés dans ce mémoire ont fait l'objet de publications auxquelles le lecteur pourra se référer :

**"Hydrogenation inducing antiferromagnetism in the heavy-fermion ternary silicide CeRuSi"** B. Chevalier, E. Gaudin, S. Tencé, B. Malaman, J. Rodriguez Fernandez, G. André and B. Coqblin, Phys. Rev. B 77 (2008), 014414.

**"Modulated magnetic structures of the antiferromagnetic hydride CeRuSiH"** S. Tencé, G. André, E. Gaudin and B. Chevalier, J. Phys. : Condens. Matter 20 (2008), 255239.

**"Various magnetic behaviors of the hydrides deriving from the tetragonal CeFeSi-type compounds"** B. Chevalier, S. Tencé, E. Gaudin, S. F. Matar, J-L. Bobet, J. Alloys Compd. 480 (2009), 43.

**"Huge influence of hydrogenation on the magnetic properties and structures of the ternary silicide NdMnSi"** S. Tencé, G. André, E. Gaudin, P. Bonville, A. F. Al Alam, S. F. Matar, W. Hermes, R. Pöttgen, and B. Chevalier, J. Appl. Phys. 106 (2009), 033910.

**"Hydrogenation inducing ferromagnetism in the antiferromagnet ternary silicide NdCoSi"** S. Tencé, S. F. Matar, G. André, E. Gaudin, B. Chevalier, Chem. Mater., soumis.

**"From antiferromagnetic to ferromagnetic ordering induced by hydrogenation of the compounds NdCoSi and NdCoGe"** B. Chevalier, S. Tencé, G. André, S. F. Matar, E. Gaudin, J. Physics : Conf. Series, accepté.

**"Pressure effect on the antiferromagnetic order of the hydride CeRuSiH"** J. Rodriguez Fernandez, D. P. Rojas, J. C. Gomez Sal, S. Tencé, B. Chevalier, J. Physics : Conf. Series, accepté.

**"Magnetocaloric effect in the ternary silicide Gd<sub>3</sub>NiSi<sub>2</sub>"** S. Tencé, S. Gorsse, E. Gaudin, B. Chevalier, Intermetallics 17 (2009), 115.

**"Structural and magnetocaloric properties of the new ternary silicides Gd<sub>6</sub>M<sub>5/3</sub>Si<sub>3</sub> with M = Co and Ni"** E. Gaudin, S. Tencé, F. Weill, J. Rodriguez Fernandez and B. Chevalier, Chem. Mater. 20 (2008), 2972.

**"Comparison of the structural and magnetic properties of the two ternary silicides Nd<sub>6</sub>Ni<sub>1.67</sub>Si<sub>3</sub> and Nd<sub>6</sub>Co<sub>1.67</sub>Si<sub>3</sub>"** E. Gaudin, S. Tencé, B. Chevalier, Solid State Sciences 10 (2008), 481.

**"Multi-magnetic phases in the ferromagnetic ternary silicides Nd<sub>6</sub>Co<sub>1.67</sub>Si<sub>3</sub> and Tb<sub>6</sub>Co<sub>1.67</sub>Si<sub>3</sub>"** S. Tencé, E. Gaudin, G. André and B. Chevalier, J. Phys. D : Appl. Phys. 42 (2009), 165003.

**"Magnetic structures of the ternary silicide Nd<sub>6</sub>Ni<sub>1.67</sub>Si<sub>3</sub>"** S. Tencé, E. Gaudin, G. André, F. Bourée and B. Chevalier, J. Physics : Conf. Series, accepté.

**"Around the composition Gd<sub>4</sub>Co<sub>3</sub> : Structural, magnetic and magnetocaloric properties of Gd<sub>4</sub>Co<sub>3.23(2)</sub> or Gd<sub>6</sub>Co<sub>4.85(2)</sub>"** S. Tencé, E. Gaudin and B. Chevalier, Intermetallics, soumis.

## Première partie

Influence de l'hydrogénation sur les propriétés magnétiques des équiatomiques RTX (R = Ce, Nd, T = métal de transition et X = Si ou Ge)



# Introduction

---

Les intermétalliques à base de terres rares offrent une grande diversité de comportements magnétiques. C'est pourquoi ils font l'objet de nombreuses études. En particulier, les intermétalliques à base de cérium sont connus pour la diversité de leurs comportements électroniques et magnétiques : fermion lourd, valence intermédiaire, comportement de type Kondo, ordre magnétique, supraconductivité ...

Le magnétisme des lanthanides résulte du remplissage partiel de la couche électronique 4f, ce qui implique que les atomes de terre rare sont porteurs d'un moment magnétique. Dans les terres rares normales, les orbitales 4f sont localisées près du noyau ; les interactions d'échange entre sites magnétiques se font donc par échange indirect via les électrons de conduction. Ces derniers sont polarisés par les électrons 4f à proximité d'un site de la terre rare, puis la polarisation se propage d'un site à l'autre par les électrons de conduction. Ces interactions, appelées interactions de type RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida), sont alternativement positives ou négatives selon la distance entre les atomes magnétiques. Elles dépendent également de l'écart en énergie entre les niveaux 4f et le niveau de Fermi [1] [2] [3].

Dans les terres rares dites anormales comme le cérium, le niveau 4f est proche du niveau de Fermi, impliquant une forte hybridation entre les électrons 4f et ceux de conduction : c'est l'effet Kondo [4]. L'interaction d'échange entre électrons 4f et de conduction est négative ; dans le modèle de Kondo, l'atome magnétique est écranté par les électrons de conduction, devenant ainsi non magnétique en dessous d'une certaine température appelée température de Kondo.

Dans les intermétalliques à base de cérium, il y a donc une compétition entre les interactions de type RKKY et de type Kondo suivant la force du couplage  $J_{cf}$  entre les électrons 4f et ceux de la bande de conduction. Cette compétition est modélisée à l'aide du diagramme proposé par Doniach, représenté à la figure 1, qui donne la température d'ordre magnétique en fonction de  $|J_{cf}|$  [5]. Lorsque le couplage  $J_{cf}$  est faible, le mécanisme d'interaction de type RKKY, favorisant un ordre magnétique à longue distance, l'emporte. Au contraire, lorsque  $J_{cf}$  est fort, les interactions de type Kondo sont prédominantes, induisant une désaimantation du cérium. Entre ces deux régions, on observe un régime intermédiaire avec l'existence de systèmes ordonnés magnétiquement avec des moments magnétiques réduits par l'effet Kondo.



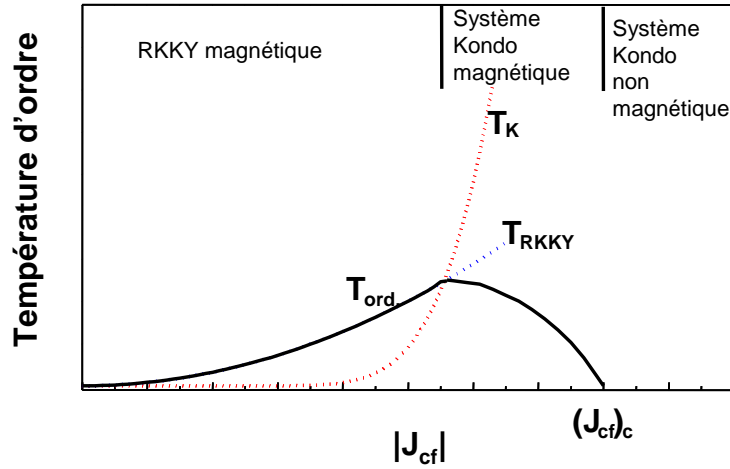


FIGURE 1 – Diagramme de Doniach : variation en fonction de la valeur du paramètre d'échange  $J_{cf}$  des températures  $T_{RKKY}$ ,  $T_K$  caractéristiques respectivement des interactions de type RKKY et Kondo et de la température d'ordre  $T_{ord}$ . résultante du système.

Rappelons que l'application d'une pression extérieure sur un composé à base de cérium a pour effet d'augmenter l'hybridation entre les électrons 4f et les électrons de conduction et donc de renforcer les interactions de type Kondo [6] [7].

Dans les matériaux cristallisés, les orbitales électroniques des atomes magnétiques subissent l'influence des atomes voisins via les interactions électrostatiques entre elles et la distribution de charges de l'environnement local : il s'agit de l'effet du champ électrique cristallin. Il induit une anisotropie dite magnétocristalline qui peut favoriser l'orientation des moments suivant certaines directions du cristal mais également modifier le module du moment par rapport à celui de l'ion magnétique "libre". C'est pourquoi on observe souvent une valeur du moment magnétique différente de celle de l'ion libre. Les orbitales des électrons 4f des terres rares étant beaucoup plus localisées que celles des électrons 3d des éléments de transition, l'effet du champ cristallin est plus marqué pour les ions 3d. Pour ces derniers, le couplage spin-orbite est alors généralement une perturbation devant le champ cristallin et inversement pour les éléments de terres rares pour lesquels le champ cristallin lève la dégénérescence de chaque multiplet  $J$ .

L'utilisation de terres rares de natures différentes permet d'obtenir des comportements magnétiques variés. Par ailleurs, ces dernières années, beaucoup de travaux dédiés à l'hydrogénation d'intermétalliques ont été entrepris afin de moduler leurs propriétés magnétiques. En effet, l'insertion d'hydrogène est une voie intéressante pour modifier les interactions magnétiques, celles-ci étant très sensibles à la variation des distances interatomiques. En général, l'absorption d'hy-

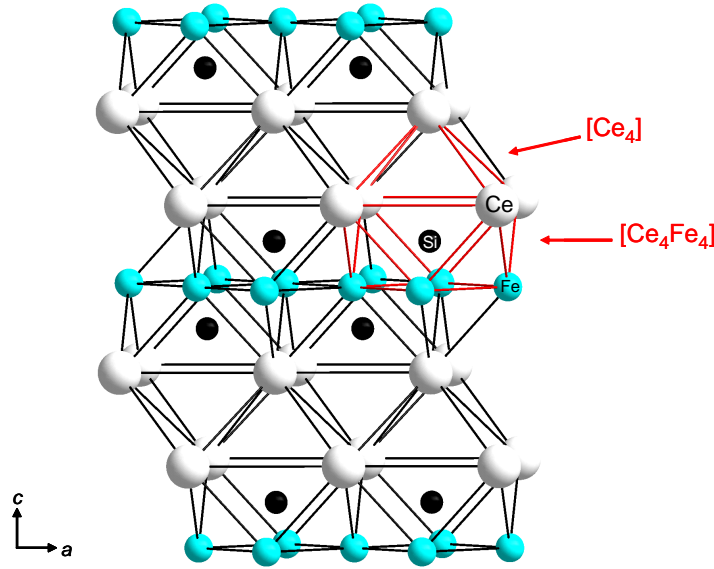
drogène induit une augmentation du volume de la maille cristalline, ce qui peut être considéré comme l'application d'une pression négative. D'autre part, la présence d'électrons 1s de l'hydrogène provoque une modification de la structure électronique avec la création d'une bande supplémentaire et la variation de la densité d'état au niveau de Fermi. Pour illustrer l'influence de l'hydrogénation sur les propriétés magnétiques des intermétalliques, on peut citer quelques exemples où l'insertion d'hydrogène permet d'augmenter la température d'ordre magnétique :

- dans  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ , la température de Curie  $T_C$  évolue de 330 à 448 K après hydrogénation du fait de l'augmentation en moyenne des distances Fe-Fe [8][9] ;
- augmentation de la température d'ordre entre les phases de Laves  $\text{RMn}_2$  ( $\text{R} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ ) et les hydrures  $\text{RMn}_2\text{H}_x$  ( $x \geq 2$ ) liée à l'augmentation des distances Mn-Mn [10] ;
- augmentation de  $T_C$  de 82 à 102,5 K lors de l'hydrogénation de  $\text{UCoSn}$  pour obtenir  $\text{UCoSnH}_{1.4}$  [11].

Depuis une dizaine d'années, l'hydrogénation des équiatomiques  $\text{CeTX}$  ( $\text{T} =$  métal de transition,  $\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Sb}$ ) a été intensivement étudiée. Il existe un nombre important de composés  $\text{CeTX}$  qui cristallisent dans diverses structures types comme, par exemple,  $\text{TiNiSi}$  ( $Pnma$ ),  $\text{ZrNiAl}$  ( $P-62m$ ) ou  $\text{LaPtSi}$  ( $I4_1md$ ) [12] [13] [14]. L'insertion d'hydrogène dans ces composés modifie souvent le groupe d'espace initial ainsi que les propriétés magnétiques. Par exemple, le stannure Kondo semiconducteur  $\text{CeNiSn}$  devient antiferromagnétique ( $\text{CeNiSnH}_{1.0}$ ) puis ferromagnétique ( $\text{CeNiSnH}_{1.8}$ ) après hydrogénation [12]. L'insertion d'hydrogène induisant une expansion volumique et renforçant les interactions de type RKKY peut donc être assimilée à l'application d'une pression négative.

Plus particulièrement, des travaux sur l'hydruration de composés ternaires cristallisant dans la structure type  $\text{CeFeSi}$  ont été entrepris. Cette structure quadratique associée au groupe d'espace  $P4/nmm$ , est représentée à la figure 2 [15]. Dans  $\text{CeFeSi}$ , les atomes de cérium occupent le site  $2c$  ( $1/4 \ 1/4 \ 0,672$ ), ceux du fer le site  $2a$  ( $3/4 \ 1/4 \ 0$ ) et ceux du silicium le site  $2c$  ( $1/4 \ 1/4 \ 0,175$ ). Cette structure consiste en un empilement le long de l'axe  $c$  de deux couches formées d'antiprismes  $[\text{Ce}_4\text{Fe}_4]$  séparées par une couche de pseudo-tétraèdres  $[\text{Ce}_4]$ . Les atomes de silicium occupent le centre des antiprismes  $[\text{Ce}_4\text{Fe}_4]$  et les tétraèdres sont vides.

Avant le début de nos travaux, seuls les composés  $\text{CeCoSi}$ ,  $\text{CeCoGe}$ ,  $\text{CeMnSi}$ ,  $\text{CeMnGe}$ ,  $\text{CeFeSi}$  et  $\text{LaCoGe}$  cristallisant dans la structure type  $\text{CeFeSi}$  avaient été hydrogénés [16]. Mais les impuretés magnétiques présentes dans  $\text{CeMnSiH}$ ,  $\text{CeMnGeH}$  et  $\text{CeFeSiH}$  n'ont pas encore permis de déterminer correctement leurs propriétés magnétiques. En revanche, l'étude de  $\text{CeCoSi}$  et de  $\text{CeCoGe}$  a révélé que l'insertion d'hydrogène détruisait leur caractère antiferromagnétique

FIGURE 2 – Structure cristallographique de  $CeFeSi$ .

[17][18]. En effet,  $CeCoSi$  et  $CeCoGe$  sont antiferromagnétiques en dessous de  $T_N = 8,8$  et  $5,0$  K respectivement, alors que  $CeCoSiH$  et  $CeCoGeH$  présentent un comportement de fluctuation de spins en dessous de  $T_{sf} = 130$  et  $15$  K. Afin d'expliquer cette transition induite par l'insertion d'hydrogène, des calculs *ab initio* de structures électronique et magnétique de  $CeCoSi$  et de son hydrure ont été réalisés [19]. Ils montrent notamment que la désaimantation du cérium peut être associée à la liaison forte Ce-H qui est liante à travers la bande de conduction. Il apparaît donc que, pour les hydrures  $CeCoSiH$  et  $CeCoGeH$ , la liaison forte Ce-H qui tend à réduire le moment du cérium l'emporte sur l'effet de l'expansion de la maille cristalline induite par l'insertion d'hydrogène. Ce résultat a été confirmé par l'étude des hydrures  $CeCoSiH$ ,  $CeCoGeH$  et  $LaCoGeH$  par Résonance Magnétique Nucléaire qui a montré, pour les composés à base de cérium, l'existence d'un transfert partiel de la densité électronique de spin du cérium vers le proton via le recouvrement orbitalaire. Ce transfert n'a pas été observé pour l'hydrure  $LaCoGeH$  à base de lanthane [20]. Notons que, l'augmentation de la distance interatomique Ce-H de  $2,391$  Å dans  $CeCoSiH$  à  $2,410$  Å dans  $CeCoGeH$  induit une diminution de la température de fluctuation de spins de  $130$  à  $15$  K, confirmant ainsi le rôle prépondérant de la liaison Ce-H.

Finalement, l'hydrogénation des équiatomiques cristallisant dans la structure de type  $CeFeSi$ , nous permet d'étudier l'influence sur leurs propriétés physiques de la compétition entre l'expansion volumique due à l'insertion d'hydrogène et l'effet électronique dû à l'apparition de la liaison Ce-H.

Dans les composés RTX, le rôle du métal de transition sur les propriétés magnétiques est très limité car ces phases sont peu concentrées en élément de transition. Les bandes 3d sont donc

complétées par les électrons de conduction fournis par la terre rare notamment (6s et 5d), ce qui fait que l'élément T n'est pas porteur d'un moment magnétique. Le manganèse fait exception à cette règle car il possède peu d'électrons d, donc sa bande 3d est rarement pleine et Mn est très souvent magnétique dans les intermétalliques.

La structure cristalline du composé deutérié CeCoGeD a été déterminée à l'aide des données de diffraction neutronique sur poudre [16]. Le groupe d'espace  $P4/nmm$  du composé ternaire de départ n'est pas modifié après hydrogénation et les atomes de deutérium s'insèrent dans les tétraèdres  $[Ce_4]$  qui sont totalement occupés. CeCoGeD adopte alors la structure type ZrCuSiAs [21]. Il est intéressant de constater qu'il s'agit de la même structure que les oxyphosphures RTPO ou les oxyarseniures RTAsO avec R = terre rare et T = Mn, Fe, Co, Ni et Ru [22][23][24]. Cette structure est représentée à la figure 3 pour LaFePO.

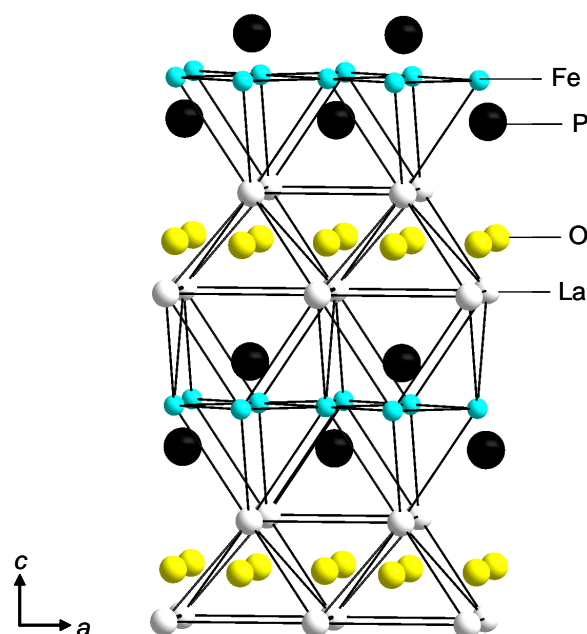


FIGURE 3 – Structure cristallographique de LaFePO.

Dans ces composés, les atomes d'oxygène sont entourés de quatre atomes de terre rare dans un arrangement tétraédrique. Les atomes de phosphore ou d'arsenic sont localisés dans les antiprismes  $[R_4T_4]$  formés par quatre atomes de terre rare R et quatre atomes de métal de transition T [21]. Cette structure peut donc être décrite comme un empilement le long de l'axe  $c$  de deux couches d'antiprismes  $[R_4T_4]$  séparées par une couche de tétraèdres  $[R_4]$  dans lesquels se situent les anions  $O^{2-}$  (fig. 3). Cette structure peut également être vue comme un empilement suivant

l'axe  $c$  de couches formées de tétraèdres  $[R_4]$  dans lesquels sont insérés les atomes d'oxygène et de couches formées de tétraèdres  $[P_4]$  (ou  $[As_4]$ ) dans lesquels sont localisés les atomes T. Par analogie, les atomes de deutérium dans CeCoGeD et ceux d'oxygène dans LaFePO occupent donc les mêmes sites tétraédriques  $[R_4]$ .

Ces oxydes suscitent beaucoup d'intérêt depuis la découverte en 2006 de la supraconductivité dans LaFePO [25][26][27] puis dans LaNiPO [28][29]. En effet, les mesures d'aimantation et de résistivité électrique réalisées sur LaFePO et LaNiPO ont mis en évidence l'apparition d'un état supraconducteur en dessous de  $T_c = 3,2$  et  $4,5$  K respectivement, ces températures étant très dépendantes de la pureté de l'échantillon. La découverte surprenante de la supraconductivité dans des phases à base de fer et de nickel a relancé les travaux de recherche sur cette nouvelle famille de supraconducteurs. En particulier, en 2008, il a été montré qu'en dopant ces phases au fluor et en remplaçant le lanthane par une terre rare de plus petite taille, on pouvait fortement augmenter les valeurs de  $T_c$ . Par exemple, on observe une température critique de 26 K dans LaFeAs(O<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>) [30][31], 41 K dans CeFeAs(O<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>) [32], 50 K dans NdFeAs(O<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>) [33] et 43 K dans SmFeAs(O<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>) [34]. Par ailleurs, la synthèse d'oxyarseniures NdFeAsO<sub>1-y</sub> déficitaires en oxygène en utilisant une technique haute pression, a permis d'atteindre des  $T_c$  jusqu'à 53-54 K [35]. Des calculs de structure électronique, réalisés par exemple sur LaFePO [26] ou PrZnPO [36], suggèrent la présence de deux types de liaisons chimiques : l'une est covalente dans les couches LaO ou PrO et FeP ou ZnP et l'autre est plutôt ionique entre ces couches.

Finalement, les composés "RTP" ou "RTAs" n'ayant pu être synthétisés, on ne peut pas étudier l'influence de l'insertion d'oxygène dans la structure, contrairement à l'hydrogénation des composés ternaires RTX pour laquelle on peut observer les modifications des propriétés structurale, électronique et magnétique. C'est l'objectif de la première partie de nos travaux. Nous étudierons l'influence de l'hydrogénation sur les propriétés magnétiques des composés ternaires CeRuSi, RMnX (R = Ce, Nd et X = Si, Ge) et NdCoX (X = Si, Ge). Nous justifierons le choix de ces intermétalliques dans les chapitres suivants.

# L'hydrure antiferromagnétique complexe CeRuSiH

---

Dans la famille de composés RTX cristallisant dans la structure quadratique type CeFeSi, une première étude concernant l'hydruration de CeCoSi et CeCoGe a été réalisée. Elle a montré notamment que ces deux composés qui sont antiferromagnétiques deviennent des composés à fluctuation de spins après hydruration. Elle a également montré que dans CeCoGeD, le deutérium s'insère dans les pseudo-tétraèdres de cérium [Ce<sub>4</sub>] et que ces sites sont totalement occupés. Il est donc possible à priori d'insérer de l'hydrogène dans ce type de structure et cela donne lieu à des transitions originales.

Dans ce contexte, il est intéressant d'étudier l'hydruration de CeRuSi car cet intermétallique présente un comportement fermion-lourd modéré et cette propriété suscite beaucoup d'intérêt dans le domaine d'étude des composés à électrons fortement corrélés.

Dans un premier temps, on rappellera les propriétés cristallographiques de CeRuSi, puis les conditions expérimentales de synthèse de l'hydrure CeRuSiH. Dans un deuxième temps on décrira les propriétés magnétiques et électriques de l'hydrure formé. Enfin une étude approfondie par diffraction neutronique sur poudre permettra de déterminer les structures magnétiques de CeRuSiH. Ces résultats seront discutés en comparaison avec ceux obtenus sur les composés RTX et RT<sub>2</sub>X<sub>2</sub>, en particulier sur les solutions solides CeRu<sub>2</sub>(Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>)<sub>2</sub> et (Ce<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>)Ru<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>.

## 1.1 Propriétés de CeRuSi

Le siliciure ternaire CeRuSi cristallise dans la structure quadratique du type CeFeSi (groupe d'espace P4/nmm n° 129) [37] [38]. Cette structure-type est représentée à la figure 2. Dans CeRuSi, les atomes de Ce occupent le site 2c (1/4 1/4 0,676), ceux du Ru le site 2a (3/4 1/4 0), ceux du Si le site 2c (1/4 1/4 0,173) et les paramètres de maille sont les suivants :  $a = 4,197(1)$  Å et  $c = 6,894(4)$  Å.

De précédents travaux sur cet intermétallique ont montré que CeRuSi ne s'ordonne pas magnétiquement au dessus de 4,2 K [37], ce qui a été confirmé par Welter *et al.* [38]. De plus, les mesures de chaleur spécifique ont révélé un large maximum à 0,5 K et un coefficient électronique  $\gamma = 220 \text{ mJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-2}$  mettant en évidence un comportement fermion lourd modéré avec une température de Kondo de l'ordre de 25 K. Enfin, la spectroscopie d'absorption X au seuil  $L_{III}$  du cérium a donné une valence de 3,14 pour le Ce dans ce siliciure ternaire, signifiant que le cérium est quasiment trivalent [39]. En résumé, CeRuSi est un composé fermion lourd modéré, paramagnétique et quasiment trivalent.

La présence de tétraèdres vides formés d'atomes de cérium fait de CeRuSi un bon candidat pour l'insertion d'hydrogène. En effet, le rayon élevé de l'atome de Ce (1,83 Å) assure une taille de site tétraédrique au minimum égale à 0,74 Å (cas limite de sphères en contact) et une distance

entre deux sites égale à 2,58 Å dans une structure avec des tétraèdres jointifs par les arêtes. Il a été constaté expérimentalement que le site accueillant un atome d'hydrogène devait avoir une taille minimale de 0,4 Å et que la distance entre deux atomes d'hydrogène insérés devait être d'au moins 2,1 Å [40][41][42]. Ces critères empiriques étant largement respectés pour des sites tétraédriques [Ce<sub>4</sub>], ces derniers sont donc susceptibles d'accueillir un atome d'hydrogène si toutefois la réaction d'hydrogénation est thermodynamiquement favorable. Notons par exemple que dans l'hydrure de cérium CeH<sub>2</sub>, les atomes d'hydrogène sont effectivement insérés dans les tétraèdres de Ce.

## 1.2 Synthèse et structure cristallographique de l'hydrure CeRuSiH

### 1.2.1 Synthèse de CeRuSi et de CeRuSiH

Le siliciure ternaire CeRuSi est tout d'abord synthétisé par fusion au four à arc des métaux constitutifs purs à 99,9 % en quantité stœchiométrique et sous atmosphère d'argon purifié. Le processus est répété plusieurs fois en retournant à chaque fois l'échantillon pour s'assurer de l'homogénéité du composé. L'échantillon est ensuite recuit un mois à 1073 K dans un tube en quartz scellé sous vide. A la suite de cette première étape de synthèse, la diffraction des rayons X a permis de vérifier la pureté de l'échantillon ainsi que ses propriétés cristallographiques (fig. 1.1) ; aucune phase d'impureté n'a été détectée et le diffractogramme X a confirmé que le siliciure ternaire cristallisait dans la structure type CeFeSi avec les paramètres de maille  $a = 4,198(2)$  Å et  $c = 6,892(2)$  Å en accord avec la littérature [38].

Le siliciure ternaire est ensuite chauffé sous vide à 523 K pendant 12 heures puis exposé à 4 MPa de gaz de dihydrogène pendant deux jours à la même température. L'absorption d'hydrogène entraîne une décrépitation du bloc massif en grains. L'hydrure est stable à l'air et présente un aspect métallique. La quantité d'hydrogène absorbée a été déterminée à 1,0(1) atome d'hydrogène par unité formulaire CeRuSi par mesure de la modification de la pression d'hydrogène [43].

### 1.2.2 Propriétés cristallographiques

La structure cristallographique de l'hydrure CeRuSiH a été déterminée par diffraction des rayons X sur poudre et monocristal. Complémentairement, des mesures de diffraction neutronique sur poudre ont été réalisées sur le spectromètre haute résolution 3T2 ( $\lambda = 1,2262$  Å) pour localiser notamment les atomes d'hydrogène. Ces différentes expériences ont montré que les conditions d'extinction observées sont en accord avec le groupe d'espace  $P4/nmm$  ( $h+k=2n$  pour les raies  $(hk0)$  et  $h=2n$  pour les raies  $(h00)$ ), à savoir le même groupe d'espace observé pour le composé initial CeRuSi, avec les paramètres de maille  $a = 4,1798(5)$  Å et  $c = 7,5120(7)$  Å. Ces paramètres cristallins sont issus de la diffraction des rayons X sur poudre dont le diffractogramme est représenté à la figure 1.1. Pour affiner la structure, on a choisi comme positions atomiques



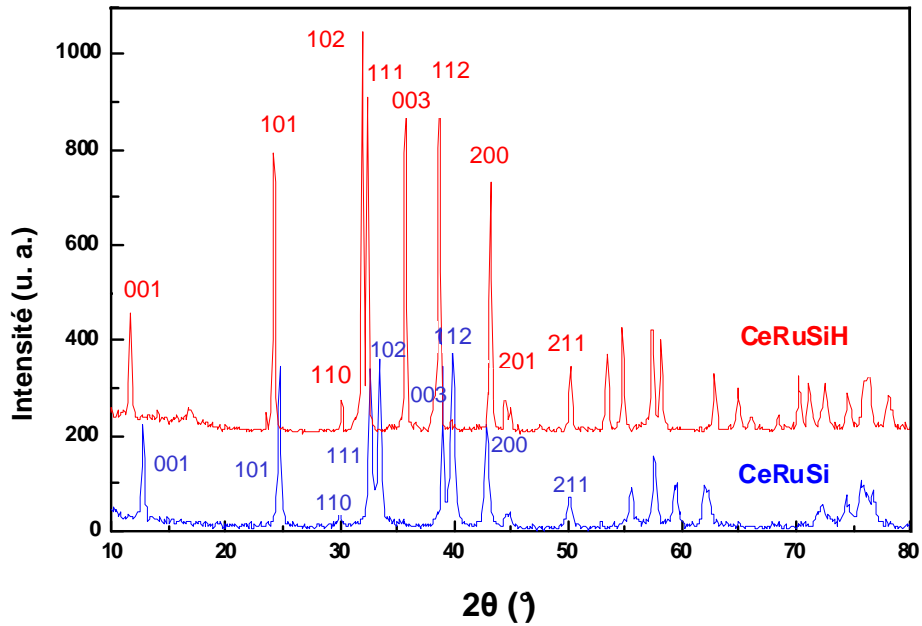


FIGURE 1.1 – *Diffractogrammes de rayons X de CeRuSi et de son hydruure.*

de départ celles du siliciure ternaire CeRuSi rappelées dans le paragraphe 1.1. L'affinement des données issues du monocristal conduit aux positions atomiques finales Ce ( $1/4 \ 1/4 \ 0,6694(1)$ ), Ru ( $3/4 \ 1/4 \ 0$ ) et Si ( $1/4 \ 1/4 \ 0,1498(5)$ ), confirmées par la diffraction de neutrons. De plus, malgré la section efficace élevée de diffusion incohérente de l'hydrogène, la diffraction neutronique sur poudre a montré clairement que les atomes d'hydrogène s'insèrent dans les tétraèdres de cérium  $[Ce_4]$  disponibles dans cette structure. En effet, la qualité de l'affinement est très dépendante du taux d'occupation du site tétraédrique par l'hydrogène :  $R_B = 43 \%$  lorsque le site est vide,  $R_B = 25 \%$  lorsqu'il est rempli à 50 % et  $R_B = 4,9 \%$  lorsqu'il est rempli complètement. Le taux d'occupation de ce site a été affiné à 1,03(4) ce qui suggère que ce site est totalement occupé, en accord avec les mesures volumétriques réalisées lors de la synthèse de l'hydruure. Les profils expérimentaux et affinés ainsi que la fonction différence sont représentés sur la figure 1.2 pour la diffraction de neutrons sur poudre sur 3T2, les facteurs d'accord étant  $R_B = 4,9 \%$  et  $R_{wp} = 8,7 \%$ . L'hydruure a donc pour formule chimique CeRuSiH et cristallise dans la structure quadratique de type ZrCuSiAs, connue comme structure de nombreux composés supraconducteurs (*voir intro partie I*). La structure de CeRuSiH est représentée à la figure 1.3.

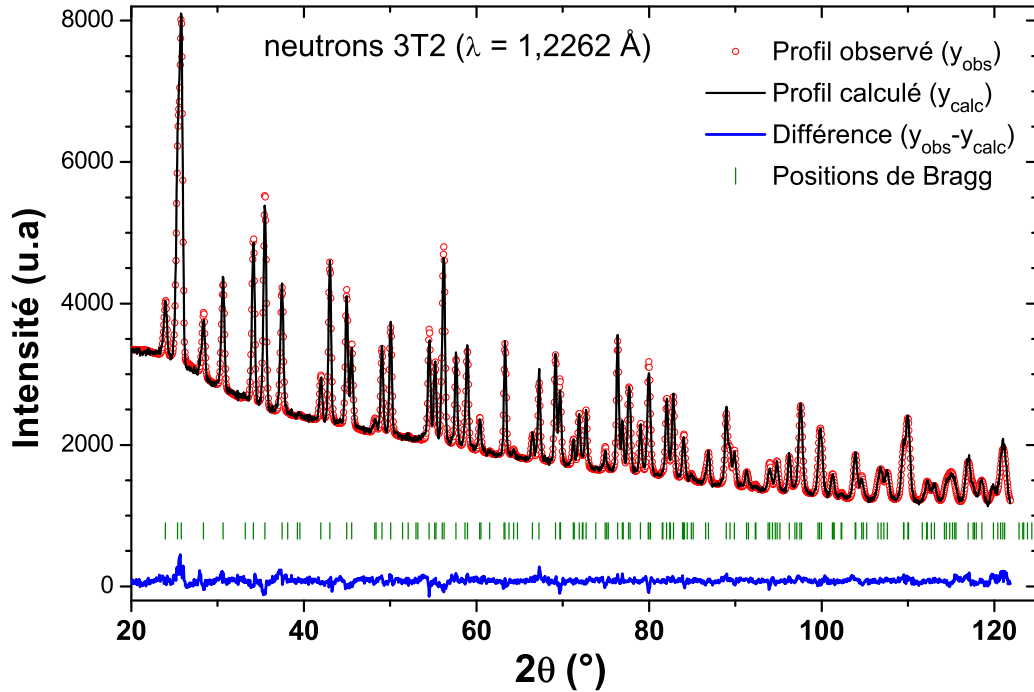


FIGURE 1.2 – Affinement par la méthode de Rietveld du diffractogramme de neutrons de  $CeRuSiH$  à température ambiante ( $\lambda = 1,2262 \text{ \AA}$ ). Les profils expérimentaux, affinés ainsi que la fonction différence sont représentés respectivement en rouge (ronds), en noir (trait plein) et en bleu (en bas). Les barres verticales correspondent aux positions de Bragg.

Par analogie avec les hydrures  $CeCoSiH$  et  $CeCoGeH$  pour lesquels il a été montré qu'une liaison Ce-H s'établissait [19], il y a donc création de liaisons chimiques Ce-H entre les atomes de cérium et d'hydrogène dans  $CeRuSiH$ . Notons que la position d'insertion de H est la même que celle du deutérium dans le composé deutérié  $CeCoGeD$  issu du germaniure  $CeCoGe$  cristallisant également dans la structure type  $CeFeSi$  [16]. Si on calcule les distances interatomiques entre les atomes de cérium et d'hydrogène on obtient  $d_{Ce-H} = 2,440 \text{ \AA}$  pour  $CeRuSiH$ , ce qui est plus élevé que les valeurs reportées pour les hydrures  $CeCoSiH$  ( $d_{Ce-H} = 2,391 \text{ \AA}$ ) [19] et  $CeCoGeH$  ( $d_{Ce-H} = 2,410 \text{ \AA}$ ) [17]. L'ensemble des positions atomiques déterminées par diffraction des rayons X sur monocristal et par diffraction neutronique sur poudre est résumé dans le tableau 1.1.

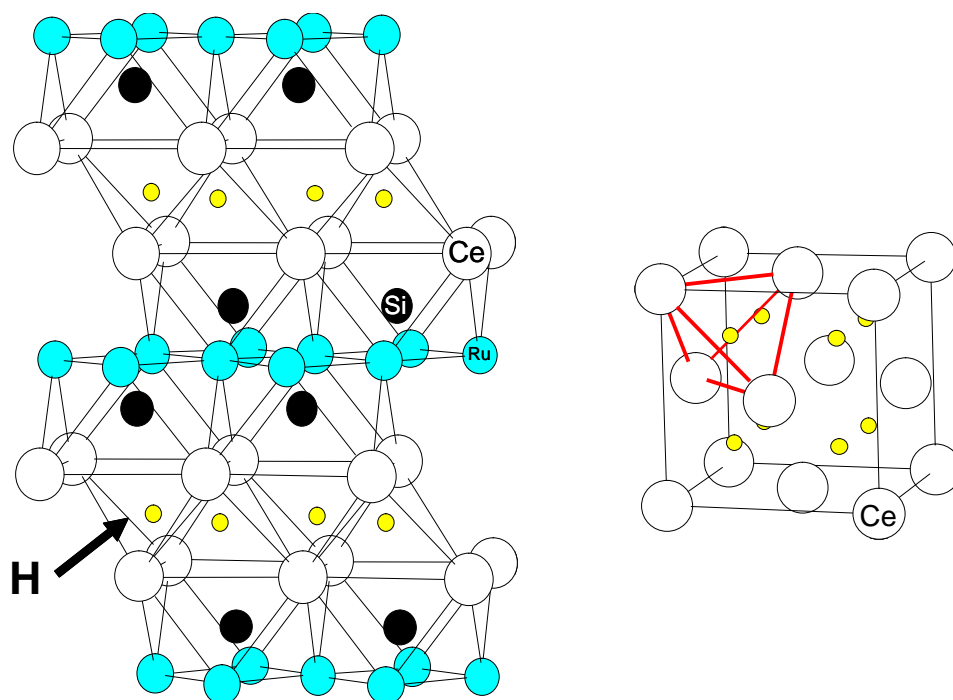


FIGURE 1.3 – Structures cristallographiques de  $CeRuSiH$  (gauche) et de  $CeH_2$  (droite). Dans les deux cas les atomes d'hydrogène sont insérés dans les tétraèdres de cérium.

Atome	Site	x	y	z	occ.	$B_{ISO}/B_{eq}$ ( $\text{\AA}^2$ )
<b>CeRuSi</b>						
Ce	2c	1/4	1/4	0,676(2)	1	
Ru	2a	3/4	1/4	0	1	
Si	2c	1/4	1/4	0,173(3)	1	
<b>CeRuSiH</b>						
Ce	2c	1/4	1/4	0,6680(2)/0,66935(10)	1	0,64(2)/0,61(2)
Ru	2a	3/4	1/4	0	1	0,46(2)/0,43(2)
Si	2c	1/4	1/4	0,1495(2)/0,1498(5)	1	0,49(2)/0,61(6)
H	2b	1/4	3/4	1/2	1,03(4)	2,04(5)

TABLE 1.1 – Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique à température ambiante pour  $CeRuSi$  [38] et  $CeRuSiH$ . Pour les paramètres affinés de  $CeRuSiH$ , le premier terme correspond aux données issues de la diffraction neutronique sur poudre et le deuxième aux données issues de la diffraction X sur monocristal.

Une série de remarques concernant l'effet de l'hydrogénation peut être formulée :

- L'hydrogénation ne modifie pas le groupe d'espace du composé initial CeRuSi.
- On constate une forte dilatation de la maille cristalline : le paramètre  $a$  diminue faiblement de 4,197(1) à 4,1798(5) Å (-0,41 %) alors que  $c$  augmente fortement de 6,894(4) à 7,5120(7) Å (+8,96 %), soit une augmentation du volume molaire de 8,1 %.
- La position du Si dans les antiprismes  $[\text{Ce}_4\text{Ru}_4]$  est fortement affectée suivant l'axe  $c$  puisque  $z_{\text{Si}}$  varie de 0,173(3) à 0,1498(5). Ceci est corrélé à l'augmentation du paramètre  $c$  et peut s'interpréter par l'existence d'interactions répulsives Si-H. En effet, la distance entre le site tétraédrique  $[\text{Ce}_4]$  et l'atome de Si augmente de 3,080 Å à 3,360 Å après hydruration. En revanche, la position du Ce est nettement moins affectée par l'insertion d'hydrogène car  $z_{\text{Ce}}$  varie peu de 0,676(2) à 0,66935(10).

Le tableau 1.2 compare les distances interatomiques entre l'atome de cérium et ses ligands pour CeRuSi, CeRuSiH et CeRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. En effet, la structure cristallographique de CeRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> consiste en un empilement le long de l'axe  $c$  de couches d'antiprismes  $[\text{Ce}_4\text{Ru}_4]$  dans lesquels sont localisés les atomes de silicium (voir fig. 1.4). On retrouve donc la présence d'antiprismes  $[\text{Ce}_4\text{Ru}_4]$  comme dans les structures de CeRuSi et CeRuSiH. Dans l'hydrure, on remarque que les distances  $d_{\text{Ce}-\text{Ru}} = 3,246$  Å et  $d_{\text{Ce}-\text{Si}} = 3,253$  Å présentes dans les antiprismes  $[\text{Ce}_4\text{Ru}_4]$  sont comparables à celles observées dans CeRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, 3,225 et 3,249 Å respectivement. En effet, l'hydrogénation de CeRuSi induit une augmentation de ces distances, les rendant plus proches de celles de CeRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> que de celles de CeRuSi. En d'autres termes, on retrouve beaucoup de caractéristiques structurales communes entre CeRuSiH et CeRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, ce qui sera évoqué à nouveau dans la partie 1.4 consacrée à la structure magnétique de CeRuSiH.

	CeRuSi	CeRuSiH		CeRu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>
Ce-4Ce	3,834	3,900		
Ce-4Ce	4,197	4,180	Ce-4Ce	4,195
Ce-4Ru	3,065	3,246	Ce-8Ru	3,225
Ce-4Si	3,145	3,253	Ce-8Si	3,249
Ce-Si	3,426	3,609	Ce-2Si	3,573
Ce-Si	3,468	3,903		

TABLE 1.2 – Distances interatomiques entre Ce et ses ligands dans CeRuSi [38], CeRuSiH et CeRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> [44].

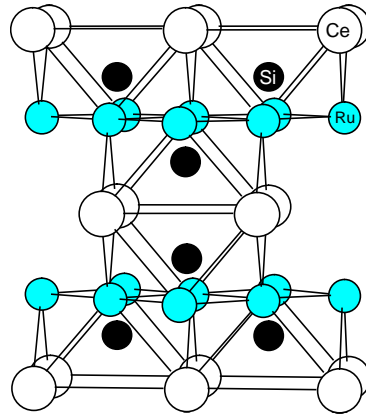


FIGURE 1.4 – *Structure cristallographique de CeRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>.*

Après avoir constaté l'influence de l'hydrogénation sur la structure cristalline, nous allons en étudier l'effet sur les propriétés magnétiques de CeRuSiH.

### 1.3 Propriétés physiques de CeRuSiH : mesures magnétiques, électriques et thermiques

Pour CeRuSiH, les mesures d'aimantation, de résistivité électrique, de chaleur spécifique et de pouvoir thermoélectrique, ont été réalisées sur des morceaux de pastille. Celle-ci a été fabriquée par pressage de la poudre d'hydruure puis a été chauffée pendant deux jours à 523 K sous 4 MPa de dihydrogène. A la suite de ce traitement thermique, aucun changement structural n'a été détecté par diffraction des rayons X sur la pastille.

#### 1.3.1 Mesures d'aimantation

La courbe de susceptibilité magnétique inverse  $\chi_m^{-1}(T)$  de CeRuSiH est représentée à la figure 1.5 avec, à titre de comparaison, celle obtenue pour CeRuSi. La courbe relative à l'hydruure suit une loi de type Curie-Weiss au dessus de 50 K à savoir  $\chi_m^{-1}(T) = (T - \theta_p)/C_m$ . Un ajustement linéaire de cette courbe conduit aux valeurs suivantes : une température de Curie paramagnétique  $\theta_p = -18 \text{ K}$  et un moment magnétique effectif  $\mu_{eff} = \sqrt{8C_m} = 2,59(3)\mu_B/Ce$ . Pour CeRuSi, on observe un comportement de type Curie-Weiss dans toute la gamme de température 1,8-300 K et on obtient les valeurs  $\theta_p = -81 \text{ K}$  et  $\mu_{eff} = 2,60(2)\mu_B/Ce$ . Les valeurs négatives des températures de Curie paramagnétiques sont en accord avec l'influence de l'effet Kondo dans les composés à base de cérium ; cet effet tend à coupler antiferromagnétiquement les électrons 4f(Ce) aux électrons de la bande de conduction. L'augmentation de  $\theta_p$  de -81 à -18 K dans la séquence CeRuSi  $\rightarrow$  CeRuSiH révèle que l'hydrogénation induit une diminution de l'effet Kondo.

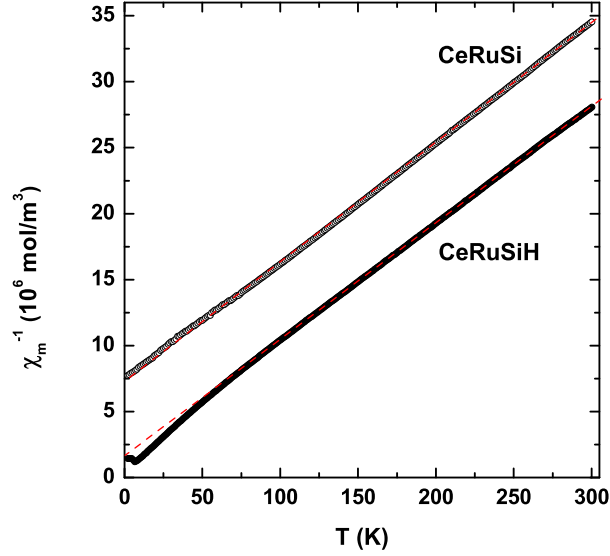


FIGURE 1.5 – Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique de CeRuSi et CeRuSiH sous un champ appliqué de 4T. L'ajustement des données avec une loi de type Curie-Weiss est indiqué.

Concernant les moments effectifs, les valeurs sont quasiment identiques pour les deux composés et très proches de la valeur calculée pour l'ion libre  $\text{Ce}^{3+}$  ( $2,54 \mu_B$ ) indiquant donc que le cérium est trivalent. Rappelons que pour l'ion  $\text{Ce}^{3+}$  qui est en configuration  $4f^1$ , les nombres quantiques orbital, de spin et cinétique valent respectivement  $L = 3$ ,  $S = 1/2$  et  $J = 5/2$  et le facteur de Landé  $g_J = 6/7$ . Le moment magnétique effectif est alors donné par la formule  $\mu_{eff} = g_J \cdot \sqrt{J(J+1)} \mu_B = 2,54 \mu_B$ . La courbe  $\chi_m^{-1}(T)$  de CeRuSi, ne permet pas de détecter d'anomalie au dessus de 1,8 K, en accord avec le fait que ce siliciure ternaire est non magnétique [37]. En revanche, pour la courbe relative à l'hydrure, on observe tout d'abord une déviation de la loi de Curie-Weiss en dessous de 50 K attribuable à l'effet de champ cristallin, puis un minimum suggérant une transition magnétique.

Les courbes d'aimantation  $M(T)$  en fonction de la température réalisées pour l'hydrure avec des champs magnétiques compris entre  $\mu_0 H = 0,1$  et  $0,5$  T sont reportées à la figure 1.6.a. Celles-ci présentent clairement deux maxima mettant ainsi en évidence deux transitions antiferromagnétiques à  $T_{N1} = 7,5(2)$  K et  $T_{N2} = 3,1(2)$  K (températures définies par le point d'inflexion en dessous du maximum). **En conséquence, l'hydruration de CeRuSi entraîne une transition d'un état non magnétique à un état antiferromagnétique.**

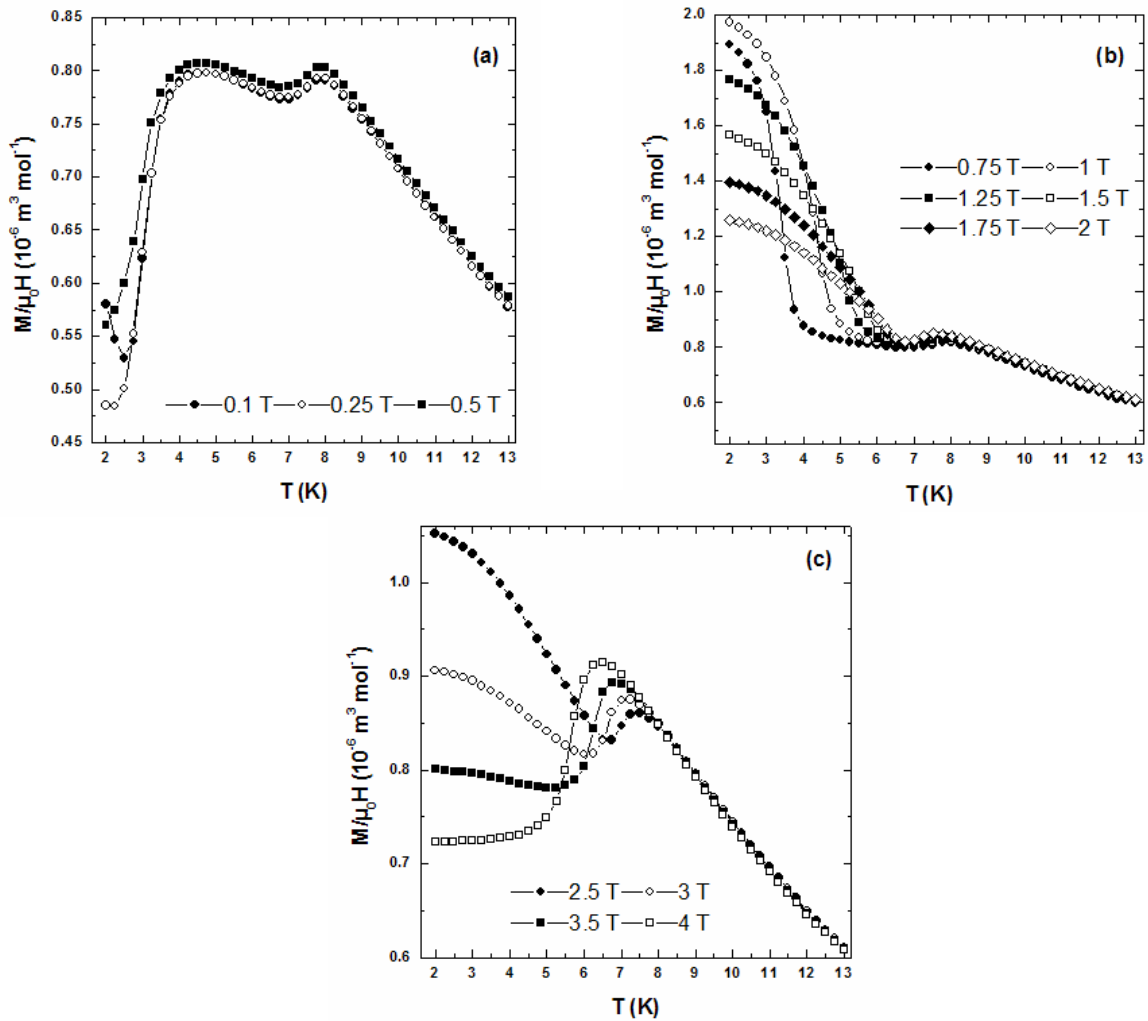


FIGURE 1.6 – Variation de l'aimantation de CeRuSiH en fonction de la température pour divers champs magnétiques appliqués.

Ces deux transitions sont différemment influencées par le champ magnétique appliqué comme on peut l'observer sur les figures 1.6.b et 1.6.c pour des champs compris entre 0,75 et 4 T. On constate en effet que la transition à  $T_{N1}$  dépend très peu du champ appliqué car le maximum reste positionné quasiment à la même température. En revanche, le maximum associé à la transition  $T_{N2}$  disparaît complètement pour  $\mu_0 H > 0,5 \text{ T}$  et est remplacé par une forte augmentation de l'aimantation quand la température diminue ; cette aimantation atteint un maximum à 2 T, puis devient moins prononcée et disparaît complètement à 4 T. Ce comportement suggère l'existence d'une transition métamagnétique influençant l'ordre antiferromagnétique apparaissant à  $T_{N2}$ .

L'hypothèse de l'existence d'une transition métamagnétique a été confirmée par des mesures d'aimantation en fonction du champ effectuées jusqu'à 9 T (fig. 1.7) (*collaboration avec J. Rodriguez Fernandez à Santander*). Pour  $T < 7$  K, on observe sur les courbes  $M(\mu_0 H)$  deux sauts de l'aimantation quand le champ augmente, typiques de transitions métamagnétiques. Par exemple, à 5 K ces deux sauts ont lieu pour des champs magnétiques critiques  $\mu_0 H_{C1} = 1.1(1)$  T et  $\mu_0 H_{C2} = 4,5(2)$  T alors que à 2 K, les champs critiques associés aux deux transitions métamagnétiques sont estimés à  $\mu_0 H_{C1} = 0,7(1)$  T et  $\mu_0 H_{C2} = 5,0(1)$  T. On constate donc que lorsque la température diminue  $\mu_0 H_{C1}$  diminue tandis que  $\mu_0 H_{C2}$  augmente. A 9 T et 2 K, l'aimantation atteint  $1,2 \mu_B/Ce$  et montre une tendance à la saturation.

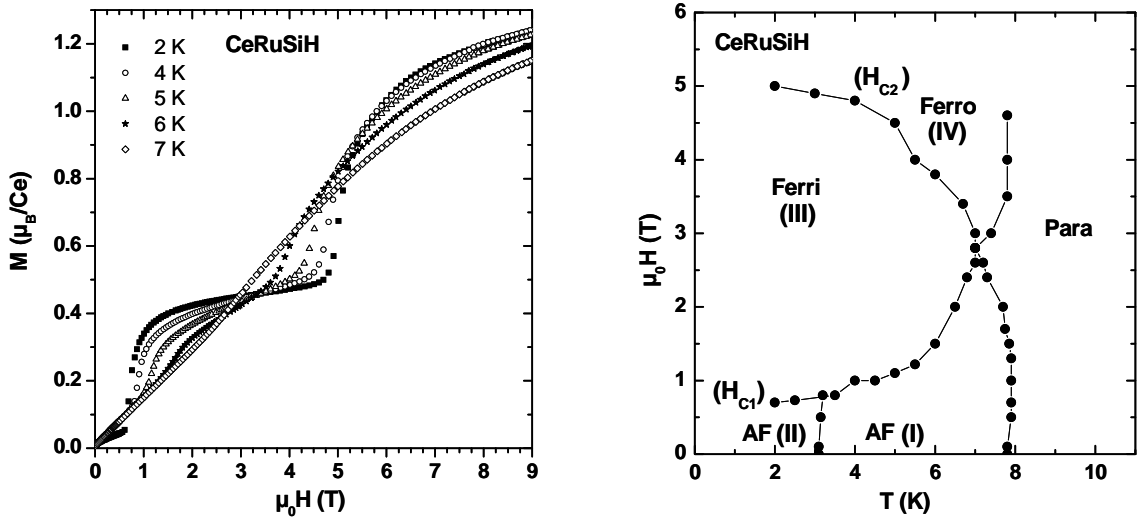


FIGURE 1.7 – Dépendance en champ de l'aimantation de CeRuSiH pour diverses températures (gauche). Diagramme de phase ( $H$ ,  $T$ ) de CeRuSiH déduit des mesures d'aimantation (droite).

A partir de tous ces résultats on a tenté d'établir un diagramme de phase magnétique pour CeRuSiH (fig. 1.7) dans lequel on peut distinguer quatre phases magnétiques : les phases (I) et (II) correspondent à des arrangements antiferromagnétiques comme on le confirmera ultérieurement ; la phase (III) entre les deux champs critiques  $\mu_0 H_{C1}$  et  $\mu_0 H_{C2}$  montre un comportement ferrimagnétique ; enfin la phase (IV) pour  $\mu_0 H > \mu_0 H_{C2}$  indique un ordre ferromagnétique.

### 1.3.2 Chaleur spécifique

La chaleur spécifique  $C_p$  de CeRuSiH a été mesurée en l'absence de champ magnétique appliqué, entre 1,8 et 50 K. Comme présenté à la figure 1.8 (encart), la dépendance en température de



la courbe  $C_p/T(T)$  met en évidence un pic intense à 7,5(1) K et un épaulement à 3,2(1) K. Ces transitions confirment ainsi les températures de Néel déterminées par les mesures magnétiques.

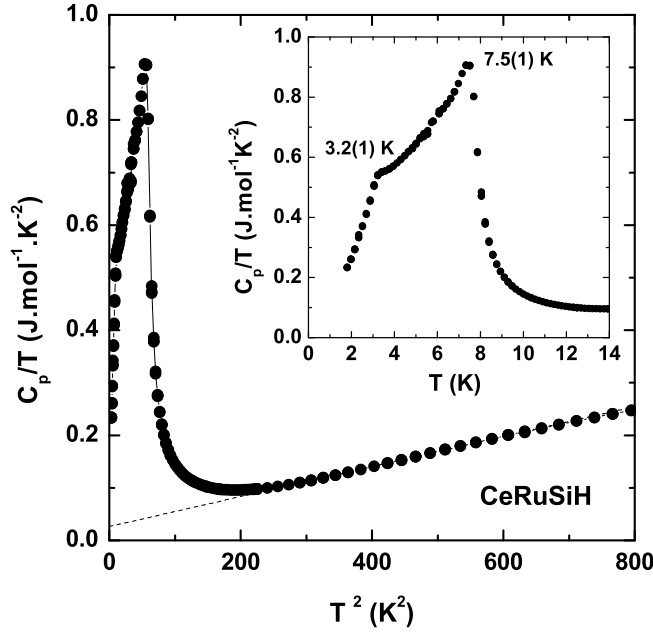


FIGURE 1.8 – Variations thermiques de la courbe  $C_p/T(T^2)$  pour CeRuSiH. Le trait en pointillés montre l'ajustement de la courbe dans le domaine paramagnétique entre 16 et 26 K avec la loi  $C_p/T = \gamma + \beta T^2$ . L'encart représente la courbe  $C_p/T(T)$  entre 1,8 et 14 K.

Quelques informations supplémentaires peuvent être obtenues sur l'entropie associée à la mise en ordre antiferromagnétique à partir de la contribution magnétique à la chaleur spécifique à basse température. En effet, la chaleur spécifique est la somme de plusieurs contributions :  $C_p = \gamma T + \beta T^3 + C_m$ , avec le premier terme correspondant à la contribution électronique, le deuxième à la contribution des phonons à basse température (modèle de Debye) et le troisième à la contribution magnétique. Cette dernière est déduite par la relation  $C_m = C_p - \gamma T - \beta T^3$ , puis l'entropie magnétique est calculée de la manière suivante :  $S_m(T) = \int_0^T \frac{C_m}{T} dT$ .

Pour CeRuSiH, l'ajustement de la courbe  $C_p/T(T^2)$  avec une loi de type  $C_p/T = \gamma + \beta T^2$  dans le domaine paramagnétique entre 16 et 26 K (fig. 1.8) conduit à un coefficient électronique  $\gamma = 26 \text{ mJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-2}$  et à  $\beta = 2,86.10^{-4} \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-4}$ . La contribution magnétique  $C_m$  ainsi que l'entropie magnétique  $S_m$  sont alors déduites des relations décrites ci-dessus. A  $T_{N1}$  l'entropie magnétique atteint  $S_m = 3,473 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , soit  $0,60R \ln 2$ , ce qui est inférieur

à la valeur  $Rln2 = 5.76 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}$  attendue pour un doublet fondamental de l'ion  $Ce^{3+}$ . Cette réduction suggère la présence d'interactions de type Kondo assez faibles, en accord avec le coefficient électronique  $\gamma$  assez faible. Ce même coefficient étant de  $220 \text{ mJ.mol}^{-1}.K^{-2}$  pour CeRuSi [37], l'hydrogénation de CeRuSi a induit une forte diminution de  $\gamma$  et donc de l'effet Kondo. Ce résultat est en accord avec les mesures magnétiques réalisées précédemment.

### 1.3.3 Résistivité électrique

Les mesures de résistivité électrique ont été réalisées sur CeRuSiH ainsi que sur l'hydrure isotype diamagnétique à base de lanthane LaRuSiH. Pour cela, on a découpé des tranches de matériau dans les pastilles d'hydrures. Afin de minimiser les effets de forme, des tranches de tailles similaires ont été utilisées pour les deux composés, avec des contacts positionnés de façon comparable. Les mesures ont été réalisées entre 4,2 K et 290 K avec la méthode classique dite "quatre pointes" avec des contacts en peinture d'argent.

La figure 1.9 montre les résistivités de CeRuSiH et LaRuSiH ainsi que la différence  $\rho_m = \rho(CeRuSiH) - \rho(LaRuSiH)$ . Cette différence est assimilée à la résistivité magnétique de CeRuSiH. En effet, cette méthode couramment utilisée pour les composés à base de cérium, suppose que la contribution des phonons d'un composé magnétique est égale à celle d'un composé équivalent diamagnétique, c'est-à-dire égale à sa résistivité totale. Par différence, en retirant la contribution des phonons, on peut extraire la résistivité magnétique  $\rho_m$  du composé au cérium. Dans le cas de CeRuSiH, le composé isotype au lanthane non magnétique LaRuSiH est adapté à l'application de cette méthode. Comme on peut l'observer à la figure 1.9 la résistivité de LaRuSiH reste assez faible, ce qui implique que  $\rho_m$  est proche de la résistivité totale de CeRuSiH.  $\rho_m$  présente un maximum très prononcé à 7,8(2) K qui correspond à la température de Néel  $T_{N1}$  marquant la mise en ordre antiferromagnétique comme cela a été mis en évidence par les mesures d'aimantation. Au dessus de  $T_{N1}$ ,  $\rho_m$  diminue, passe par un minimum vers 50 K puis croît à nouveau lentement avec une tendance à la saturation au dessus de 150 K. Jusqu'à 275 K, on ne constate aucun maximum de  $\rho_m$  qui correspondrait à l'éclatement des niveaux du champ cristallin prévu par le modèle Kondo [45]. Cependant, la résistivité de LaRuSiH étant faible et augmentant très lentement avec la température, la contribution des phonons à la résistivité de CeRuSiH est probablement sous estimée. Si  $\rho(LaRuSiH)$  augmentait plus rapidement, on observerait pour CeRuSiH un maximum assez large autour de 150-200 K correspondant à l'éclatement des niveaux du champ cristallin.

Dans CeRuSi, on observait pour  $\rho_m$  un comportement de type Kondo avec des valeurs de résistivité atteignant  $475 \mu\Omega.cm$  [46] ou  $1700 \mu\Omega.cm$  [37] selon différentes mesures. Pour l'hydrure CeRuSiH la résistivité ne dépasse pas  $170 \mu\Omega.cm$ , ce qui signifie que la résistivité décroît fortement

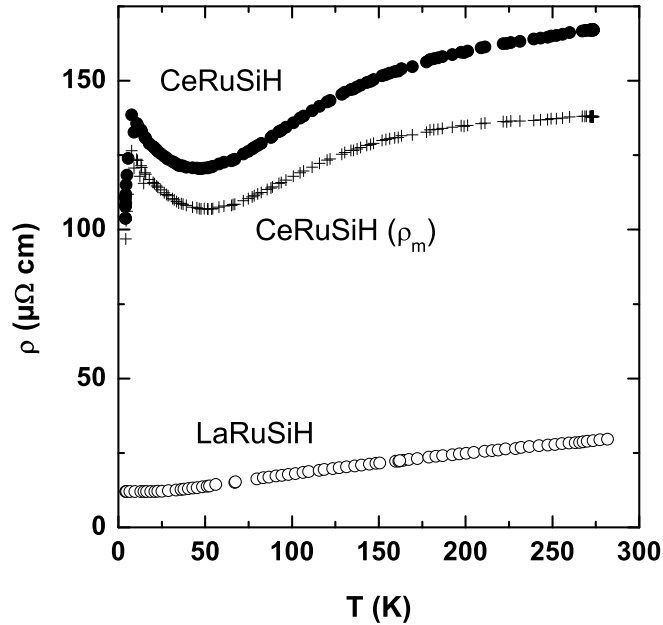


FIGURE 1.9 – Dépendance thermique de la résistivité électrique de CeRuSiH et de LaRuSiH ainsi que la différence entre les résistivités de ces deux hydrures.

après hydrogénation. L'hydrure présente donc un caractère plus métallique que CeRuSi, ce qui sera discuté à nouveau dans le paragraphe suivant.

### 1.3.4 Pouvoir thermoélectrique

A ce stade de l'étude, il est intéressant de déterminer les propriétés thermoélectriques de CeRuSi et de son hydrure. En effet, dans les composés de type fermion lourd à base de cérium on observe des coefficients de Seebeck ou pouvoirs thermoélectriques au comportement thermique complexe dépendant de l'hybridation entre les électrons 4f et ceux de conduction [47][48][49].

Les pouvoirs thermoélectriques  $S(T)$  de CeRuSi, de son hydrure ainsi que des composés non magnétiques à base de lanthane LaRuSi et LaRuSiH ont donc été mesurés en fonction de la température. Les courbes correspondantes  $S(T)$  sont reportées à la figure 1.10. On remarque que le pouvoir thermoélectrique de CeRuSi est toujours positif, atteignant un maximum d'environ  $40 \mu\text{V}/\text{K}$  à 25 K. Au contraire, celui relatif à CeRuSiH reste faible et négatif avec un minimum autour de 65 K, avec seulement la présence d'un petit pic positif à très basse température correspondant probablement à la mise en ordre magnétique de l'hydrure (encart fig. 1.10). Les pouvoirs thermoélectriques des deux composés au lanthane sont quant à eux également faibles et négatifs,

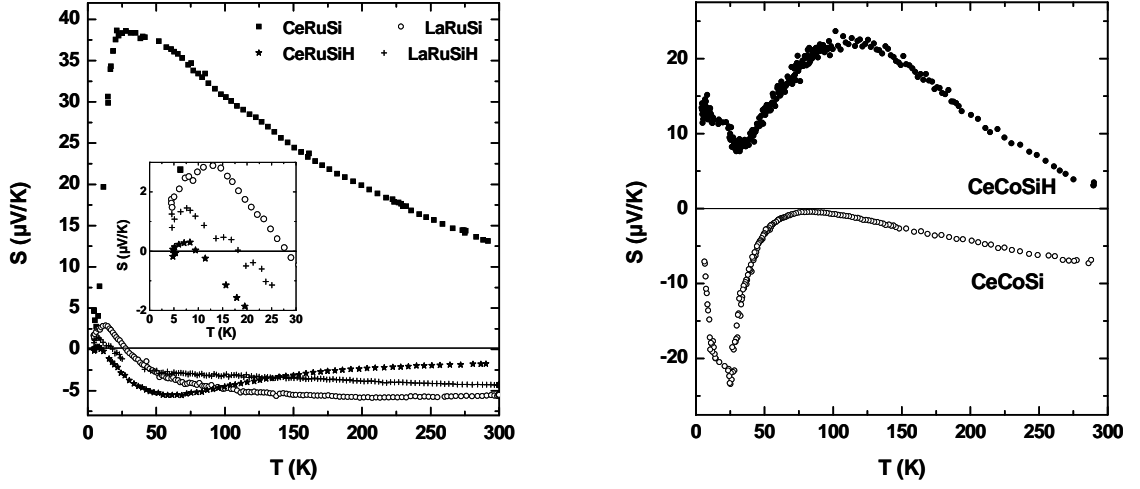


FIGURE 1.10 – *Pouvoirs thermoélectriques de CeRuSi, CeRuSiH, LaRuSi, LaRuSiH (gauche) avec un zoom entre 0 et 30 K (encart) et de CeCoSi et CeCoSiH (droite).*

excepté à basse température où ils passent par un petit maximum positif. Qualitativement, on peut dire que le pouvoir thermoélectrique de CeRuSi est plutôt important comparativement à ceux des trois autres composés qui restent faibles et négatifs comme c'est typiquement le cas pour les métaux normaux. Ces résultats sont en accord avec les mesures de résistivité qui indiquent que l'hydrure est plus métallique que le composé parent CeRuSi.

On peut comparer l'influence de l'hydruration sur l'allure de  $S(T)$  entre les deux siliciures à base de cérium, CeRuSi et CeCoSi, ce dernier cristallisant également dans la structure type CeFeSi et absorbant de l'hydrogène. La variation thermique de  $S(T)$  relative à CeCoSi et à son hydrure est représentée à la figure 1.10. Pour CeCoSi,  $S(T)$  est négatif avec un large maximum autour de 75 K, puis un minimum vers 25 K. A l'inverse, le pouvoir thermoélectrique de CeCoSiH est toujours positif avec un maximum autour de 100 K et un minimum vers 35 K. L'évolution du signe de  $S(T)$  après hydrogénation est donc inverse entre CeRuSi et CeCoSi. Cela s'explique par la modification au cours de l'hydruration de l'hybridation entre les électrons 4f et ceux de la bande de conduction : en effet, dans la séquence CeRuSi  $\rightarrow$  CeRuSiH on passe d'un composé non magnétique à un hydrure antiferromagnétique et l'effet Kondo diminue. Dans la séquence CeCoSi  $\rightarrow$  CeCoSiH on constate une transition d'un état antiferromagnétique ( $T_N = 8,8$  K) à un comportement de type fluctuation de spins et donc l'effet Kondo augmente [17], [19]. Finalement, lorsque l'effet Kondo est renforcé, le pouvoir thermoélectrique devient positif et relativement élevé

pour les composés fermion-lourd.

L'hybridation  $J_{cf}$  entre les électrons 4f et ceux de conduction peut aussi être modulée en appliquant une pression sur le composé, ce qui a été réalisé par exemple sur  $\text{CeRu}_2\text{Ge}_2$  [7] (fig. 1.11). Plus la pression appliquée est élevée, plus ce couplage est fort. On constate alors que  $S(T)$  devient progressivement positif avec un pouvoir thermoélectrique de plus en plus élevé en valeur absolue. On remarque l'effet inverse lorsque l'on hydrure CeRuSi car  $J_{cf}$  diminue. On peut donc assimiler l'hydrogénation du siliciure ternaire CeRuSi à l'application d'une pression "négative", ce qui montre qu'au cours de cette hydruration l'effet de la dilation de la maille cristalline prévaut sur l'effet électronique dû à l'apparition de liaisons Ce-H.

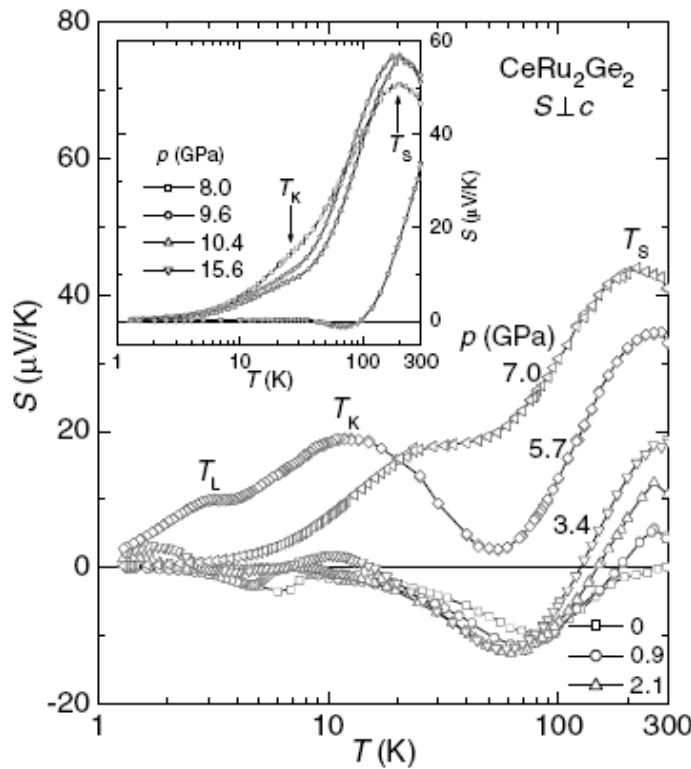


FIGURE 1.11 – Dépendance en température du pouvoir thermoélectrique  $S(T)$  de  $\text{CeRu}_2\text{Ge}_2$  pour différentes pressions appliquées (extrait de [7]).

## 1.4 Structure magnétique

Les mesures magnétiques ayant révélé deux transitions antiferromagnétiques à  $T_{N1} = 7,5 K$  et  $T_{N2} = 3,1 K$  pour l'hydruce CeRuSiH, il était intéressant de déterminer sa structure magnétique en fonction de la température. Ainsi, nous avons enregistré une série de diagrammes de diffraction de neutrons sur le spectromètre G4.1 ( $\lambda = 2,4226 \text{ \AA}$ ) du LLB (CEA-Saclay), entre 1,5 et 10 K (fig. 1.12). Cette gamme de température choisie permet d'avoir des diffractogrammes dans les domaines paramagnétique et antiferromagnétique. Ce spectromètre est particulièrement adapté à ce type d'étude car il a une très bonne résolution aux bas angles. Or, c'est dans cette zone angulaire que les contributions magnétiques sont en général les plus intenses puisque le facteur de forme magnétique et le facteur de Lorentz sont maximum.

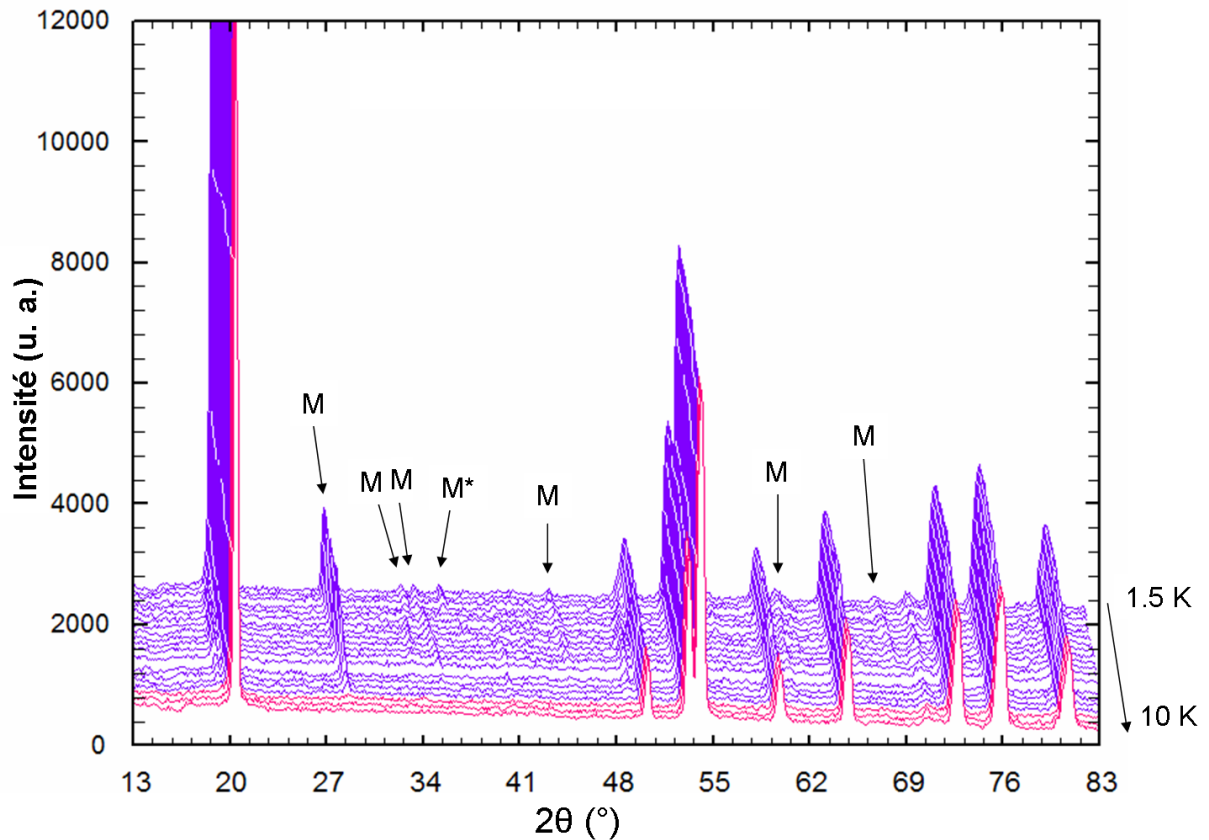


FIGURE 1.12 – Diagrammes de diffraction neutronique sur G4.1 de CeRuSiH entre 1,5 et 10 K. Les principaux pics magnétiques sont indiqués avec les labels M et M\* respectivement pour ceux apparaissant en dessous de  $T_{N1}$  et  $T_{N2}$ . Les diagrammes en rouge et ceux en bleu correspondent respectivement à des températures dans le domaine paramagnétique et dans le domaine antiferromagnétique.

A 10 K, c'est-à-dire au dessus de la température de Néel  $T_{N1}$ , seuls les pics de diffraction d'origine nucléaire sont présents : le diagramme s'indexe parfaitement avec le groupe d'espace  $P4/nmm$  et l'affinement complet ( $R_B = 3,4\%$ ) conduit à des valeurs de positions atomiques voisines de celles déterminées avec le spectromètre haute résolution 3T2. En particulier, il confirme la position des atomes d'hydrogène dans les sites tétraédriques de cérium ( $1/4 \ 3/4 \ 1/2$ ) ainsi que ces sites sont totalement remplis (taux d'occupation = 1,04(1)). Les paramètres structuraux  $z_{Ce} = 0,676(1)$  et  $z_{Si} = 0,151(1)$  sont en accord avec les données 3T2 (tableau 1.1). Les valeurs des paramètres cristallins à 10 K sont  $a = 4,1758(1) \text{ \AA}$  et  $c = 7,4884(4) \text{ \AA}$ , valeurs qui sont légèrement inférieures à celles déterminées à la température ambiante, en accord avec la contraction thermique de la maille cristalline (Rappelons les paramètres à 300 K,  $a = 4,1798(1) \text{ \AA}$  et  $c = 7,5120(4) \text{ \AA}$ ).

En dessous de la température de Néel  $T_{N1}$ , des pics de Bragg supplémentaires apparaissent sur les diagrammes de diffraction : ils traduisent l'apparition d'un ordre magnétique dans l'hydrure (fig. 1.12). On constate également l'apparition d'un autre pic magnétique à  $2\theta \approx 35^\circ$  à plus basse température, à savoir en dessous de 3 K environ (pic  $M^*$  sur la figure 1.12).

La première étape de détermination d'une structure magnétique consiste à indexer les pics de Bragg magnétiques. Cela revient à trouver le (ou les) vecteurs de propagation qui sera (seront) associés(s) à la structure magnétique, c'est-à-dire de trouver sa périodicité. Dans un premier temps, on utilise une méthode intuitive qui consiste à essayer des vecteurs de propagation simples. Si la périodicité s'avère plus compliquée, on peut déterminer les vecteurs de propagation possibles indexant l'ensemble des pics magnétiques dont on fournit les positions à un programme de calcul. Cette périodicité va alors définir la maille magnétique ou supermaille. La deuxième étape consiste ensuite à trouver un modèle de structure magnétique caractérisé par l'ensemble des moments magnétiques (directions et valeurs) portés par les différents atomes magnétiques de la supermaille. Dans CeRuSiH, seuls les atomes de cérium sont concernés avec 2 atomes par maille nucléaire.

Les modèles sont ensuite testés par la méthode de Rietveld à l'aide du programme FullProf [50]. Nous avons utilisé les longueurs de diffusion neutronique et le facteur de forme de l'ion  $Ce^{3+}$  provenant des références [51] et [52] respectivement.

Dans le cas de CeRuSiH, les pics d'origine magnétique apparaissent en dehors des contributions nucléaires, indiquant l'établissement d'un ordre antiferromagnétique, en accord avec les mesures magnétiques. A 1,5 K, ces contributions magnétiques peuvent s'indexer sur la base d'une maille magnétique deux fois plus grande que la maille cristalline suivant l'axe  $c$  et environ trois fois plus grande suivant les axes  $a$  et  $b$  : la structure magnétique est donc associée au vecteur de propagation  $\vec{k} = (k_x, k_x, 1/2)$  avec  $k_x = 1/3$ . Plus précisément, la valeur affinée  $k_x$  vaut

0.3325(1) à 1,5 K. Cette valeur légèrement inférieure à  $1/3$  semble indiquer que la structure n'est pas exactement commensurable. Cependant, l'écart entre  $k_x$  et  $1/3$  est très faible et rappelons que le programme d'affinement FullProf donne des déviations standard sans prendre en compte les erreurs systématiques. Il semble donc raisonnable de considérer la structure magnétique commensurable à 1,5 K.

Cependant, avec ce vecteur de propagation, le pic de faible intensité qui apparaît à  $2\theta \approx 35^\circ$  en dessous de 3,1 K n'est pas indexé. En revanche, il s'indexe très bien avec le vecteur de propagation  $3\vec{k} = (1 \ 1 \ 3/2)$  signalant la présence de l'harmonique d'ordre 3 de la structure magnétique associée à  $\vec{k}$ . La présence de l'harmonique d'ordre 3 suggère que la structure magnétique à 1,5 K est de type créneaux carrés. Il s'agit d'une structure dans laquelle tous les moments magnétiques sont colinéaires et de même amplitude, parallèles ou antiparallèles. C'est pourquoi, nous avons privilégié les modèles associés à des structures colinéaires.

Dans un premier temps, en ne prenant en compte que les pics indexés par le vecteur  $\vec{k}$ , le meilleur affinement du diagramme neutrons à 1,5 K, est obtenu avec une structure modulée sinusoidalement en amplitude. Cela signifie que l'amplitude du moment magnétique varie de façon sinusoidale le long de la direction de propagation  $\vec{k}$ . Dans ce modèle, les moments magnétiques du cérium sont colinéaires et parallèles à l'axe  $c$ . Pour prendre en compte la présence de l'harmonique d'ordre 3, on a inclut dans l'affinement complet deux composantes magnétiques associées au vecteur de propagation  $\vec{k}$  pour l'une et  $3\vec{k}$  pour l'autre. Entre ces deux composantes, seuls diffèrent les vecteurs de propagation et les valeurs des moments. La valeur affinée du moment magnétique pour la composante associée à  $3\vec{k}$  vaut alors environ  $1/3$  du moment magnétique de la composante associée à  $\vec{k}$  ( $\sim 0,54 \mu_B/1,63 \mu_B$ ). Cela confirme la présence d'une structure magnétique de type créneaux carrés car lorsqu'on décompose un signal carré en série de Fourier, le rapport des coefficients de Fourier des harmoniques d'ordre 1 et 3 vaut  $1/3$ . En décrivant la structure magnétique avec ces deux composantes on obtient un très bon affinement avec un moment magnétique total porté par l'atome de cérium égal à  $\mu_{Ce} = \sqrt{\mu_1^2 + \mu_3^2} = 1,71(4)\mu_B$  en prenant en compte les composantes des deux harmoniques. Les pics correspondant aux autres contributions de l'harmonique d'ordre trois ou des harmoniques d'ordre supérieur ont des intensités calculées très faibles, ce qui explique qu'ils ne sont pas visibles sur le diagramme.

Les deux atomes de cérium de la maille nucléaire portent donc des moments magnétiques qui se propagent avec la même période mais avec un certain déphasage  $\Delta\Phi$  entre eux. Ce déphasage a été affiné à  $\Delta\Phi = 281^\circ$ . Cette valeur conduit à une structure magnétique dans laquelle la séquence des moments le long de l'axe  $a$  est (+ - -) pour le cérium en position (1/4 1/4 0,668) et (+ + -) pour le cérium en position (3/4 3/4 0,332). Pour vérifier ce modèle d'une structure magnétique de modulation de type créneaux carrés, on a également réalisé l'affinement de la structure directement avec une phase magnétique unique pour décrire ce type de structure : on



décrit cette structure dans la supermaille magnétique ( $3a \ 3a \ 2c$ ) avec des moments magnétiques de même valeur, parallèles ou antiparallèles. On obtient alors un très bon affinement des intensités magnétiques ( $R_{B-mag} = 6,5 \%$ ) qui est représenté sur la figure 1.13. La figure 1.14 montre la structure magnétique de CeRuSiH à 1,5 K. La valeur du moment magnétique du cérium a été affinée à  $\mu_{Ce} = 1,68(2)\mu_B$ , ce qui est en excellent accord avec la première description de la structure. Notons que cette valeur est légèrement plus faible que celle de l'ion libre  $Ce^{3+}$  ( $2,14 \mu_B$ ). Cela confirme la présence d'un effet Kondo modéré dans cet hydrure, mais l'effet du champ cristallin peut également expliquer cette diminution de la valeur du moment.

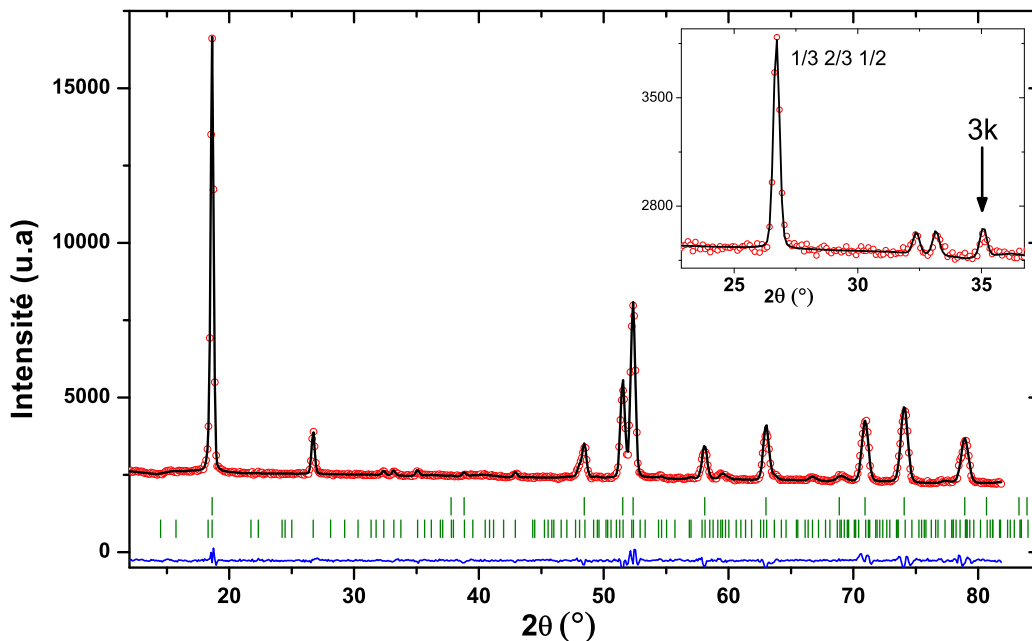


FIGURE 1.13 – Affinement du diffractogramme de neutrons de CeRuSiH à 1,5 K avec le modèle d'une structure de modulation créneaux carrés. Les profils expérimentaux, affinés, ainsi que la fonction différence sont représentés respectivement en rouge (ronds), en noir (trait plein) et en bleu (bas). Les barres verticales correspondent aux positions de Bragg nucléaires et magnétiques. L'encart représente un zoom entre  $23^\circ$  et  $37^\circ$  avec le pic magnétique principal ( $1/3 \ 2/3 \ 1/2$ ) et la flèche indique la position du pic le plus intense de l'harmonique  $3\mathbf{k}$ .

Lorsque la température augmente au delà de 1,5 K, l'intensité des pics magnétiques diminue comme on peut le voir à la figure 1.15 pour le pic magnétique le plus intense. De plus, le pic traduisant la présence de l'harmonique d'ordre trois à  $2\theta \approx 35^\circ$  disparaît totalement à 3,1 K. Les affinements réalisés aux différentes températures, en séparant les harmoniques  $\vec{k}$  et  $3\vec{k}$ ,

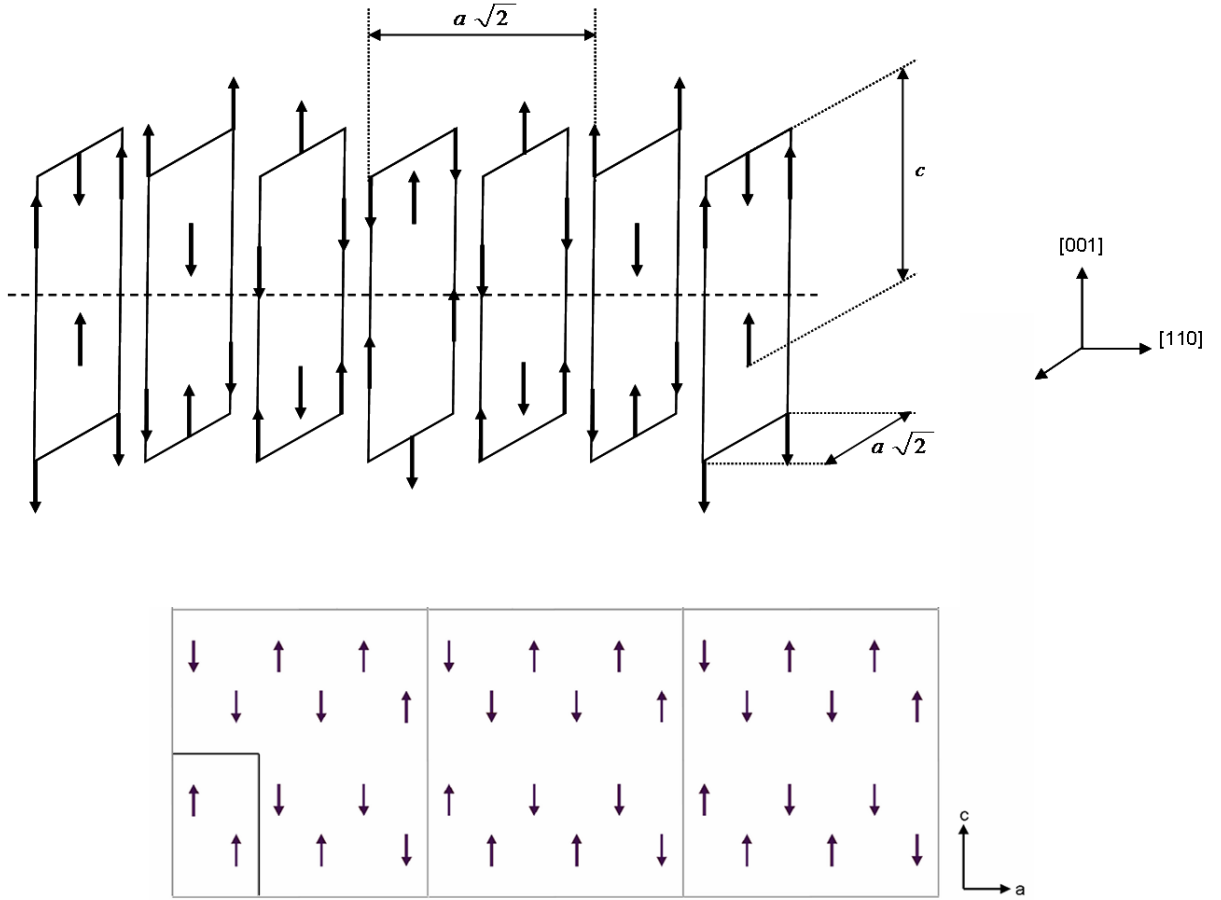


FIGURE 1.14 – Représentation schématique de la structure magnétique de modulation créneaux carrés de  $CeRuSiH$  à 1,5 K. La figure du bas correspond à la projection de cette structure dans le plan  $(a, c)$ , le grand rectangle délimitant la maille magnétique et le petit la maille nucléaire.

nous ont permis de suivre l'évolution en température du moment magnétique total porté par le cérium. La figure 1.16 montre la variation thermique de  $\mu_{Ce}$  calculée avec les composantes des harmoniques  $\vec{k}$  et  $3\vec{k}$ .

D'autre part, sur la figure 1.15 on constate également que le pic magnétique le plus intense a une position fixe pour  $T < 3$  K alors qu'il se déplace vers les grands angles quand la température augmente à partir de 3 K. Ce déplacement traduit une diminution de la valeur  $k_x$  pour  $T > 3$  K, qui est représentée sur la figure 1.16. En résumé, quand la température augmente et atteint 3 K, on observe que l'harmonique d'ordre 3 disparaît et que la valeur  $k_x$  décroche de la valeur commensurable  $1/3$ . **Ces résultats montrent qu'à la température de transition  $T_{N2}$ , la structure de modulation créneaux carrés commensurable devient purement sinusoïdale et incommensurable.** Le vecteur de propagation devient alors  $\vec{k} = (k_x, k_x, 1/2)$  avec  $k_x$  inférieur à  $1/3$  et décroissant quand la température augmente. La structure magnétique de

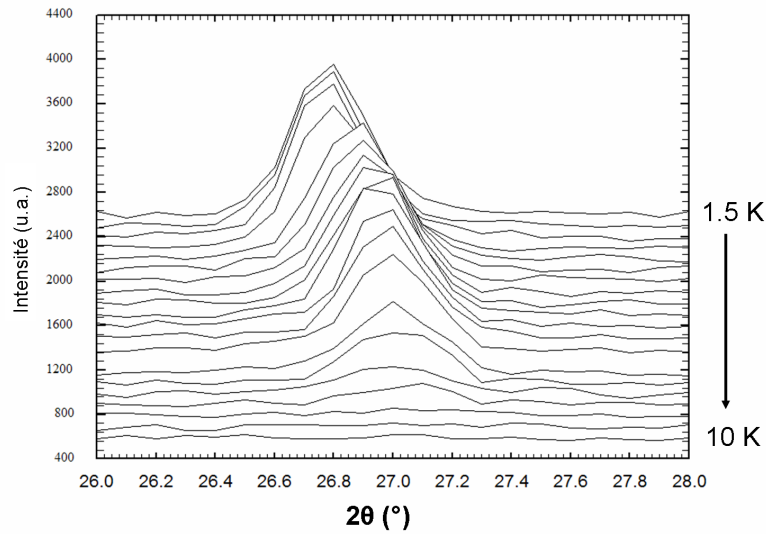


FIGURE 1.15 – Dépendance en température de la position du pic magnétique le plus intense pour  $1,5 \text{ K} < T < 10 \text{ K}$ . Les différentes températures sont : 1.5, 2.1, 2.6, 2.8, 3.1, 3.3, 3.5, 3.7, 3.9, 4.0, 4.5, 5.0, 5.5, 6.0, 6.5, 7.0, 7.3, 7.6, 7.9 et 10 K.

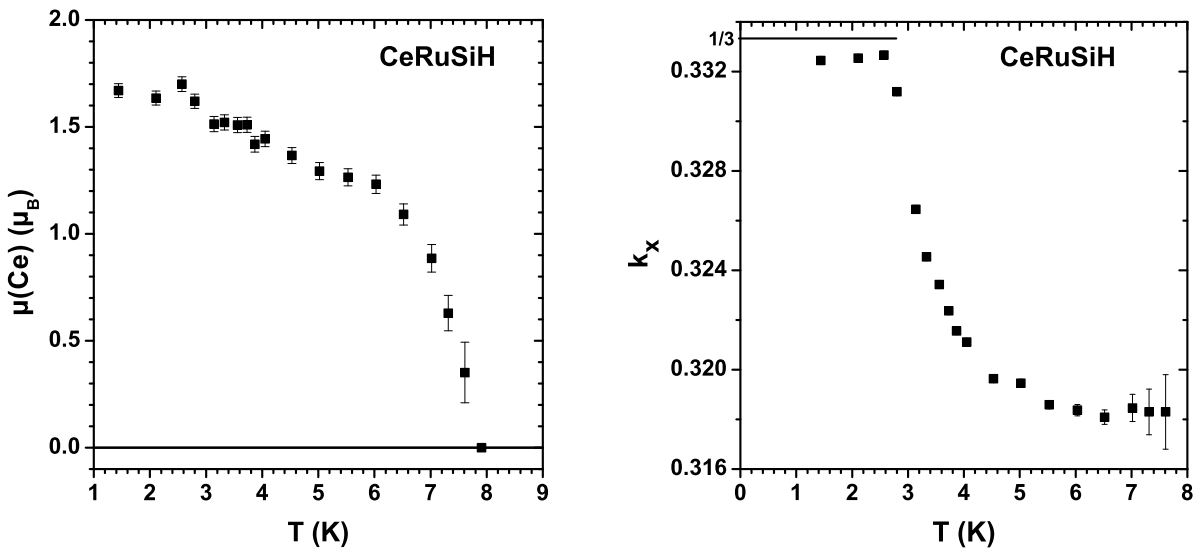


FIGURE 1.16 – Evolution en fonction de la température de la valeur du moment magnétique porté par le cérium dans CeRuSiH (gauche) et de la composante  $k_x$  du vecteur de propagation  $\mathbf{k} = (k_x, k_x, 1/2)$  associé à la structure magnétique de l'hydrure (droite).

CeRuSiH à 4 K est représentée à la figure 1.17.

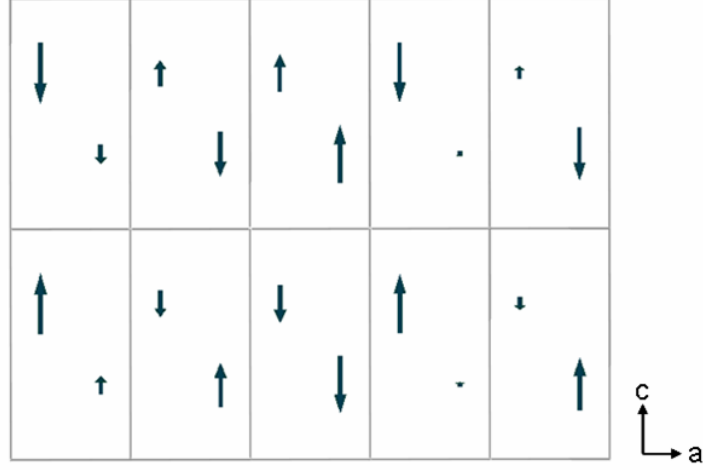


FIGURE 1.17 – *Projection dans le plan (a, c) de la structure magnétique de modulation sinusoïdale de CeRuSiH à 4 K. Seuls les moments portés par les atomes de cérium sont représentés ainsi que les mailles nucléaires délimitées par les rectangles.*

La transition à  $T_{N2}$  est notamment détectée par les mesures de chaleur spécifique avec l'apparition d'une décroissance dans la courbe  $C_p/T(T)$  (fig. 1.8). Cette même constatation a été faite pour les composés  $\text{TbRu}_2\text{Si}_2$  et  $\text{TbNi}_2\text{Si}_2$  pour lesquels cette anomalie est aussi la signature d'une transition d'une structure de modulation sinusoïdale à une structure de modulation créniaux carrés [53][54].

La structure magnétique de CeRuSiH étant maintenant connue, il est intéressant d'essayer d'expliquer les deux transitions métamagnétiques mises en évidence dans les courbes d'aimantation  $M(\mu_0 H)$  (fig. 1.7). Rappelons que dans la maille magnétique (3a 3b 2c), la structure consiste en une succession de séquences (+ + -) (+ - -) (- - +) (- + +) le long de l'axe  $c$  (fig. 1.14). Un modèle quantitatif pour expliquer la première transition induite par le champ  $H_{C1}$  est de considérer que ce saut d'aimantation est provoqué par le retournement des moments magnétiques - situés dans les séquences (+ + -) (et (- + +))(on suppose que le champ magnétique appliqué est dirigé dans le sens +). La structure magnétique de CeRuSiH deviendrait une succession de séquences ferro- ou ferrimagnétiques (+ + +) (+ - -) (- - +) (+ + +) suivant l'axe  $c$ . Les spins concernés par ce basculement sont au nombre de 6 sur 36 présents dans la maille magnétique et sont situés aux côtes  $z = 0,33$  et  $z = 1+0,66$ . Dans ce cas, cela entraînerait un saut de l'aimantation de  $2 \times 6/36.M_S$  soit  $M_S/3$ ,  $M_S$  étant l'aimantation à saturation par atome de cérium. Expérimentalement, on observe sur les courbes d'aimantation un saut d'environ  $0,43 \mu_B/Ce$  à  $H_{C1}$  (fig. 1.7).

Si on considère que la saturation est presque atteinte à 9 T et 2 K avec une aimantation d'environ  $1,2 \mu_B/\text{Ce}$ , l'augmentation brusque de l'aimantation à la première transition métamagnétique correspond effectivement à environ  $1/3$  de  $M_S$ .

La deuxième transition métamagnétique induite par le champ  $H_{C2}$  correspondrait alors au retournement des spins - dans les séquences (+ - -) (ou (- - +)), ce qui conduirait à une structure ferromagnétique avec les moments parallèles au champ appliqué. Cette deuxième transition métamagnétique est plus difficile à induire car elle entraîne le basculement de 12 moments sur 36. Cela correspond à un saut de l'aimantation d'environ  $2/3$  de  $M_S$ , ce qui est effectivement observé. Ce scénario qui est représenté schématiquement à la figure 1.18 reste cependant à confirmer avec des mesures de diffraction neutronique sous champ magnétique. Notons toutefois que la présence de transitions métamagnétiques est courante dans les structures antiferromagnétiques colinéaires.

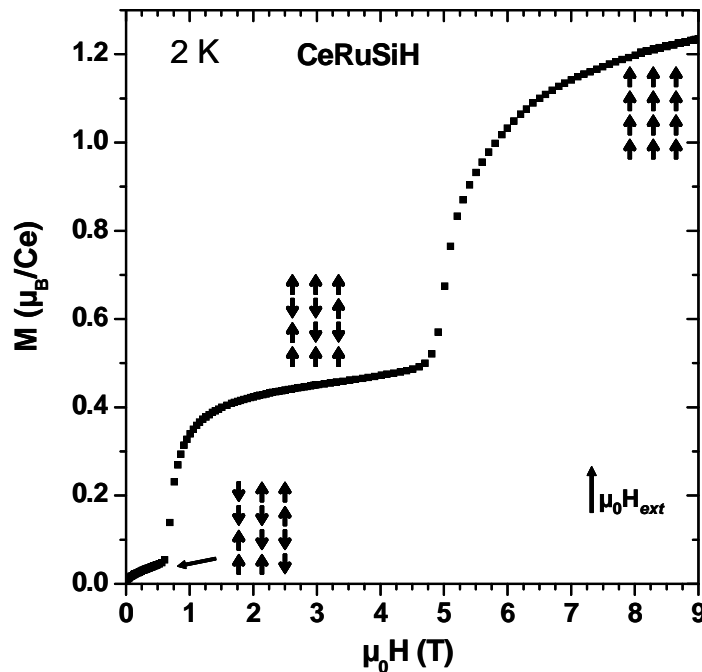


FIGURE 1.18 – Schématisation des transitions métamagnétiques lors de l'évolution de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué.

## Discussion

La structure magnétique de CeRuSiH est très différente de celles des composés magnétiques non hydrogénés RTX (R = terre rare, T = Fe, Co, Ru et X = Si ou Ge) cristallisant dans la structure-type CeFeSi. En effet, contrairement à CeRuSiH, les structures magnétiques connues de ces intermétalliques RTX sont toutes commensurables avec un vecteur de propagation  $\vec{k} = (0, 0, 1/2)$  ou  $\vec{k} = (0, 0, 0)$  (fig. 1.19) [55]. Ces structures peuvent être classées selon le signe des différentes interactions d'échange R-R entre atomes de terre rare. Plusieurs interactions sont à considérer (fig. 1.19) :  $J_0$  dans les plans R,  $J_1$  entre les plans R séparés par les plans T et X et  $J_2$  entre les plans R les plus proches. Dans les composés RTX pour lesquels la structure magnétique est connue, l'interaction  $J_0$  est toujours positive alors que  $J_1$  et  $J_2$  sont positives ou négatives selon la nature du métal de transition T (fig. 1.19). Le cas de CeRuSiH est plus complexe car on observe un mélange des types d'interactions du fait de la modulation de la structure : 2/3 des interactions  $J_0$  et  $J_2$  sont négatives alors que 1/3 des interactions  $J_1$  sont négatives.

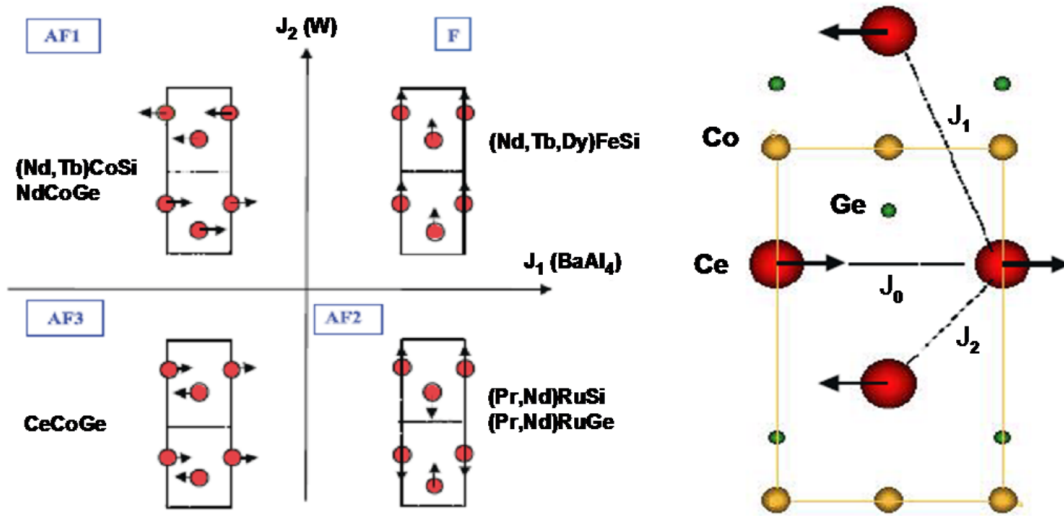


FIGURE 1.19 – Classification des différentes structures magnétiques des composés RTX de structure type CeFeSi en fonction des interactions  $J_0$ ,  $J_1$  et  $J_2$  définies à droite de la figure pour la structure CeCoGe [55].

Finalement, la structure magnétique de CeRuSiH ne ressemble pas à celles des intermétalliques RTX connus. En revanche, elle présente davantage de points communs avec certains composés cristallisant dans la structure-type ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> comme NdRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> et TbRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. Ces deux siliciures présentent des structures magnétiques incommensurables, sinusoïdales juste en dessous

de  $T_N$  puis de modulation créniaux carrés à plus basse température [53][56][57]. Cette observation peut être reliée à la similarité des distances interatomiques entre les atomes de cérium et ses ligands. Comme déjà mentionné dans la partie 1.2.2, dans CeRuSiH les distances  $d_{Ce-Ru}$  et  $d_{Ce-Si}$  dans les antiprismes  $[Ce_4Ru_4]$  sont plus proches de celles existantes dans  $CeRu_2Si_2$  que de celles présentes dans CeRuSi. Or, la nature des structures magnétiques des intermétalliques  $RT_2X_2$  semble dépendre fortement du rapport  $a/c$  des paramètres cristallins et donc du métal de transition T [58][59]. Pour  $a/c < 0,415$ , on constate une simple mise en ordre magnétique colinéaire, comme dans les composés avec  $T = Rh, Co, Cu, Fe$  et  $Ir$ . Alors que pour  $a/c > 0,415$ , on observe des structures magnétiques modulées comme dans les intermétalliques avec  $T = Os, Pd, Au$  et  $Ru$ . Dans  $CeRu_2Si_2$ , la structure cristalline peut être décrite comme un empilement de couches d'antiprismes  $[Ce_4Ru_4]$  (fig. 1.4). Le paramètre  $a$  est équivalent à celui de CeRuSiH (distance  $d_{Ce-Ce}$  dans les antiprismes) et  $c$  correspond à 4 fois l'épaisseur des antiprismes. Si on calcule alors le rapport  $a/c$  équivalent pour CeRuSiH, c'est-à-dire en prenant comme valeur de  $c$  4 fois l'épaisseur des antiprismes, on trouve  $(\frac{a}{c})_{eq} = 0,421$ , soit plus que 0,415. Par analogie, CeRuSiH est donc situé parmi les composés pour lesquels on s'attend à une structure modulée, ce qui est effectivement le cas. Cette comparaison confirme les similitudes entre l'hydrure et certains composés  $RT_2X_2$ .

On peut aller un peu plus loin dans la comparaison avec les composés  $RT_2X_2$ . En effet, on constate un comportement magnétique de CeRuSiH similaire à celui des solutions solides  $CeRu_2(Si_{1-x}Ge_x)_2$  et  $(Ce_{1-x}La_x)Ru_2Si_2$  [60][61]. Rappelons que ces solutions solides dérivent du composé fermion-lourd  $CeRu_2Si_2$  qui est non ordonné magnétiquement à longue distance au dessus de 20 mK mais qui présente cependant un ordre magnétique à courte distance mis en évidence par des expériences de diffusion neutronique [62]. Il a été montré qu'un ordre magnétique à longue distance pouvait être induit en dilatant la maille cristalline et cela en substituant Ce ou Si par un atome de rayon plus élevé comme La ou Ge. Cette substitution peut être considérée comme l'application d'une pression "négative" sur  $CeRu_2Si_2$  tout comme l'effet de l'hydruration sur CeRuSi. Il est intéressant de noter que dans les deux cas l'application d'une pression "négative" entraîne l'apparition d'un ordre antiferromagnétique.

Dans l'état antiferromagnétique de  $CeRu_2(Si_{0.84}Ge_{0.16})_2$  par exemple (fig. 1.20), la structure magnétique juste en dessous de  $T_N$  est incommensurable avec un vecteur de propagation  $\vec{k}_1 = (k_1, 0, 0)$ . La valeur  $k_1 = 0,308$  est proche de la valeur  $k_x$  mesurée dans CeRuSiH, ce qui signifie que la période de modulation le long de l'axe  $a$  est similaire entre les deux composés. De plus, lorsqu'on applique un champ magnétique suivant l'axe  $c$  du monocristal de  $CeRu_2(Si_{0.84}Ge_{0.16})_2$  à température constante, on induit une transition métamagnétique et le vecteur de propagation de la structure devient  $\vec{k}_2 = (k_1, k_1, 0)$  juste en dessous de  $T_N$  et  $\vec{k}_3 = (1/3, 1/3, 0)$  à plus basse température. On retrouve bien la modulation dans le plan  $(a, b)$  de CeRuSiH. Enfin, dans

$\text{CeRu}_2(\text{Si}_{0.84}\text{Ge}_{0.16})_2$  et  $(\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2})\text{Ru}_2\text{Si}_2$ , on observe une deuxième transition à  $T_L$  en dessous de  $T_N$  qui correspond au blocage de la période de la modulation, associée à l'apparition d'une structure magnétique de modulation crêteaux carrés. Cette transition est donc très semblable à celle déterminée dans  $\text{CeRuSiH}$  à  $T_{N2}$ .

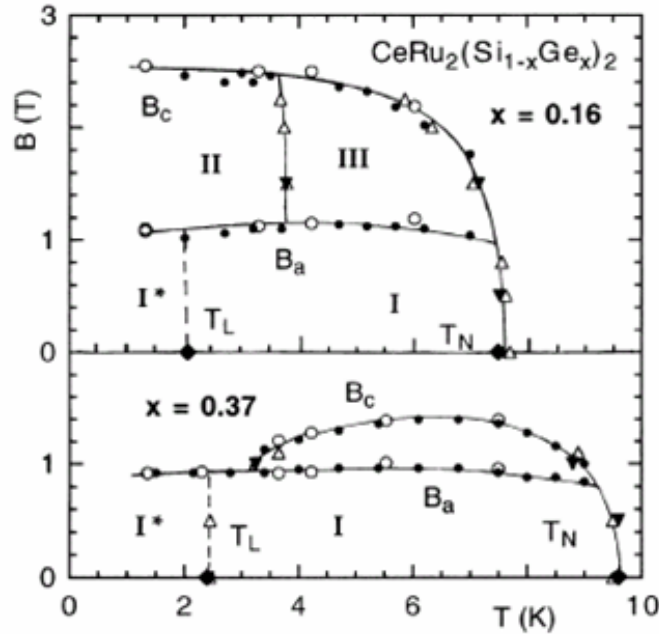


FIGURE 1.20 – Diagramme de phase ( $B, T$ ) pour  $\text{CeRu}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$  (monocristal) extrait de la référence [62].

## 1.5 Conclusion

L'étude sur l'hydrogénation de  $\text{CeRuSi}$  a montré que ce siliciure ternaire absorbe de l'hydrogène à 523 K lorsqu'il est exposé à une pression de 4 MPa d'hydrogène. La formation de l'hydrure  $\text{CeRuSiH}$  ne modifie pas le groupe d'espace initial mais induit une forte dilatation anisotrope de la maille cristalline.

La diffraction neutronique sur poudre a permis de localiser les atomes d'hydrogène dans les sites tétraédriques de cérium  $[\text{Ce}_4]$  et d'établir que ces sites sont totalement occupés. L'hydrure cristallise donc dans la structure de type  $\text{ZrCuSiAs}$  commune à de nombreux composés supraconducteurs.

D'autre part, les différentes mesures magnétiques, électriques et de chaleur spécifique ont révélé la présence de deux transitions antiferromagnétiques à  $T_{N1} = 7,5 \text{ K}$  et  $T_{N2} = 3,1 \text{ K}$ .



Cela montre que l'hydruration de CeRuSi entraîne une transition d'un état non magnétique Kondo à un état antiferromagnétique. La diffraction neutronique a alors permis de déterminer les structures magnétiques de CeRuSiH en fonction de la température, à savoir :

- une structure magnétique colinéaire, sinusoïdale et incommensurable entre  $T_{N1}$  et  $T_{N2}$ .
- une structure colinéaire, de modulation créneaux carrés et commensurable en dessous de  $T_{N2}$  avec comme vecteur de propagation  $\vec{k} = (1/3 \ 1/3 \ 1/2)$ .

Dans les intermétalliques à base de cérium, les propriétés physiques sont gouvernées par la compétition entre les interactions de type RKKY et de type Kondo, qui sont influencées par la force de l'interaction  $J_{cf}$  entre électrons 4f(Ce) et ceux de la bande de conduction [5]. En général, cette interaction  $J_{cf}$  est renforcée quand on applique une pression sur un composé favorisant les interactions de type Kondo. L'hydruration de CeRuSi a entraîné une augmentation du volume molaire et parallèlement une diminution de l'effet Kondo avec apparition d'un ordre magnétique. L'hydrogénation semble donc jouer le rôle de l'application d'une pression négative. Mais l'insertion d'hydrogène induit également un effet électronique du à l'apparition de la liaison Ce-H pouvant favoriser la désaimantation du cérium. Au cours de la formation de l'hydrure CeRuSiH, l'effet de la dilatation de la maille est donc prépondérant par rapport à l'effet électronique. Ces résultats ont été confirmés par des calculs de structure électronique (théorie de la fonctionnelle de la densité) et par l'analyse des propriétés des liaisons chimiques de l'hydrure basée sur l'énergie de liaison covalente [63] : les résultats suggèrent que l'effet de l'établissement de la liaison Ce-H ne prévaut pas sur la dilatation de la maille cristalline favorisant l'ordre magnétique. Après hydrogénation, les niveaux d'énergie 4f(Ce) sont davantage localisés d'après les calculs de "spin non polarisés".

L'insertion d'hydrogène conduit CeRuSi d'un état fermion-lourd à un état ordonné magnétiquement avec un faible effet Kondo. Pour CeCoSi et CeCoGe on constatait l'inverse puisque l'hydrogénation de ces composés supprimait l'ordre antiferromagnétique, malgré l'augmentation du volume molaire. Cette compétition entre les effets de la dilatation de la maille et de l'apparition de la liaison Ce-H est probablement contrôlée par la longueur de la distance Ce-H, qui s'avère être effectivement plus élevée dans CeRuSiH que dans CeCoSiH et CeCoGeH (section 1.2.2). L'étude de ces hydrures par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) a effectivement montré une forte interaction Ce-H avec transfert partiel de la densité électronique du cérium à l'hydrogène via le recouvrement orbitalaire [20].

Cette étude a donc permis de mieux comprendre la compétition entre ces deux effets antagonistes lors de l'hydrogénation des composés à base de cérium de cette famille. Elle a notamment révélé que l'insertion d'hydrogène induit une transition intéressante d'un composé fermion-lourd non magnétique (CeRuSi) à un composé antiferromagnétique complexe (CeRuSiH).

Les hydrures antiferromagnétiques  
 $\text{RMnXH}$  ( $\text{R} = \text{Ce, Nd}$  et  $\text{X} = \text{Si, Ge}$ )

---

Les composés RTX n'étant pas riches en élément de transition T, celui-ci est rarement porteur d'un moment magnétique. Mais le manganèse fait exception à cette règle car il possède peu d'électrons 3d et les électrons de conduction ne suffisent pas à remplir sa bande 3d. Par exemple, Welter *et al.* ont montré par diffraction neutronique que le sous-réseau du manganèse s'ordonne antiferromagnétiquement dans CeMnSi, CeMnGe, NdMnSi et NdMnGe à des températures proches de l'ambiante [64][65]. Ces composés présentent donc la particularité d'avoir deux sous-réseaux magnétiques, celui de la terre rare et celui du manganèse, qui peuvent alors interagir plus ou moins l'un avec l'autre.

L'hydruration des composés équiatomiques RMnX est donc susceptible de modifier leurs structures magnétiques puisque les changements structuraux induits par l'insertion d'hydrogène engendrent de nouvelles interactions d'échange. On sait notamment que les propriétés magnétiques du manganèse dépendent fortement des distances Mn-Mn qui peuvent être modifiées par insertion d'hydrogène. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés à l'hydrogénation des intermétalliques CeMnSi, CeMnGe, NdMnSi et NdMnGe. En outre, ce choix permettra de comparer l'influence relative de la nature de la terre rare et de l'élément X sur les propriétés physiques des hydrures.

Après quelques rappels sur les intermétalliques de départ RMnX, on s'intéressera aux propriétés cristallographiques et magnétiques des hydrures formés. Puis une importante partie de ce chapitre sera consacrée à la détermination des structures magnétiques de ces composés. Les résultats seront particulièrement détaillés et discutés pour NdMnSiH car il s'avère être l'échantillon le plus pur chimiquement. Nous verrons que son comportement magnétique est représentatif des quatre hydrures étudiés. Enfin, une dernière partie en guise de perspective traitera de la déshydruration de NdMnSiH observée "in-situ" en diffraction neutronique sur poudre.

## 2.1 Synthèse et structure cristallographique des hydrures

Les composés parents RMnX cristallisent dans la structure quadratique type CeFeSi (groupe d'espace P4/nmm) qui a été décrite précédemment dans l'introduction de la partie 1. Les structures cristallines de CeMnSi, CeMnGe, NdMnSi et NdMnGe ont été déterminées par Welter *et al.* par diffraction neutronique sur poudre [64][65] et diffraction des rayons X sur monocristal [66]. Comme pour CeRuSi, les positions atomiques sont R ( $1/4 \ 1/4 \ z_R$ ), Mn ( $3/4 \ 1/4 \ 0$ ) et X ( $1/4 \ 1/4 \ z_X$ ). Les paramètres d'affinement de la structure se réduisent donc aux paramètres de maille ainsi qu'aux coordonnées fractionnaires  $z$  de la terre rare R et de l'élément X.

La synthèse des hydrures RMnXH suit la même procédure que celle décrite en détail pour

CeRuSiH dans le chapitre 1. Après fusion au four à arc des éléments massifs, les composés RMnX ont été recuits pendant 1 mois à 1073 K. Ces composés ont ensuite été exposés à une pression de 4 MPa de dihydrogène à 523 K pendant 2 jours environ.

Les hydrures formés ont été analysés par diffraction des rayons X sur poudre. Les diffractogrammes relatifs à NdMnSiH, NdMnGeH, CeMnSiH et CeMnGeH sont représentés sur les figures 2.1 et 2.2. Tous les diffractogrammes s'indexent avec le groupe d'espace  $P4/nmm$  et sont correctement affinés avec le modèle de la structure type ZrCuSiAs. Rappelons que les atomes d'hydrogène sont trop légers pour être visibles en diffraction des rayons X. Cependant, on note la présence de certaines impuretés, ce qui est souvent le cas dans les composés à base de manganèse car la température de fusion du Mn est basse ; il peut donc se volatiliser. La composition finale après fusion est donc souvent légèrement déficitaire en Mn par rapport à la composition initiale souhaitée, ce qui peut donner lieu à l'apparition d'impuretés. Celles-ci sont présentes en quantité variable selon les hydrures, tout comme le composé initial non hydruré. Dans le diffractogramme de l'hydrure NdMnSiH seul un pic diffus n'est pas indexé indiquant la présence d'une phase parasite en très faible quantité qui n'est ni NdMnSi ni NdMn<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (fig. 2.1). Dans l'échantillon relatif à NdMnGeH on remarque l'existence d'une faible quantité de NdMnGe (moins de 2 % massique), de NdMn<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> (moins de 4 % massique), ainsi que d'une autre impureté non identifiée (fig. 2.1). Pour CeMnSiH le diffractogramme révèle la phase CeMn<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> ( $\sim 1$  % massique) et une autre phase non identifiée (fig. 2.2). Enfin, dans l'échantillon de CeMnGeH on constate qu'une quantité significative de la phase initiale CeMnGe est encore présente ( $\sim 11$  % massique) (fig. 2.2). On observe souvent les impuretés de stoechiométrie RMn<sub>2</sub>X<sub>2</sub> car ce sont des phases très stables et donc faciles à synthétiser. Les phases non identifiées correspondent probablement à des composés binaires ou à des oxydes. Finalement, NdMnSiH est le plus pur des quatre échantillons synthétisés. C'est pourquoi une étude plus approfondie lui sera consacrée par la suite.

Les structures cristallographiques des hydrures ont également été déterminées par diffraction neutronique sur poudre sur le spectromètre G4.1. Ces mesures confirment que NdMnSiH, NdMnGeH, CeMnSiH et CeMnGeH cristallisent dans la même structure que CeRuSiH. En particulier, elles montrent que l'hydrogène est inséré dans les pseudo-tétraèdres de cérium ou de néodyme en position  $(1/4 \ 3/4 \ 1/2)$  et que ces sites sont totalement occupés. Les paramètres cristallins et les coordonnées fractionnaires  $z_R$  et  $z_X$  déterminés par diffraction neutronique sont en accord avec ceux issus de la diffraction des rayons X sur poudre. Toutefois, comme la qualité des affinements neutrons est meilleure que celle des affinements RX (problèmes d'absorption souvent observés dans les intermétalliques à base de terres rares), on a choisi de conserver les paramètres d'affinement issus de la diffraction de neutrons. Ces paramètres sont reportés dans le tableau 2.1, avec à titre comparatif, ceux relatifs aux composés initiaux RMnX.

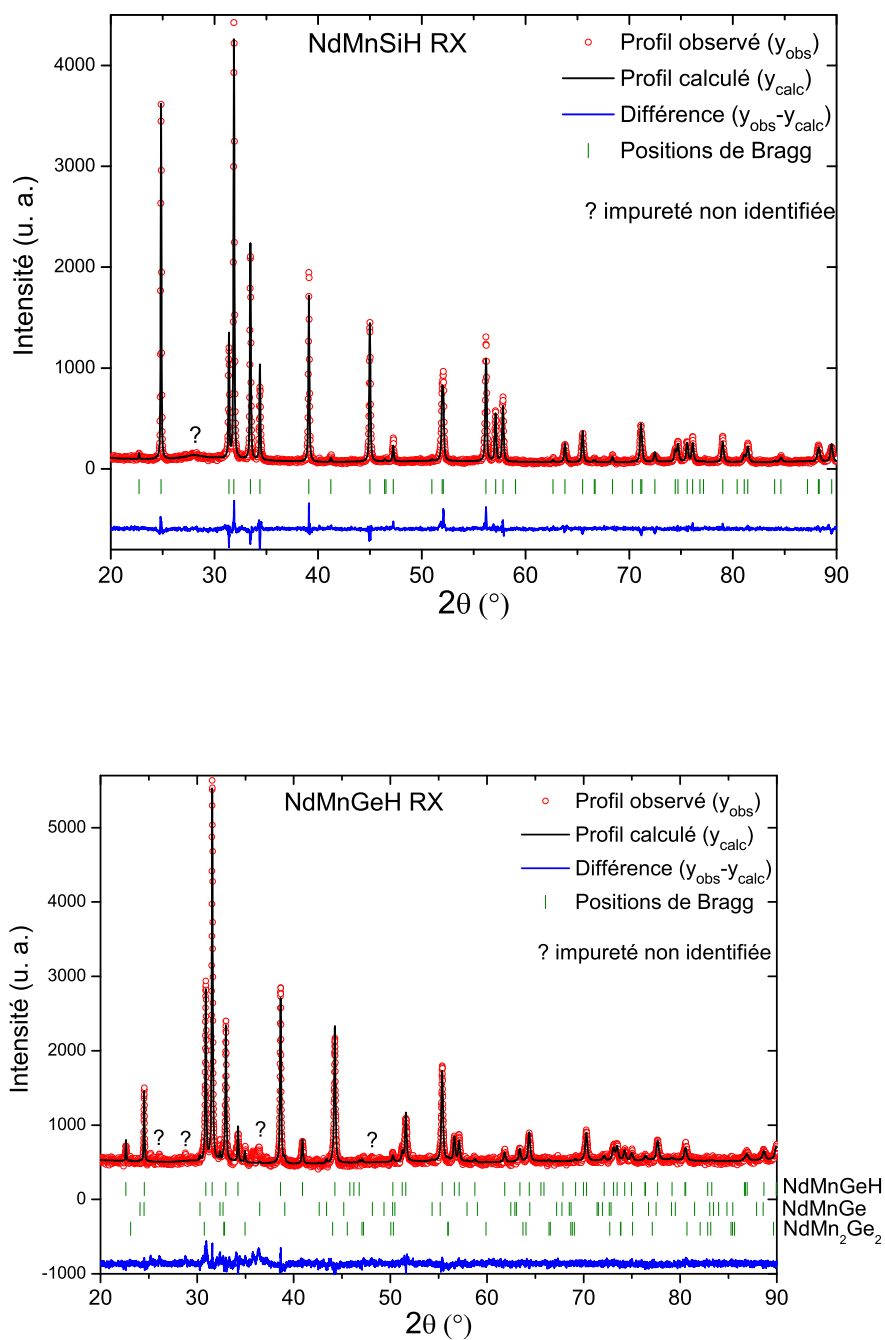


FIGURE 2.1 – Affinements par la méthode de Rietveld des diffractogrammes de rayons X sur poudre de  $\text{NdMnSiH}$  (haut) et  $\text{NdMnGeH}$  (bas) à 300 K.

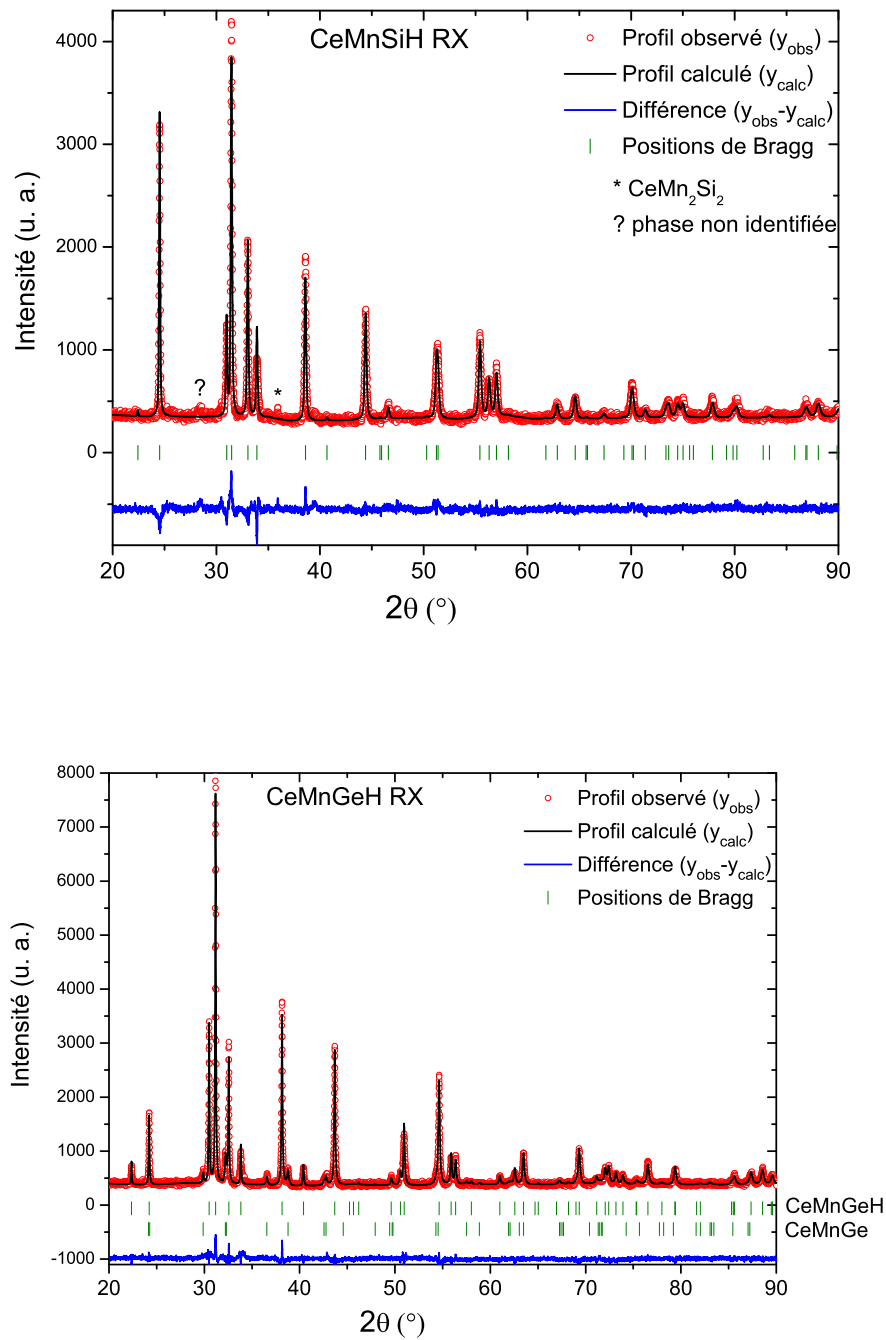


FIGURE 2.2 – Affinements par la méthode de Rietveld des diffractogrammes de rayons X sur poudre de  $\text{CeMnSiH}$  (haut) et  $\text{CeMnGeH}$  (bas) à 300 K.

	NdMnSi	NdMnSiH	NdMnGe	NdMnGeH
a (Å)	4,103(2)	4,0260(2)	4,178(2)	4,0895(3)
c (Å)	7,284(5)	7,8140(4)	7,342(5)	7,8404(5)
$z_R$	0,666(2)	0,661(1)	0,6588(6)	0,655(1)
$z_X$	0,206(2)	0,188(1)	0,2210(6)	0,199(1)
occ.(H)		0,98(2)		1,04(3)
	CeMnSi	CeMnSiH	CeMnGe	CeMnGeH
a (Å)	4,125(1)	4,0741(3)	4,226(1)	4,1435(1)
c (Å)	7,285(2)	7,9123(6)	7,386(3)	7,9523(2)
$z_R$	0,665(1)	0,659(2)	0,660(1)	0,6574(4)
$z_X$	0,200(1)	0,181(2)	0,2180(4)	0,1941(3)
occ.(H)		1,03(4)		0,99(3)

TABLE 2.1 – Paramètres cristallins et valeurs de  $z_R$  et  $z_X$  des positions atomiques de R et X pour les ternaires RMnX [64][65] et leurs hydrures à température ambiante. Ces valeurs sont issues de la diffraction neutronique sur poudre (données 3T2 pour CeMnGeH). Pour les hydrures, les chiffres entre parenthèses correspondent aux déviations standard fournies par le programme FullProf.

Des mesures complémentaires de diffraction neutronique ont été réalisées sur le spectromètre haute résolution 3T2 pour CeMnGeH. Les données, enregistrées à 325 K, ont été analysées en supposant la structure cristallographique similaire à celle de CeRuSiH [67]. On obtient effectivement un bon affinement du diffractogramme avec ce modèle, qui conduit aux paramètres structuraux récapitulés dans le tableau 2.2. En particulier, les atomes d'hydrogène occupent les sites 2b (1/4 3/4 1/2) avec un taux d'occupation de 0,99(3). L'affinement qui est représenté à la figure 2.3 correspond à un facteur de confiance  $R_{B-nucl.} = 6,6 \%$ . Les paramètres structuraux sont en bon accord avec ceux déterminés à partir des données G4.1 ou des rayons X. Cependant, comme on le verra par la suite, CeMnGeH est magnétique à la température ambiante, ce qui implique d'ajouter une phase magnétique dans l'affinement. Nous reviendrons sur cette phase magnétique dans le paragraphe consacré aux structures magnétiques. Notons que la phase résiduelle CeMnGe observée en DRX n'apparaît pas distinctement sur le diffractogramme, probablement à cause du bruit de fond diffus élevé.

En comparaison avec l'hydruration de CeRuSi, on constate les mêmes effets de l'hydrogénation sur l'évolution des paramètres cristallins et des positions atomiques de la terre rare et de l'élément X (tableau 2.1). En effet,  $a$  diminue légèrement (- 1,8 % en moyenne) alors que  $c$

Atome	Site	x	y	z	occ.	$B_{ISO}$ ( $\text{\AA}^2$ )
CeMnGeH						
Ce	2c	1/4	1/4	0,6574(4)	1	0,74(4)
Mn	2a	3/4	1/4	0	1	0,96(6)
Ge	2c	1/4	1/4	0,1941(3)	1	0,91(3)
H	2b	1/4	3/4	1/2	0,99(3)	2.2(1)
$R_B = 6,6 \%$						

TABLE 2.2 – Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique à  $T = 325$  K pour  $CeMnGeH$  (données neutrons 3T2).

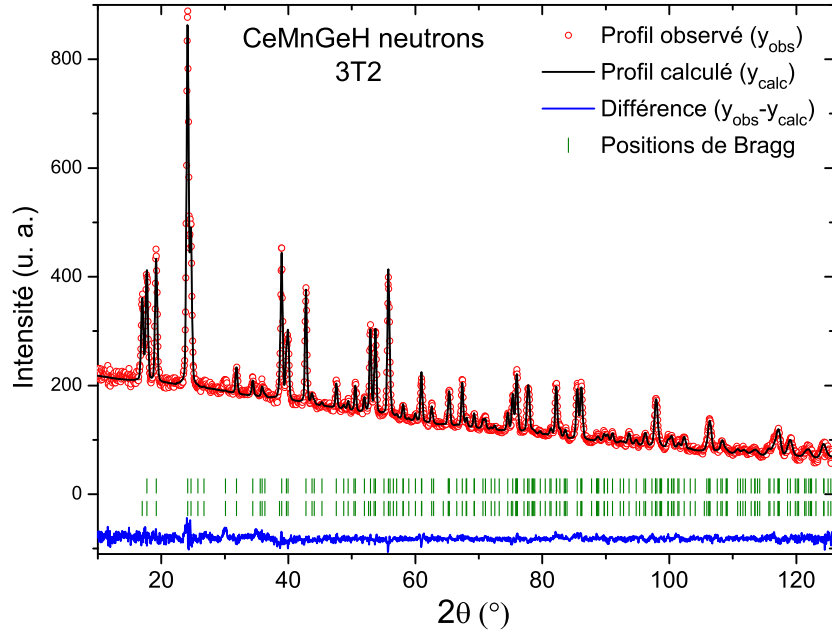


FIGURE 2.3 – Affinement par la méthode de Rietveld du diffractogramme de neutrons sur poudre ( $\lambda = 1,226$   $\text{\AA}$ ) de  $CeMnGeH$  à 325 K. Les deux séries d'indexation correspondent respectivement aux phases nucléaire et magnétique.

augmente fortement (+ 7,6 % en moyenne). De plus, la position des atomes Si ou Ge est fortement affectée par l'insertion d'hydrogène contrairement à la position des atomes de la terre rare. A partir de ces paramètres, on peut calculer les distances interatomiques dans ces composés, les principales étant indiquées dans le tableau 2.3. On note en particulier que l'hydruration induit



une diminution des distances intraplanaires Mn-Mn et une augmentation des distances R-R dans les tétraèdres  $[R_4]$  et R-Mn dans les antiprismes  $[R_4Mn_4]$ .

	NdMnSi	NdMnSiH	NdMnGe	NdMnGeH
R-4R	3,777	3,799	3,766	3,780
R-4Mn	3,182	3,330	3,261	3,394
R-4X	3,047	3,082	3,083	3,111
R-4H		2,374		2,380
Mn-4Mn	2,901	2,848	2,954	2,892
Mn-4X	2,542	2,494	2,645	2,573
	CeMnSi	CeMnSiH	CeMnGe	CeMnGeH
R-4R	3,780	3,825	3,810	3,846
R-4Mn	3,195	3,381	3,282	3,422
R-4X	3,078	3,147	3,121	3,158
R-4H		2,394		2,417
Mn-4Mn	2,917	2,881	2,988	2,928
Mn-4X	2,525	2,490	2,656	2,581

TABLE 2.3 – *Distances interatomiques principales en Å dans les composés RMnX et leurs hydrures (données neutrons).*

Nous allons maintenant décrire l'influence de l'hydrogénation sur les propriétés magnétiques des intermétalliques RMnX. Les mesures d'aimantation et de chaleur spécifique seront présentées uniquement pour NdMnSi et NdMnSiH car, comme mentionné auparavant, il s'agit des échantillons les plus purs.

## 2.2 Propriétés magnétiques de NdMnSiH

### 2.2.1 Mesures d'aimantation sur NdMnSiH

La dépendance en température de l'aimantation divisée par le champ magnétique appliqué  $M/\mu_0 H(T)$  relative à NdMnSiH est représentée à la figure 2.4. Dans le domaine des hautes températures, la courbe  $M/\mu_0 H(T)$  met en évidence un épaulement vers  $T_{N1} = 565(5) K$  (fig. 2.4(a)), ce qui suggère l'établissement d'un ordre magnétique à longue distance à cette température. Au dessus de  $T_{N1}$ , la courbe de la susceptibilité inverse  $\chi_m^{-1}(T)$  semble suivre une loi de type Curie-Weiss, mais le manque de points de mesure rend difficile la détermination précise des paramètres paramagnétiques (l'hydrure commence à désorber de l'hydrogène au dessus de 630 K).

Néanmoins, on peut essayer d'effectuer un ajustement linéaire de  $\chi_m^{-1}(T)$  au dessus de  $T_{N1}$  avec une loi de Curie-Weiss  $\chi_m^{-1}(T) = (T - \theta_p)/C_m$ . On en déduit alors les valeurs  $\theta_p = -99 K$ , et  $C_m = 3,8 \text{ emu.K.mol}^{-1}$  correspondant à un moment effectif  $\mu_{eff} = 5,49 \mu_B$ . Le signe négatif de  $\theta_p$  indique la prédominance d'interactions antiferromagnétiques dans NdMnSiH. Concernant le moment effectif, on obtient une valeur nettement supérieure au moment effectif de l'ion libre  $Nd^{3+}$  ( $3,62 \mu_B$ ), ce qui montre que Nd et Mn portent tous les deux un moment magnétique. Si on prend  $3,62 \mu_B$  comme moment effectif du néodyme, on détermine alors le moment effectif du manganèse à  $4,15 \mu_B/Mn$ . Cette valeur approximative est supérieure à celles déterminées pour NdMnSi ( $2,84 \mu_B/Mn$ ), NdMn<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> ( $2,9 \mu_B/Mn$ ) ou NdMnSi<sub>2</sub> ( $2,6 \mu_B/Mn$ ) [65][68], mais relativement proche de celles de NdMnGe ( $3,9 \mu_B/Mn$ ) ou CeMn<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> ( $4,0 \mu_B/Mn$ ) [69][70].

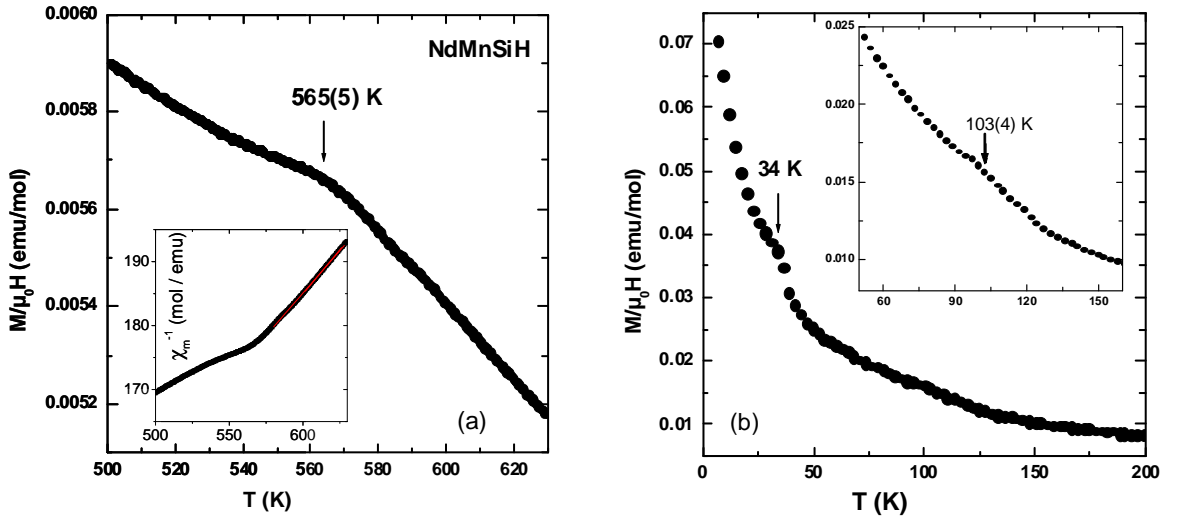


FIGURE 2.4 – Variation thermique de l'aimantation de NdMnSiH de 500 à 630 K (a) et de 5 à 200 K (b). L'encart de la figure (a) représente la susceptibilité inverse entre 500 et 630 K et l'encart de la figure (b) est un zoom de l'aimantation entre 50 et 160 K.

En dessous de 200 K, la courbe  $M/\mu_0H(T)$  fait apparaître deux autres particularités (fig. 2.4(b)) : une faible anomalie à  $T_{N2} = 103(4) K$  et un léger épaulement à  $T_{N3} = 34(2) K$ . Les mesures d'aimantation relative à l'hydrure NdMnSiH sont donc très différentes de celles relatives à NdMnSi [65]. En effet, pour NdMnSi, les courbes d'aimantation ont mis en évidence un maximum à  $T'_{N2} = 175 K$  et un épaulement prononcé à  $T'_{N3} = 80 K$ . La diffraction neutronique sur poudre a révélé que ces températures de transition étaient attribuables à la mise en ordre antiferromagnétique du sous-réseau du Nd ( $T'_{N2}$ ) et à la réorientation des moments du manganèse

associée à un changement structural ( $T'_{N3}$ ). En outre, dans cette étude, la température de Néel du réseau manganèse à  $T'_{N1} = 280 K$  n'a pas été détectée par les mesures d'aimantation. Nos propres mesures d'aimantation sur NdMnSi confirment ces résultats. En conclusion, la comparaison des courbes d'aimantation entre NdMnSi et son hydrure, semble déjà indiquer une forte influence de l'hydrogénation sur les propriétés magnétiques du composé ternaire initial.

Les mesures d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué  $M(\mu_0 H)$  sont représentées à la figure 2.5 pour NdMnSiH.

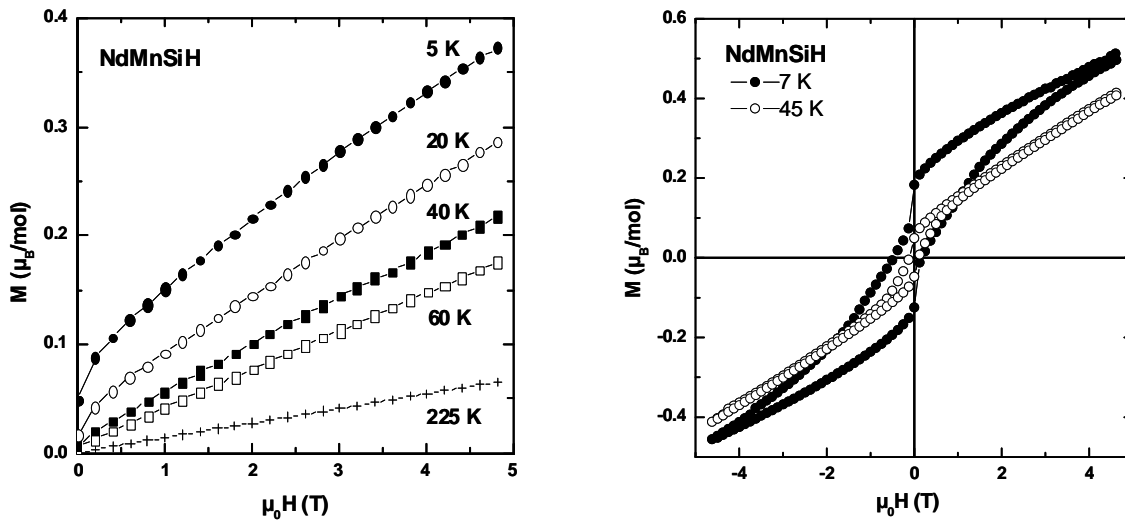


FIGURE 2.5 – Variation de l'aimantation en fonction du champ appliqué de NdMnSiH pour diverses températures avec les cycles magnétiques complets à 7 K et 45 K (droite).

Ces mesures ont été réalisées en champ décroissant pour chaque isotherme, et cela de 225 K à 5 K. La courbe à 225 K croît linéairement en fonction du champ, ce qui suggère un comportement magnétique caractéristique d'un état antiferromagnétique entre  $T_{N1} = 565 K$  et  $T_{N2} = 103 K$ . Les isothermes magnétiques entre  $T_{N2}$  et  $T_{N3} = 34 K$  affichent une légère courbure et mettent en évidence la présence d'une aimantation rémanente. Cette rémanence est également confirmée par les cycles d'aimantation complets effectués à 7 et 45 K qui montrent une nette ouverture de cycle (fig. 2.5). Ce résultat indique la présence probable d'une faible composante ferromagnétique à basse température.

### 2.2.2 Mesures de chaleur spécifique

Les courbes de chaleur spécifique en fonction de la température  $C_p(T)$  de NdMnSi et NdMnSiH sont représentées à la figure 2.6. Ces mesures ont été réalisées entre 1,8 et 350 K en l'absence de champ magnétique appliqué.

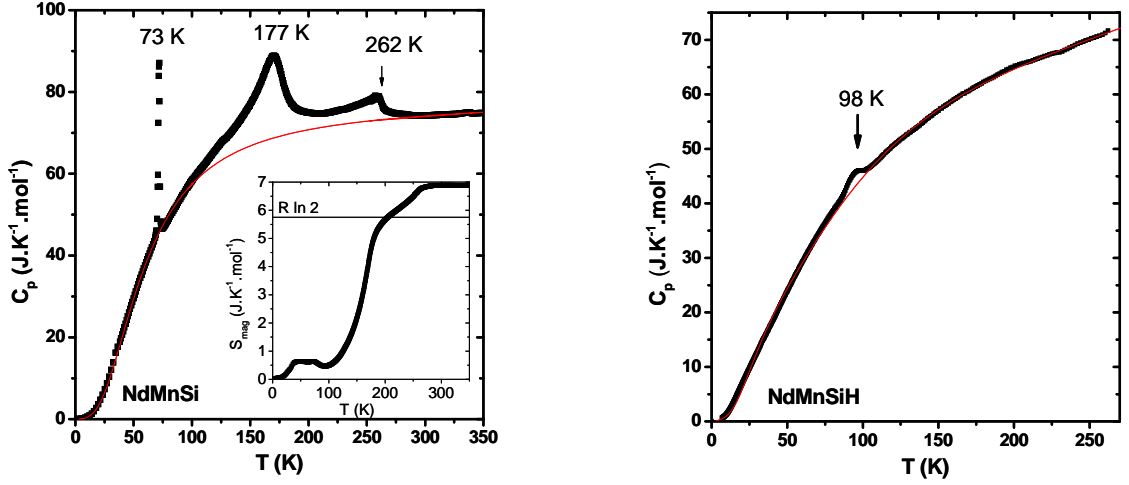


FIGURE 2.6 – Variation thermique de la chaleur spécifique de NdMnSi (gauche) et de NdMnSiH (droite) sans champ magnétique appliqué. Les données expérimentales sont représentées par des carrés pleins et le paramétrage en trait fin continu. Pour NdMnSi, l'encart indique la variation d'entropie magnétique en fonction de la température.

Pour NdMnSi, la courbe  $C_p(T)$  met clairement en évidence trois pics : deux pics larges à 262 K et 177 K et un pic fin et très prononcé à 73 K. Ces trois températures sont chacune associées aux transitions magnétiques déterminées par l'étude en diffraction neutronique sur poudre [65]. Les deux pics larges reflètent la mise en ordre des sous-réseaux du manganèse et du néodyme respectivement et le pic à 73 K indique la réorientation des moments du manganèse associée au changement structural d'une symétrie quadratique à orthorhombique (transition du premier ordre). Selon la loi de Dulong-Petit, la limite à haute température de la chaleur spécifique d'un composé à  $n$  atomes par maille doit être égale à  $3nR$ ,  $R$  étant la constante des gaz parfaits. Cette limite théorique prend en compte la contribution du réseau et néglige la contribution électronique. Pour NdMnSi, cette limite théorique est égale à  $75 J.K^{-1}.mol^{-1}$  ( $n = 3$ ) en accord avec la limite expérimentale observée à  $74 J.K^{-1}.mol^{-1}$ . Cela indique que la chaleur spécifique  $C_p$  a pour contribution principale à la température ambiante, la contribution des phonons  $C_{ph}$ . Afin d'en extraire la contribution magnétique  $C_m(T)$ , les données  $C_p(T)$  ont été analysées en utilisant le modèle de Debye pour estimer la contribution du réseau  $C_{ph}(T)$  à laquelle on a ajouté la contribution électronique  $C_{el}(T)$ . On a donc utilisé la formule suivante pour ajuster la courbe expérimentale  $C_p(T)$  en dehors des contributions magnétiques :

$$C_{el}(T) + C_{ph}(T) = \gamma T + 9nR \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)} dx \quad (2.1)$$

où  $\theta_D$  est la température de Debye et  $\gamma$  est coefficient de Sommerfeld. En ajustant la courbe  $C_p(T)$  en dehors des pics avec la formule 2.1, on obtient un fit correct représenté par un

trait plein rouge à la figure 2.6. Il est obtenu avec les paramètres suivants :  $\theta_D = 241 \text{ K}$  et  $\gamma = 5,7 \text{ mJ.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  qui sont des valeurs typiques pour les métaux. La contribution magnétique  $C_m(T)$  est ensuite déduite par différence :  $C_m = C_p - (C_{\text{él}} + C_{\text{ph}})$ . La variation d'entropie magnétique peut alors être estimée en utilisant la relation  $S_m(T) = \int_0^T \frac{C_m(T)}{T} dT$ . La dépendance thermique de la variation d'entropie magnétique  $S_m(T)$  est représentée en insert de la figure 2.6. Elle montre en particulier que la mise en ordre du néodyme à  $T'_{N2} = 177 \text{ K}$  est associée à un large saut d'entropie d'environ  $5,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ . Cette valeur est nettement inférieure à  $R \ln 10 = 19,1 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  correspondant à  $R \ln(2J + 1)$  pour  $J = 9/2$ , et proche de  $R \ln 2 = 5,76 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  qui est la valeur attendue pour le doublet fondamental du Nd ( $J = 1/2$ ). Comme à cette température élevée le néodyme n'est pas dans l'état fondamental, on a probablement sous-estimé la contribution magnétique à la chaleur spécifique totale. Il faut noter que dans ce calcul on a négligé la contribution due aux effets de champ cristallin qui reste en général assez faible. Enfin, on constate un second saut dans la courbe  $S_m(T)$  à plus haute température, qui correspond à la mise en ordre du réseau du manganèse.

Concernant l'hydrure NdMnSiH, la variation thermique de la chaleur spécifique  $C_p(T)$  ne met en évidence qu'un seul pic à 98 K (fig. 2.6). Cette température est en accord avec  $T_{N2} = 103(4) \text{ K}$  déterminée par les mesures d'aimantation. En revanche, aucune anomalie n'est visible à  $T_{N3} = 34(2) \text{ K}$ . Pour l'hydrure, la valeur de  $C_p = 72 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  à 270 K est inférieure à la limite de Dulong-Petit qui est de  $100 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  pour  $n = 4$ . Cependant, la courbe  $C_p(T)$  ne montre pas de tendance à la saturation à 270 K et donc on ne peut rien en conclure quant à la limite de Dulong-Petit. L'estimation des contributions électronique et phononique à la chaleur spécifique par la même procédure que celle décrite précédemment, ne permet pas d'ajuster correctement les données expérimentales. En effet, comme c'est souvent le cas pour les hydrures, le modèle de Debye n'est pas suffisant pour décrire complètement la contribution du réseau  $C_{\text{ph}}$ . En conséquence, on a également utilisé le modèle d'Einstein afin de prendre en compte les modes optiques des phonons dans  $C_{\text{ph}}$  et mieux décrire les vibrations de l'atome léger d'hydrogène. Le modèle d'Einstein correspond à la contribution du réseau suivante :

$$C_{\text{Einstein}}(T) = 3nR \sum_i a_i \left[ \frac{x_i^2 e^{x_i}}{(e^{x_i} - 1)^2} \right] \quad \text{avec } x_i = \frac{\theta_{Ei}}{T} \quad (2.2)$$

Dans ce modèle, les  $3nN$  ( $N =$  constante d'Avogadro) oscillateurs indépendants peuplent les  $i$  modes optiques avec un rapport  $a_i$ ,  $\theta_{Ei}$  étant la température d'Einstein associée au mode  $i$ . On a estimé la contribution du réseau avec deux modes d'Einstein et un mode de Debye et donc ajusté les données expérimentales avec la formule  $C_{\text{él}} + C_{\text{ph}} = \gamma T + 1/3 (C_{\text{Debye}} + C_{\text{Einstein1}} + C_{\text{Einstein2}})$ . Le meilleur ajustement des données conduit aux valeurs de paramètres suivants (fig. 2.6) :  $\theta_D = 155 \text{ K}$ ,  $\gamma = 35 \text{ mJ.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ,  $\theta_{E1} = 372 \text{ K}$  et  $\theta_{E2} = 1884 \text{ K}$ . La chaleur spécifique magnétique  $C_m$  ainsi que la variation d'entropie magnétique sont alors calculées comme décrit

précédemment pour NdMnSi. On trouve un saut d'entropie de  $0,54 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  à  $T_{N2}$  ce qui est très inférieur à la valeur estimée pour NdMnSi à  $T'_{N2}$  et à la valeur  $R \ln 2$  attendu pour le doublet fondamental du néodyme. On s'attend donc à trouver pour NdMnSiH un moment magnétique du Nd inférieur à celui pour NdMnSi.

## 2.3 Structures magnétiques

Cette étude consacrée à la détermination des structures magnétiques des hydrures RMnXH sera particulièrement détaillée pour NdMnSiH car comme mentionné auparavant, il s'agit de l'échantillon le plus pur.

### 2.3.1 Structure magnétique de NdMnSiH

Une série de diagrammes de diffraction neutronique sur poudre a été enregistrée pour NdMnSiH dans un domaine de température allant de 578 K à 1,4 K (spectromètre G4.1,  $\lambda = 2,423 \text{ \AA}$ ). Les diffractogrammes enregistrés à 578, 307, 100, 80 et 1,4 K sont représentés à la figure 2.7.

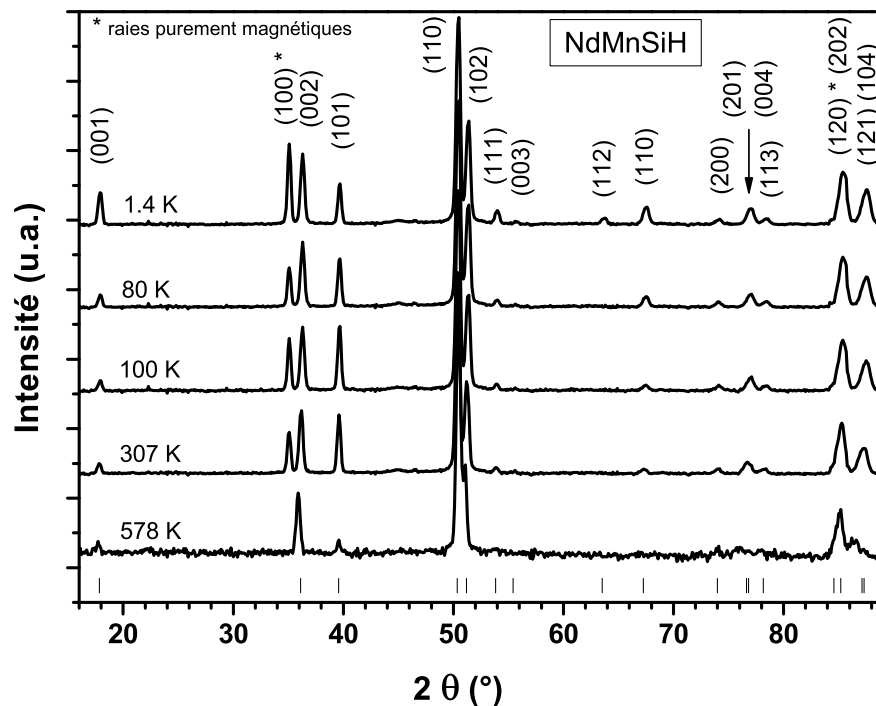


FIGURE 2.7 – Diagrammes de diffraction de neutrons de NdMnSiH à 578, 307, 100, 80 et 1,4 K. Les indices de Miller sont indiqués et les barres correspondent aux positions de Bragg nucléaires et magnétiques.

A 578 K, seuls les pics d'origine nucléaire sont présents. Ils s'indexent avec le groupe d'espace P4/nmm et les paramètres affinés sont les suivants :  $a = 4,029(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 7,886(1) \text{ \AA}$ ,  $z_{Nd} = 0,658(2)$ ,  $z_{Si} = 0,188(4)$  et un taux de remplissage du site occupé par l'atome d'hydrogène de  $1,00(5)$  ( $R_B = 4,1 \%$ ). Ces valeurs sont en accord avec celles déterminées à température ambiante (tableau 2.1), les paramètres de maille étant légèrement plus élevés à 578 K.

En dessous de  $T_{N1} = 565K$ , des pics interdits par le groupe d'espace P4/nmm apparaissent dans les diagrammes de diffraction, comme par exemple la raie (100), et l'intensité de certains pics d'origine nucléaire croît. L'apparition de ces contributions magnétiques est caractéristique de la mise en ordre antiferromagnétique du sous-réseau de manganèse, en accord avec les mesures magnétiques. Toutes les contributions magnétiques s'indexent sur la base de la maille nucléaire, c'est-à-dire avec le vecteur de propagation  $\vec{k} = (0 \ 0 \ 0)$ . Cette indexation implique que les moments magnétiques portés par les deux atomes de manganèse présents dans la maille (site 2a) sont antiparallèles. La seule indétermination réside dans la direction et la valeur du moment. Le meilleur affinement à 307 K ( $R_{B-mag} = 2,4 \%$ ) aboutit à un moment magnétique du manganèse orienté à  $30(5)^\circ$  par rapport à l'axe  $c$  avec une valeur de  $2,61(5)\mu_B.mol^{-1}$ . Cette structure est représentée à la figure 2.8(a). Elle consiste en un empilement de plans antiferromagnétiques (001) d'atomes de manganèse ; les moments du Mn sont couplés ferromagnétiquement avec leurs voisins directs situés dans chaque plan adjacent le long de l'axe  $c$ .

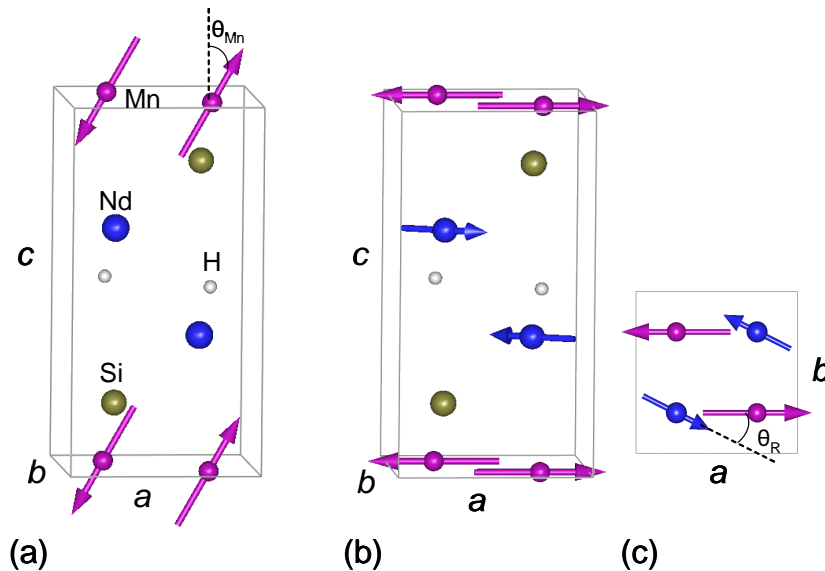


FIGURE 2.8 – Structure magnétique de NdMnSiH à 307 K (a) et à 1,4 K (b) avec sa projection dans le plan  $(a, b)$  (c).

La variation thermique du moment du manganèse est représentée à la figure 2.9. Elle montre qu'à environ  $T_{N2} = 103 \text{ K}$ , la valeur du moment magnétique a atteint la saturation avec une valeur de  $2,81(5)\mu_B \cdot mol^{-1}$ . On en déduit également une température de Néel  $T_{N1} = 555(10) \text{ K}$  par extrapolation de cette courbe à haute température. Ce résultat est en accord avec les mesures de susceptibilité magnétique indiquant une température de Néel à  $565(5) \text{ K}$ .

Enfin, on note que l'arrangement antiferromagnétique de cette structure présente de nombreuses similitudes avec la structure magnétique du siliciure ternaire  $\text{LaMnSi}$ , excepté que dans cette dernière la direction du moment du manganèse fait un angle de  $45(1)^\circ$  avec l'axe  $c$  [65].

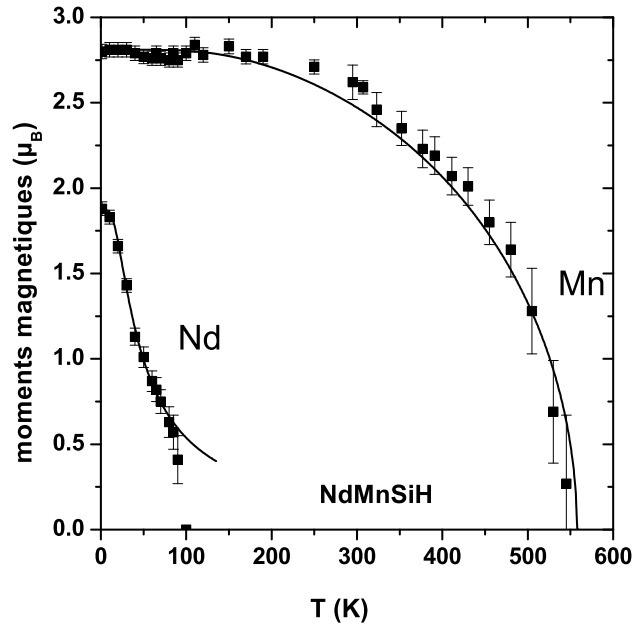


FIGURE 2.9 – Evolution thermique de la valeur des moments magnétiques portés par les atomes de manganèse et de néodyme dans  $\text{NdMnSiH}$ . Les barres d'erreur sont données par le programme d'affinement *FullProf*. Les traits pleins représentent les ajustements des points expérimentaux avec une fonction de Brillouin pour  $\text{Mn}$  et  $\text{Nd}$  (voir texte paragraphe 2.4).

En dessous de  $100 \text{ K}$ , deux changements dans l'évolution de l'intensité des pics sont à signaler (fig. 2.7) :

- l'intensité des raies (100) et (101) diminue brusquement entre  $100$  et  $80 \text{ K}$ , puis celle de la raie (100) augmente à nouveau quand la température diminue alors que celle de la raie (101) continue à diminuer faiblement ;
- l'intensité de certaines raies comme la raie (001) croît.



Nous verrons que la première constatation résulte de la réorientation des moments du manganèse qui basculent dans le plan de base ( $a$ ,  $b$ ). La seconde met en évidence la mise en ordre antiferromagnétique du sous-réseau du néodyme. Par exemple, l'apparition d'une contribution magnétique sur la raie (001) montre l'apparition d'un moment magnétique ordonné porté par Nd dans le plan de base ( $a$ ,  $b$ ). En effet, on peut le vérifier aisément en calculant le facteur de structure magnétique pour la réflexion magnétique (001) dans l'hypothèse d'un arrangement antiferromagnétique du Mn ou du Nd. L'expression du facteur de structure magnétique est la suivante :

$$F_M(\vec{K}) \propto \sum_{i=1}^n M_{i\perp} \exp^{2i\pi\vec{K}\cdot\vec{r}_i} \quad (2.3)$$

$F_M(\vec{K})$  est défini sur la somme des  $n$  atomes magnétiques de la maille.  $\vec{K} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$  est le vecteur de diffusion,  $\vec{r}_i = x_i\vec{a} + y_i\vec{b} + z_i\vec{c}$  est le vecteur position de l'atome  $i$  considéré et  $M_{i\perp}$  est la composante perpendiculaire à  $\vec{K}$  de son moment magnétique associé. La raie magnétique (001) n'est donc pas sensible à la composante du moment suivant l'axe  $c$ .

La contribution à  $F_M(\vec{K})$  des atomes de manganèse en positions  $(3/4 \ 1/4 \ 0)$  et  $(1/4 \ 3/4 \ 0)$  est  $F_M(001)_{Mn} \propto M_{1\perp} + M_{2\perp}$ . Pour un arrangement antiferromagnétique  $M_{1\perp} = -M_{2\perp}$ , ce qui aboutit à  $F_M(001)_{Mn} = 0$ .

En revanche la contribution à  $F_M(\vec{K})$  des atomes de néodyme en positions  $(1/4 \ 1/4 \ z)$  et  $(3/4 \ 3/4 \ 1-z)$  est  $F_M(001)_{Nd} \propto M'_{1\perp} e^{2i\pi z} + M'_{2\perp} e^{2i\pi(1-z)}$ . Pour un arrangement antiferromagnétique  $M'_{1\perp} = -M'_{2\perp}$ , ce qui aboutit à  $F_M(001)_{Nd} \propto iM'_{1\perp} \sin(2\pi z)$ . Ce calcul explique pourquoi la raie (001) ne pousse pas tant que seul le manganèse est ordonné antiferromagnétiquement et qu'elle se met à croître quand le néodyme s'ordonne.

Le meilleur affinement à 1,4 K (fig. 2.10) conduit à un arrangement antiferromagnétique des moments du néodyme dans le plan ( $a$ ,  $b$ ), avec une composante principale parallèle à la direction des moments du manganèse (l'axe  $a$  par exemple) et une composante plus faible perpendiculaire à la principale (l'axe  $b$  par exemple). Le facteur de confiance associé à cet affinement est  $R_{B-mag} = 2,8 \%$  et la structure magnétique correspondante est représentée à la figure 2.8. Elle est formée par un empilement le long de l'axe  $c$  de plans antiferromagnétiques d'atomes de manganèse séparés par deux plans ferromagnétiques d'aimantation opposée formés d'atomes de néodyme. Les moments du manganèse et du néodyme sont tous les deux situés dans le plan de base et l'angle entre leurs directions est de  $27(4)^\circ$ . Si on choisit arbitrairement (du fait de la symétrie quadratique) le moment du manganèse dirigé suivant l'axe  $a$ , les moments du néodyme sont alors couplés avec ceux du manganèse de deux façons différentes : antiferromagnétiquement dans les plans  $x = 1/4$  et  $x = 3/4$  et ferromagnétiquement dans les plans  $y = 1/4$  et  $y = 3/4$ .

Les valeurs des moments magnétiques du néodyme et du manganèse sont respectivement de  $1,88(5) \mu_B$  et de  $2,80(5) \mu_B$  à 1,4 K. La valeur du moment du néodyme est inférieure à celle

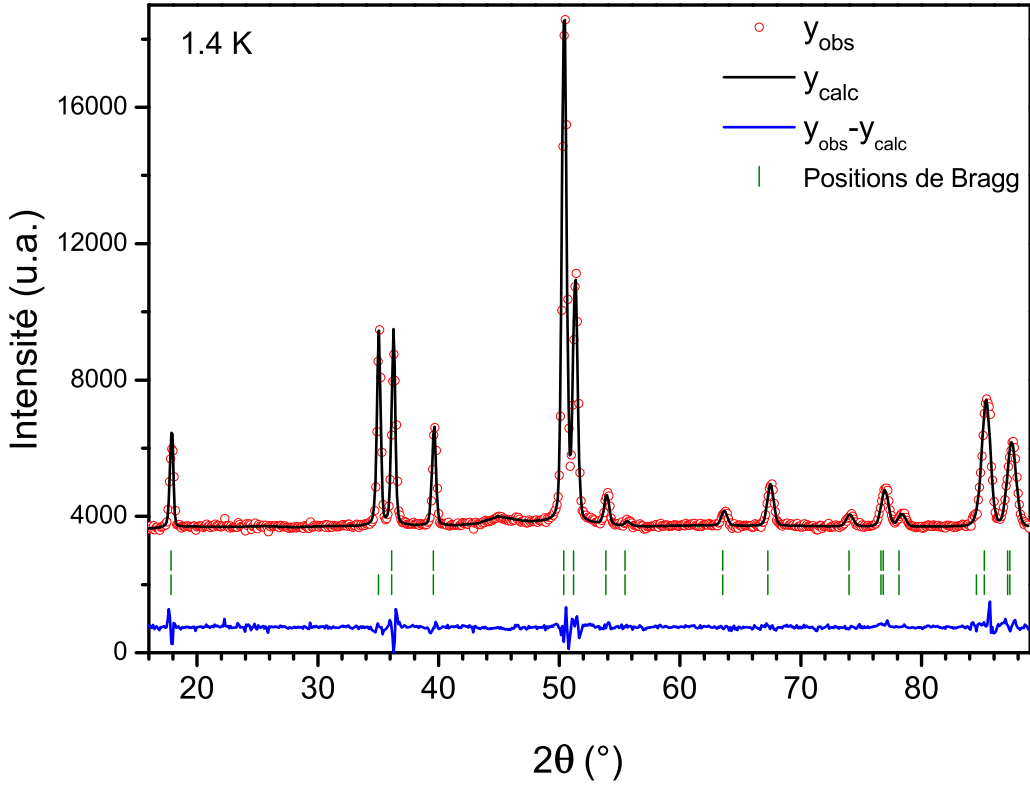


FIGURE 2.10 – Affinement du diagramme de diffraction neutronique à 1,4 K de  $\text{NdMnSiH}$ . Les barres verticales correspondent aux positions de Bragg des phases nucléaire et magnétique.

de l'ion libre  $\text{Nd}^{3+}$  ( $3,27\mu_B$ ), ce qui peut s'expliquer par l'influence du champ cristallin et/ou de l'hybridation entre les électrons 4f et d, comme observé dans certains composés à base de néodyme et de métal de transition [71]. La variation thermique de ce moment (fig. 2.9) montre que  $\mu_{\text{Nd}}$  s'annule vers 100(5) K. Finalement, l'anomalie mise en évidence par les mesures d'aimantation à  $T_{N2} = 103(4)$  K ainsi que le pic détecté dans la courbe  $C_p(T)$  à 98 K semblent bien correspondre à la mise en ordre antiferromagnétique du sous-réseau du néodyme, associée simultanément à la réorientation des moments du manganèse dans le plan ( $a$ ,  $b$ ). Il est intéressant de noter que dans les siliciures ternaires  $\text{NdMn}_2\text{Si}_2$  et  $\text{NdMnSi}_2$ , l'ordre du néodyme apparaît également simultanément avec la réorientation des moments du manganèse [68][72]. Dans  $\text{NdMnSiH}$ , l'évolution en température des composantes du moment magnétique du néodyme montre une légère rotation de  $\mu_{\text{Nd}}$  dans le plan ( $a$ ,  $b$ ) entre 20 K et 50 K de  $27(4)^\circ$  à  $45(7)^\circ$ . Cette réorientation pourrait expliquer l'anomalie observée sur la courbe  $M/\mu_0 H(T)$  à  $T_{N3} = 34$  K. Cependant,  $T = 34$  K correspond aussi à la température de Curie de  $\text{NdMn}_2\text{Si}_2$  [68]. Même si cette phase n'a pas été détectée dans notre échantillon par diffraction des rayons X ou de neutrons, on ne peut pas exclure complètement sa présence en très faible quantité. Enfin, il faut noter que la faible composante ferromagnétique mise en évidence dans les isothermes magnétiques en dessous de 100 K (fig. 2.5) n'est pas observée en diffraction neutronique, ce qui est possible si la compo-

sante ferromagnétique est trop faible ( $< 0,1\mu_B$ ). On peut alors envisager la présence d'un faible canting dans la structure magnétique de NdMnSiH, concernant soit le sous-réseau du néodyme soit celui du manganèse.

### 2.3.2 Structures magnétiques de NdMnGeH, CeMnSiH et CeMnGeH

Une série de diagrammes de diffraction neutronique sur poudre a été enregistrée dans un domaine de température allant de 650 à 1,4 K pour les hydrures NdMnGeH et CeMnSiH et de 314 à 1,4 K pour CeMnGeH (spectromètre G4.1,  $\lambda = 2,423 \text{ \AA}$ ). Ces enregistrements ont donc été réalisés en deux temps : dans un cryostat ( $1,4 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ ) puis dans un four ( $T > 300 \text{ K}$ ).

L'allure de ces diffractogrammes et leur évolution en température sont très semblables à celles relatives à NdMnSiH. A très haute température, les raies des diagrammes relatifs à NdMnGeH et CeMnSiH s'indexent avec le groupe d'espace P4/nmm. Quelques pics d'impureté sont visibles, comme cela avait déjà été constaté en diffraction des rayons X.

Concernant NdMnGeH, lorsque la température décroît, les intensités des raies suivent la même évolution que celle observée pour NdMnSiH, à savoir :

- les contributions d'origine magnétique apparaissent en dessous de  $T_{N1} \approx 640 \text{ K}$  sur les pics d'origine nucléaire, donc sont indexées avec le vecteur de propagation  $\vec{k} = (0 \ 0 \ 0)$ ;
- l'intensité de certaines raies comme la raie (001) croît en dessous de  $T_{N2} \approx 115 \text{ K}$ . Cette évolution correspond à la mise en ordre antiferromagnétique du réseau du Nd.
- l'intensité des raies (100) et (101) diminue brusquement entre 100 et 80 K (voir fig. 2.11 pour la raie (100)). Cette observation indique une réorientation des moments du manganèse.

Pour la suite nous définirons  $T_r$  comme la température (ou le domaine de température) à laquelle a lieu la réorientation des spins du Mn. Pour NdMnGeH, cela se produit donc à  $T_r = 80\text{-}100 \text{ K}$ , soit juste en dessous de  $T_{N2}$  (fig. 2.11). Notons aussi que cet hydrure commence à désorber de l'hydrogène au dessus de 540 K, ce qui diminue donc légèrement la température d'ordre  $T_{N1} = 640(20) \text{ K}$ .

La température d'ordre  $T_{N2}$  est en accord avec les mesures d'aimantation effectuées sur l'échantillon NdMnGeH (fig. 2.12). En effet, un saut apparaît clairement autour de 116(2) K sur la courbe M(T). On note également une seconde augmentation de l'aimantation autour de 80 K qui pourrait être attribuable à la réorientation des spins du manganèse à  $T_r$ .

Pour les composés à base de cérium, CeMnSiH et CeMnGeH, on constate le même type d'évolution des raies magnétiques. Lorsque l'on visualise la variation thermique de la réflexion

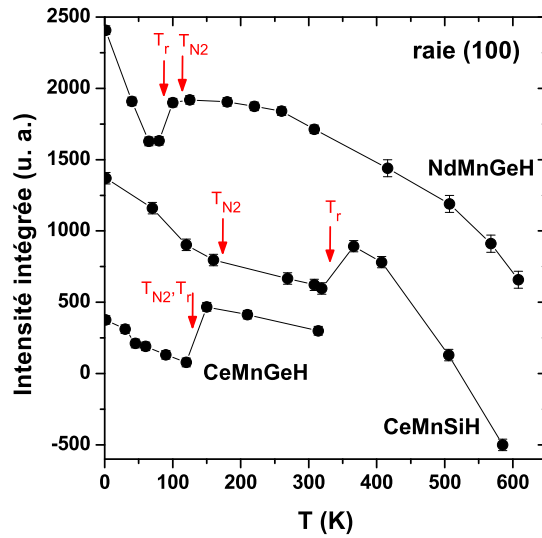


FIGURE 2.11 – Evolution thermique de l'intensité intégrée de la raie magnétique (100) qui met en évidence  $T_r$ , pour NdMnGeH, CeMnSiH et CeMnGeH.  $T_{N2}$  est indiquée à titre comparatif.

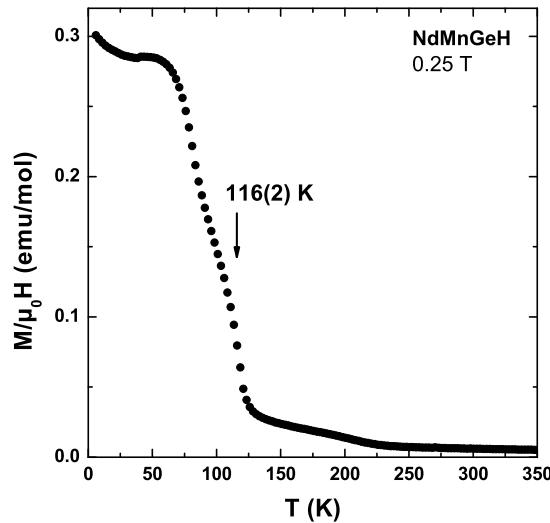


FIGURE 2.12 – Variation thermique de l'aimantation de NdMnGeH.

magnétique (100) (fig. 2.11), on voit que la brusque diminution de l'intensité intégrée marquant la réorientation du sous-réseau du Mn, a lieu à  $T_r = 135$  K environ pour CeMnGeH et entre 366 et 319 K ( $T_r = 319-366$  K) pour CeMnSiH. Cela signifie que, pour ce dernier, la réorientation se produit à une température très supérieure à celle de la mise en ordre du Ce  $T_{N2} \approx 173$  K. En revanche,  $T_r$  et  $T_{N2} \approx 135$  K sont confondues pour CeMnGeH, compte tenu de l'écart  $\Delta T$  entre les points de mesures. CeMnSiH se distingue donc quelque peu des trois autres hydrures par cette particularité dont l'origine n'est pas encore établie.

Entre  $T_{N1}$  et  $T_r$ , les structures magnétiques de NdMnGeH, CeMnSiH et CeMnGeH sont donc similaires à la structure antiferromagnétique de NdMnSiH à 307 K (fig. 2.8). Les températures  $T_{N1}$ ,  $T_r$  ainsi que les angles  $\theta_{Mn}$  entre la direction du moment du Mn et l'axe  $c$ , sont reportés dans le tableau 2.4. La température  $T_{N1}$  relative à CeMnGeH a été estimée en ajustant les points expérimentaux  $\mu_{Mn}(T)$  à l'aide d'une fonction de Brillouin (voir partie 2.4). Notons qu'entre  $T_r$  et  $T_{N2}$ , la structure magnétique de CeMnSiH est antiferromagnétique avec les moments du manganèse dans le plan de base ( $a$ ,  $b$ ). Les températures d'ordre de la terre rare  $T_{N2}$  sont également indiquées dans le tableau 2.4 pour les quatre hydrures.

	$T_{N1}(Mn)(K)$	$\theta_{Mn} (300K)(^\circ)$	$T_{N2}(R)(K)$	$T_r (K)$
NdMnSi	280		185	
NdMnSiH	565(10)	30(5)	103(4)	103
NdMnGe	420		200(5)( $T_C$ )	
NdMnGeH	640(20)	29(6)	115(10)	80-100
CeMnSi	240		175	
CeMnSiH	585(10)	31(7)(366 K)	173(10)	319-366
CeMnGe	415		130	
CeMnGeH	670(30)	31(4)	135(10)	120-150

TABLE 2.4 – Données magnétiques pour NdMnSi, NdMnGe, CeMnSi, CeMnGe [64] [65] et leurs hydrures : températures d'ordre des deux sous-réseaux et température  $T_r$  autour de laquelle a lieu la réorientation des moments du Mn.  $\theta_{Mn}$  est l'angle entre le moment  $\mu_{Mn}$  du manganèse et l'axe  $c$  à haute température.

L'étude des données de la diffraction neutronique à basse température a permis de déterminer les structures magnétiques des hydrures CeMnGeH, CeMnSiH et NdMnGeH en dessous de  $T_{N2}$ . A 1,5 K, les structures magnétiques sont similaires à celle reportée pour NdMnSiH à la même température (voir fig. 2.8) : il s'agit d'un arrangement antiferromagnétique, avec les moments du manganèse et de la terre rare situés dans le plan ( $a$ ,  $b$ ). On retrouve donc les mêmes interactions magnétiques entre atomes magnétiques que celles énoncées précédemment pour NdMnSiH. Les affinements à 1,5 K sont représentés à la figure 2.13. Les différents paramètres de ces affinements sont reportés dans le tableau 2.5 : facteurs d'accord, valeurs des moments magnétiques  $\mu_{Mn}$  et  $\mu_R$ , angles  $\theta_R$  entre les directions des moments des deux sous-réseaux.

Les valeurs des moments du néodyme ou du cérium à 1,5 K sont très inférieures aux moments magnétiques attendus pour les ions libres  $Nd^{3+}$  (3,27  $\mu_B$ ) ou  $Ce^{3+}$  (2,14  $\mu_B$ ). L'effet du champ cristallin explique ce résultat, mais la liaison R-H peut aussi jouer un rôle dans cette diminution

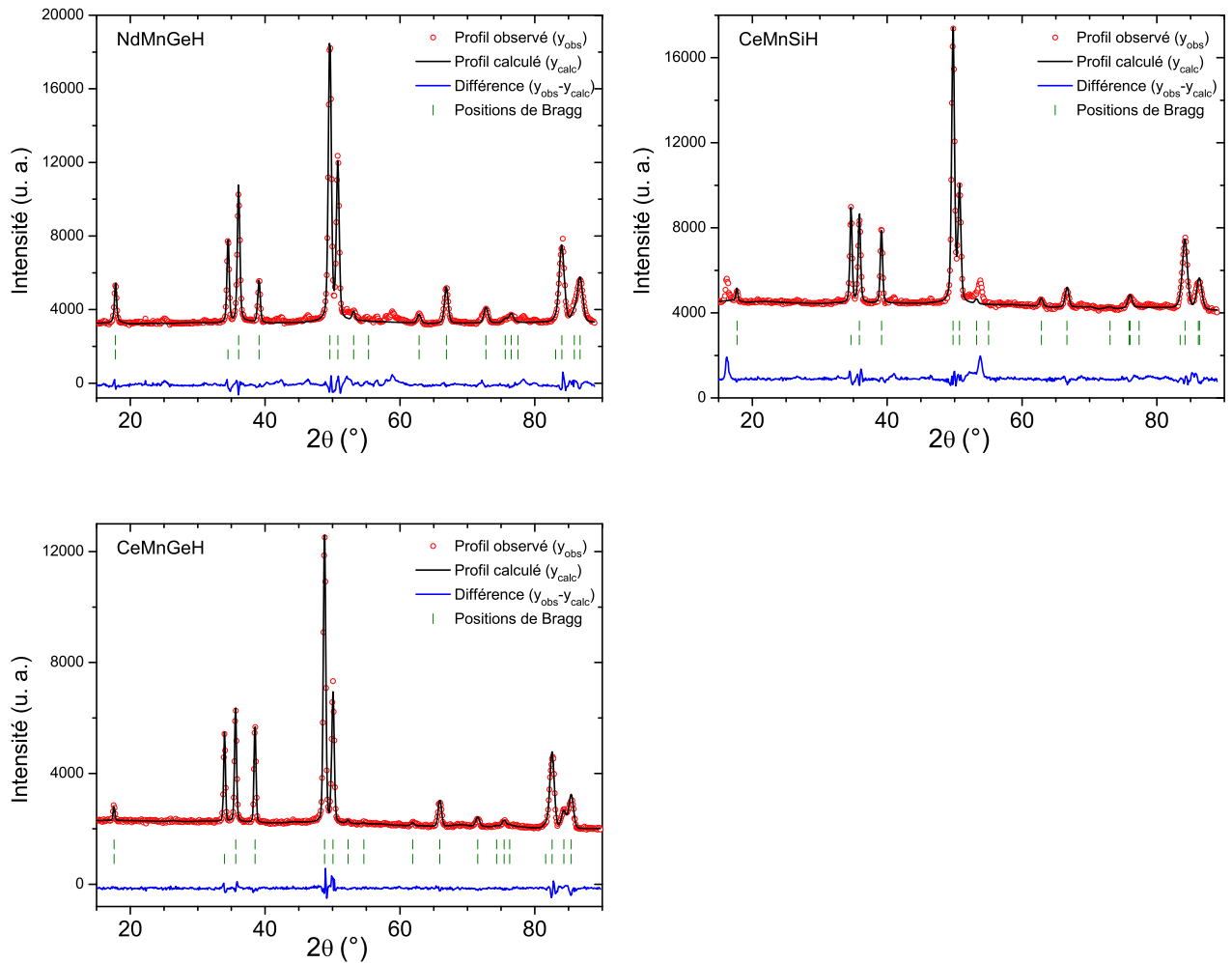


FIGURE 2.13 – Affinements des diagrammes de diffraction neutronique à 1,5 K de  $\text{NdMnGeH}$ ,  $\text{CeMnSiH}$  et  $\text{CeMnGeH}$ . Les barres verticales correspondent aux positions de Bragg des phases nucléaire et magnétique.

du moment.

L'évolution thermique des valeurs des moments du manganèse et de la terre rare est représentée à la figure 2.14. Ces courbes permettent d'évaluer les températures de Néel  $T_{N1}$  et  $T_{N2}$  qui sont reportées dans le tableau 2.4. Concernant le manganèse, plus  $T_{N1}$  est élevée, plus la valeur du moment à basse température est importante. En revanche, pour la terre rare, les températures d'ordre  $T_{N2}$  sont plus élevées dans les composés à base de cérium que dans ceux à base de néodyme, et ce malgré des valeurs de moments du cérium plus faibles. Enfin, on observe globalement une légère influence du comportement magnétique de la terre rare sur celui du manganèse car la valeur du moment du manganèse diminue légèrement lorsque la terre rare s'ordonne.

	$\mu_{Mn}(\mu_B)$	$\mu_R(\mu_B)$	$\theta_R$ ( $^\circ$ )	$R_{B-nucl}$ (%)	$R_{B-mag}$ (%)
NdMnSi	2,97(5)	2,59(1)			
NdMnSiH	2,80(5)	1,88(5)	27(4)	2,5	2,8
NdMnGe	3,17(6)	3,06(10)			
NdMnGeH	3,20(7)	1,81(5)	29(5)	2,9	4,1
CeMnSi	2,72(3)	0,78(4)			
CeMnSiH	2,99(3)	0,77(6)	32(8)	3,5	3,6
CeMnGe	3,15(4)	2,24(6)			
CeMnGeH	3,30(5)	1,10(5)	48(4)	4,0	4,6

TABLE 2.5 – Données relatives aux affinements des diffractogrammes de neutrons pour NdMnSi, NdMnGe, CeMnSi, CeMnGe [64] [65] et leurs hydrures à 1,5 K. Les valeurs  $\mu_{Mn}$  et  $\mu_R$  sont les valeurs des moments magnétiques.  $\theta_R$  est l'angle dans le plan (a, b) entre les moments du Mn et de R.  $R_{B-nucl}$  et  $R_{B-mag}$  sont les facteurs de confiance relatifs à la phase nucléaire et à la phase magnétique en excluant les pics d'impureté de l'affinement.

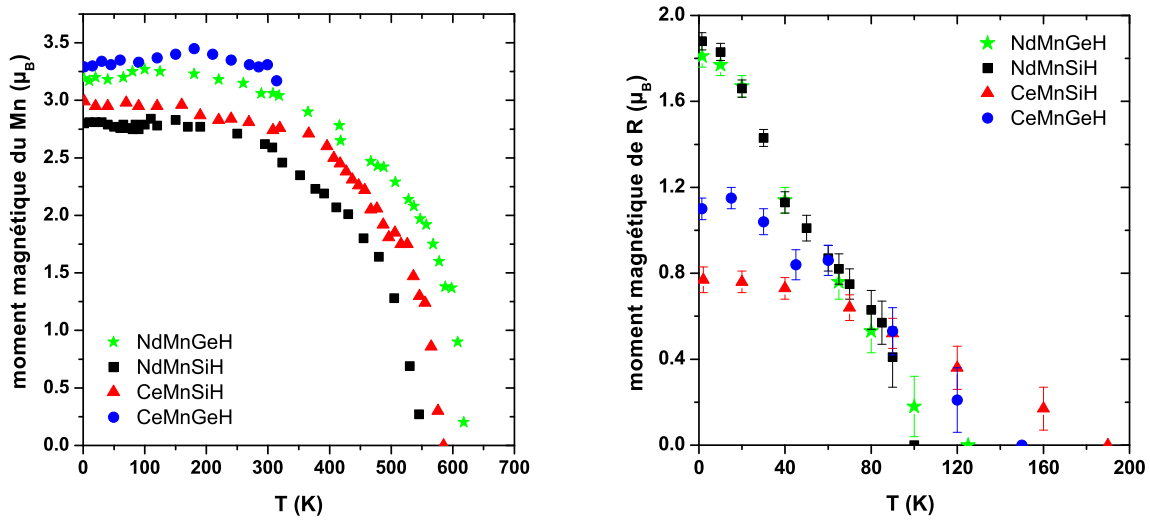


FIGURE 2.14 – Variation thermique des moments magnétiques portés par les atomes de manganèse et de terre rare R dans les hydrures RMnXH.

## 2.4 Discussion

A basse température, les structures antiferromagnétiques déterminées pour les quatre hydrures  $\text{RMnXH}$  sont différentes de celles des composés ternaires  $\text{NdMnSi}$ ,  $\text{CeMnGe}$  et  $\text{NdMnGe}$  (fig. 2.15 pour  $\text{NdMnSi}$  et son hydrure). En effet, les premières sont associées au vecteur de propagation  $\vec{k} = (0\ 0\ 0)$  alors que les secondes sont décrites avec le vecteur  $\vec{k} = (0\ 0\ 1/2)$  [65][69]. En revanche, les structures des hydrures présentent des similitudes avec celles des siliciures  $\text{LaMnSi}$  et  $\text{CeMnSi}$  [65][69] :

- entre  $T_{N1}$  et  $T_{N2}$ , l'arrangement antiferromagnétique du sous-réseau du manganèse est très similaire à celui déterminé pour  $\text{LaMnSi}$  ;
- en dessous de  $T_{N2}$ , les couplages magnétiques Mn-Mn et Ce(Nd)-Ce(Nd) sont de même nature que ceux observés dans  $\text{CeMnSi}$  à basse température.

La différence entre les structures magnétiques décrites avec les vecteurs  $\vec{k} = (0\ 0\ 0)$  et  $\vec{k} = (0\ 0\ 1/2)$  se traduit par différents types d'interactions suivant l'axe  $c$ . On peut s'en rendre compte en comparant les structures magnétiques à basse température de  $\text{NdMnSi}$  et de son hydrure (fig. 2.15). Par exemple, les interactions Mn-Mn **entre** les plans adjacents (001) sont antiferromagnétiques dans  $\text{NdMnSi}$ , alors que c'est l'inverse dans  $\text{NdMnSiH}$ . En revanche, les interactions

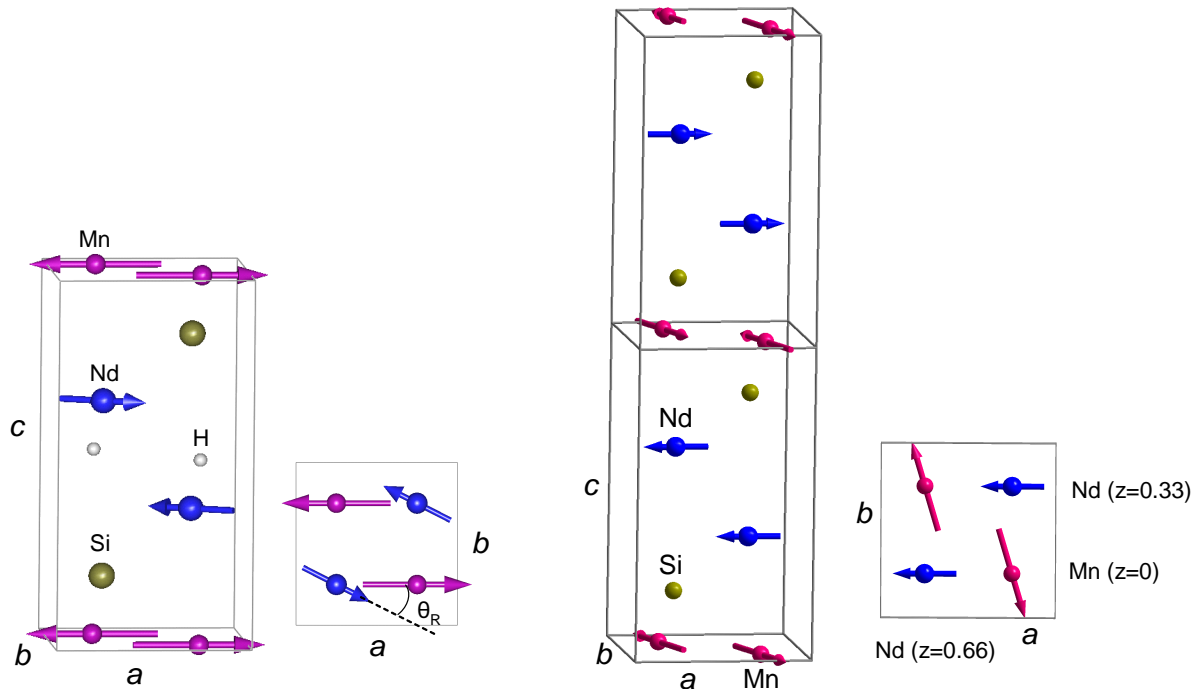


FIGURE 2.15 – Structures magnétiques de  $\text{NdMnSiH}$  (gauche) et de  $\text{NdMnSi}$  (droite) à 1,5 K avec la projection d'une maille cristallographique dans le plan  $(a, b)$ .



Mn-Mn et Nd-Nd **dans** les plans (001) sont respectivement antiferromagnétiques et ferromagnétiques dans les deux composés.

L'autre résultat important de cette étude concerne l'évolution des températures de Néel  $T_{N1}$  et  $T_{N2}$  dans la séquence  $\text{RMnX} \rightarrow \text{RMnXH}$  :  $T_{N1}$  **augmente fortement** alors que  $T_{N2}$  diminue pour les composés à base de néodyme et n'évolue pratiquement pour ceux à base de cérium (tableau 2.4). L'augmentation de  $T_{N1}$ , qui concerne l'ordre antiferromagnétique du sous-réseau du manganèse, est corrélée à la diminution des distances Mn-Mn dans le plan (001) lors de l'hydrogénation. Par exemple, la distance Mn-Mn évolue de 2,901 Å dans NdMnSi à 2,848 Å dans NdMnSiH. D'après la courbe de Bethe Slater [73], il est connu que la diminution de la distance entre deux atomes de manganèse renforce leur interaction antiferromagnétique. On vérifie également sur la figure 2.16, que  $T_{N1}$  dépend de la valeur du moment magnétique porté par les atomes de manganèse : au sein de chacune des familles de composés, RMnX et RMnXH,  $T_{N1}$  croît linéairement avec  $\mu_{Mn}$ .

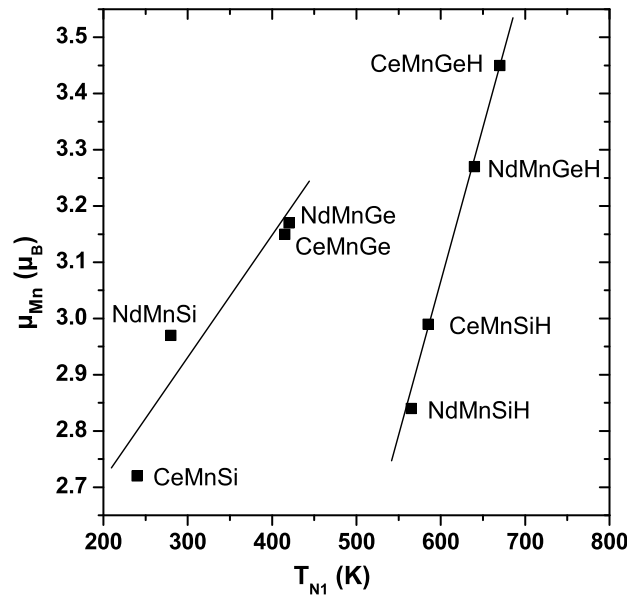


FIGURE 2.16 – Evolution du moment du manganèse en fonction de  $T_{N1}$  pour les composés  $\text{RMnX}$  et leurs hydrures.

La diminution de  $T_{N2}$  après hydrogénation dans les composés à base de néodyme est délicate à expliquer, mais les calculs de structure électronique effectués sur l'hydrure NdMnSiH ont révélé une liaison forte entre les atomes de néodyme et d'hydrogène [74]. Cela joue un rôle important sur les propriétés magnétiques du sous-réseau du néodyme dans cet hydrure.

Afin d'expliquer les propriétés magnétiques des composés RMnX et RMnXH constitués de deux sous-réseaux magnétiques, il faut prendre en compte trois types d'interactions d'échange : Mn-Mn, R-Mn et R-R. Nous allons détailler ce point en prenant comme exemple l'hydrure NdMnSiH.

Dans cet hydrure, la valeur élevée de la température de Néel  $T_{N1} = 565$  K associée à l'ordre du manganèse, indique clairement que les interactions Mn-Mn sont fortes et prédominantes. La dépendance thermique du moment magnétique du manganèse  $\mu_{Mn}(T)$  peut être calculée en première approximation de façon "auto-cohérente" en utilisant une fonction de Brillouin pour obtenir l'aimantation du manganèse dans son propre champ moléculaire :

$$\mu_{Mn}(T) = \mu_{BT}(Mn) \left[ \frac{2S+1}{2S} \operatorname{cotanh} \left( \frac{2S+1}{2S} x \right) - \frac{1}{2S} \operatorname{cotanh} \left( \frac{x}{2S} \right) \right] \quad (2.4)$$

$$\text{avec } x = \frac{\mu_0 g_S \mu_B S \lambda_{Mn-Mn} \mu_{Mn}(T)}{k_B T}$$

Dans la fonction de Brillouin,  $S$  et donc  $g_S$  sont pris égaux à 2, mais le moment à saturation n'est pas égal à  $g_S S \mu_B$ , il est laissé comme paramètre expérimental.  $\lambda_{Mn-Mn} \mu_{Mn}(T)$  correspond au champ moléculaire agissant sur les moments des atomes de manganèse. Les deux paramètres nécessaires à ce calcul sont donc : le moment du manganèse à basse température  $\mu_{BT}(Mn) = 2,80(5)\mu_B$  et la constante de champ moléculaire  $\lambda_{Mn-Mn}$ . Le premier paramètre est fixé par les données expérimentales et le second est déterminé à partir des valeurs de  $T_{N1}$  et de  $\mu_{BT}(Mn)$ . Dans NdMnSiH, les valeurs  $T_{N1} = 565$  K et  $\mu_{BT}(Mn) = 2,80(5)\mu_B$  correspondent à  $\lambda_{Mn-Mn} = 147$  T/ $\mu_B$  et le champ moléculaire agissant sur le moment du manganèse vaut alors  $\lambda_{Mn-Mn} \mu_{Mn}(T)$  à la température  $T$  (fig. 2.9). On obtient une estimation correcte qui reproduit bien le comportement de  $\mu_{Mn}(T)$ . Dans ce calcul on a négligé l'influence du réseau du néodyme sur les moments du manganèse en dessous de  $T_{N2}$ . Cette estimation confirme que les interactions Mn-Mn sont prédominantes.

Concernant le moment magnétique du néodyme, son évolution thermique  $\mu_{Nd}(T)$  n'est pas "classique" comme celle du manganèse ; en particulier, elle présente un point d'inflexion vers 40 K (fig. 2.9). Ce comportement inhabituel a déjà été observé dans des composés avec deux sous-réseaux magnétiques comme dans le pyrochlore  $Gd_2Mo_2O_7$  [75], les hydrures de phase de Laves  $RMn_2H_{4.5}$  [76] ou les germaniures ternaires  $Tb_3Mn_4Ge_4$  [77] et  $TmMnGe$  [78]. Si on essaye d'ajuster  $\mu_{Nd}(T)$  en ne considérant que les interactions Nd-Nd sans prendre en compte les interactions d'échange Mn-Nd, l'ajustement qui ne dépend que de  $T_{N2} = 103(4)$  K et  $\mu_{BT}(Nd) = 1,88(5)\mu_B$ , n'est pas correct. En particulier, on observe pas de point d'inflexion vers 40 K. L'explication de l'évolution thermique  $\mu_{Nd}(T)$  est donc plus complexe et les interactions Mn-Nd doivent être considérées. Ceci est corroboré par la réorientation des spins du manganèse qui a lieu à la même température que la mise en ordre du sous-réseau de néodyme, indiquant ainsi que ces deux sous-réseaux sont en interaction. On peut donc décrire le moment  $\mu_{Nd}(T)$

dans le champ moléculaire créé par les moments  $\mu_{Mn}(T)$ . A basse température, le multiplet fondamental du néodyme est décomposé par le champ cristallin en cinq doublets de Kramers. Si on fait l'hypothèse que seul le doublet de Kramers fondamental est occupé, la dépendance thermique  $\mu_{Nd}(T)$  est calculée à l'aide de la formule suivante :

$$\mu_{Nd}(T) = \frac{1}{2}g\mu_B \tanh\left(\frac{g \mu_B \lambda_{Mn-Nd} \cdot \mu_{Mn}}{2k_B T}\right) \quad (2.5)$$

Cette formule est basée sur une fonction de Brillouin pour un spin  $S' = 1/2$ .  $\lambda_{Mn-Nd}$  est la constante du champ moléculaire en  $(T/\mu_B)$  et  $g$  est le facteur de Landé dans la direction du champ moléculaire. On a donc ajusté les points expérimentaux  $\mu_{Nd}(T)$  à l'aide de la formule 2.5, en prenant la valeur expérimentale  $1/2g\mu_B = \mu_{BT}(Nd) = 1,88(5)\mu_B$ , les valeurs calculées  $\mu_{Mn}(T)$  et en ajustant la constante du champ moléculaire  $\lambda_{Mn-Nd}$ . Avec la valeur  $\lambda_{Mn-Nd} = 8,4 T/\mu_B$  correspondant à un champ moléculaire de 23,6 T sur le site du néodyme à 1,4 K, on obtient un très bon ajustement des données expérimentales en dessous de 100 K (fig. 2.9). Ce résultat indique que les interactions Mn-Nd sont probablement plus fortes que les interactions Nd-Nd en dessous de  $T_{N2}$ . Néanmoins, cet ajustement n'est plus correct au dessus de  $T_{N2}$ , ce qui suggère que dans ce domaine de température les interactions Mn-Nd sont plus faibles que pour  $T < T_{N2}$ .

Pour expliquer cela, on peut tout d'abord considérer l'argument d'ordre structural suivant : chaque atome Nd est entouré par quatre atomes Mn à égale distance dont les moments sont antiparallèles deux à deux (fig. 2.15). L'aimantation résultante sur le site du Nd est donc nulle quelque soit la direction des moments du manganèse. Les interactions d'échange isotropes Mn-Nd sont donc nulles en première approximation au dessus de  $T_{N2}$ .

Pour  $T < T_{N2}$ , l'arrangement antiferromagnétique du sous-réseau Mn, conduit toujours à une aimantation résultante nulle sur le site du Nd. Mais une des hypothèses pour comprendre l'augmentation du couplage Mn-Nd en dessous de  $T_{N2}$  est d'envisager l'apparition d'un faible canting dans la structure magnétique du manganèse, ce qui impliquerait que les moments des quatre atomes de Mn autour du Nd ne se compensent plus exactement. L'apparition d'un champ moléculaire non nul sur le site du Nd pourrait alors induire la polarisation du néodyme à  $T_{N2}$ , ainsi que la réorientation des spins du Mn. On constate qu'aucun canting n'est observé en diffraction neutronique, ce qui est possible si la composante ferromagnétique est trop faible ( $\leq 0,1\mu_B$ ). En revanche, un faible canting pourrait expliquer l'existence de l'aimantation rémanente observée dans les isothermes magnétiques en dessous de 100 K (fig. 2.5). On peut aussi noter qu'une légère distortion du réseau induirait des distances interatomiques Mn-Nd différentes et donc l'apparition d'un couplage Mn-Nd non nul. Cet effet n'est pas non plus observé en diffraction neutronique compte tenu de la résolution du spectromètre.

Ces hypothèses fournissent quelques explications quant au comportement magnétique du néodyme, mais cela nécessite certainement des modèles d'interaction d'échange plus sophistiqués. En particulier, il faudrait prendre en compte simultanément les couplages d'échange Mn-Nd et

Nd-Nd pour expliquer la température d'ordre relativement élevée du néodyme et envisager un couplage Nd-Nd différent du mécanisme d'échange de type RKKY.

Concernant les valeurs des moments magnétiques du manganèse dans les hydrures, on observe des valeurs typiques des composés  $\text{RMnX}$  ou  $\text{RMn}_2\text{X}_2$  [65] [64] [59] [69] [68]. Par exemple, dans  $\text{NdMnSiH}$ , la valeur du moment  $\mu_{\text{Mn}} = 2,80(5) \mu_B$  à 1,4 K, est plus faible que la valeur reportée pour  $\text{NdMnSi}$  ( $2,97(5) \mu_B$  à 2 K) ou  $\text{NdMnGe}$  ( $3,17(6) \mu_B$  à 2 K) mais plus élevée que la valeur déterminée pour  $\text{NdMn}_2\text{Si}_2$  ( $1,61 \mu_B$  à 1,6 K) ou  $\text{NdMn}_2\text{Ge}_2$  ( $2,7 \mu_B$  à 2 K). Il a été montré que, dans les familles de composés  $\text{RMnX}$  et  $\text{RMn}_2\text{X}_2$ , la valeur du moment du Mn est fortement corrélée à la distance  $d_{\text{Mn}-\text{Mn}}$  et à la nature des interactions magnétiques Mn-Mn intraplanaires [65] [64]. Pour des distances  $d_{\text{Mn}-\text{Mn}}$  intraplanaires supérieures à  $2,86 \text{ \AA}$  environ et/ou une valeur de moment du Mn supérieure à  $2,5 \mu_B$  environ, le couplage Mn-Mn intraplanaire est antiferromagnétique ou essentiellement antiferromagnétique (mixte<sup>1</sup>) [64]. Dans le cas inverse, les moments du manganèse dans les plans (001) sont couplés ferromagnétiquement. Concernant les hydrures  $\text{RMnXH}$ , les interactions Mn-Mn intraplanaires sont antiferromagnétiques, les valeurs des moments  $\mu_{\text{Mn}}$  sont toutes supérieures à  $2,5 \mu_B$  et les distances  $d_{\text{Mn}-\text{Mn}}$  intraplanaires sont également supérieures à la valeur critique  $2,86 \text{ \AA}$ , sauf celle dans  $\text{NdMnSiH}$  qui est à peine inférieure ( $2,848 \text{ \AA}$ ). Le critère énoncé ci-dessus est donc globalement respecté sauf pour ce dernier qui dévie légèrement de ce modèle, comme cela a déjà été reporté pour d'autres composés [79]. C'est pourquoi un second critère basé sur les distances  $d_{\text{Mn}-\text{X}}$  a été introduit par Welter *et al.* [79] afin de mieux prendre en compte le comportement magnétique du sous-réseau du manganèse. En effet, l'atome de manganèse étant entouré de quatre atomes Si (ou Ge), le recouvrement des orbitales atomiques du Si (ou du Ge) et du Mn influence fortement le remplissage et la forme de la bande  $3d(\text{Mn})$ . Les calculs électroniques ont confirmé la présence d'une liaison forte Mn-Si [74]. Si on étudie la variation de la contraction relative de la distance  $d_{\text{Mn}-\text{X}}$ , à savoir  $\Delta_{\text{Mn}-\text{X}}(\%) = 100(d_{\text{Mn}-\text{X}} - \Delta r)/\Delta r$  où  $\Delta r$  est la somme des rayons métalliques des éléments, on trouve une corrélation forte entre  $\Delta_{\text{Mn}-\text{X}}$  et  $\mu_{\text{Mn}}$ . La figure 2.17 représente les points  $\mu_{\text{Mn}}$  en fonction de  $\Delta_{\text{Mn}-\text{X}}$  pour certains composés [79]. Les données des distances Mn-X sont issues d'études de diffraction des rayons X sur monocristaux comme décrit précédemment dans la référence [79]. La figure 2.17 montre clairement qu'une contraction importante induit une faible valeur du moment  $\mu_{\text{Mn}}$  et un couplage intraplanaire Mn-Mn ferromagnétique. A l'inverse, une faible contraction implique une valeur  $\mu_{\text{Mn}}$  élevée associée à des interactions intraplanaires Mn-Mn antiferromagnétiques ou mixtes. Les deux domaines sont délimités par les valeurs critiques  $\mu_{\text{Mn}} \approx 2,5 \mu_B$  et la contraction relative  $\Delta_{\text{Mn}-\text{X}}(\%) \approx -6,2 \%$ . Pour les quatre hydrures  $\text{RMnXH}$ , on calcule une contraction  $\Delta_{\text{Mn}-\text{X}}$  qui satisfait au critère décrit précédemment (fig. 2.17). Par exemple, pour  $\text{NdMnSiH}$ , on trouve  $\mu_{\text{Mn}} = 2,80(5)\mu_B$ ,  $\Delta_{\text{Mn}-\text{Si}}(\%) = -5,0 \%$  et

1. composante antiferromagnétique dominante

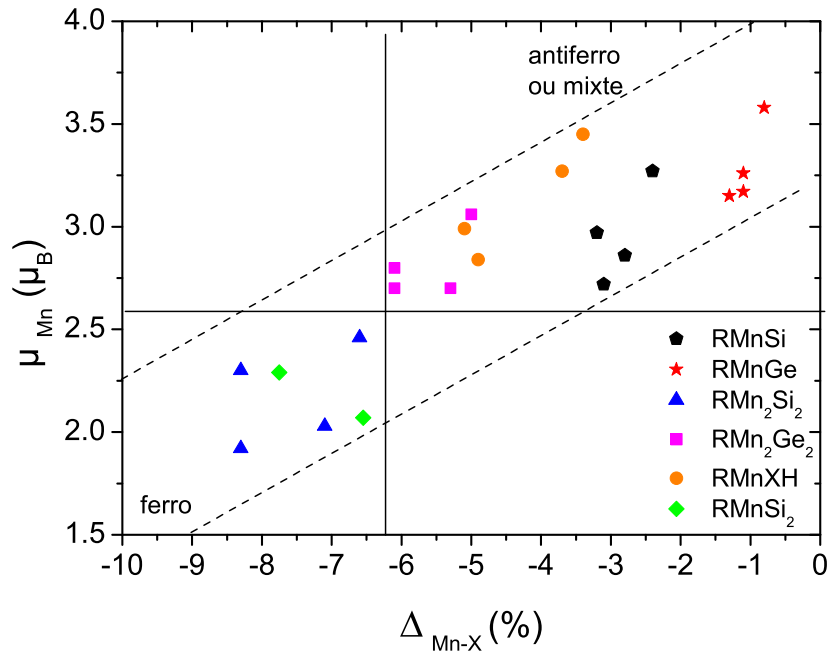


FIGURE 2.17 – Valeur du moment magnétique du manganèse en fonction de  $\Delta_{Mn-X}$  pour les hydrures  $RMnXH$  et quelques composés ternaires  $RMnX$ ,  $RMn_2X_2$  et  $RMnSi_2$  ( $X = Si$  ou  $Ge$ ).

on observe effectivement des interactions intraplanaires Mn-Mn antiferromagnétiques. Ce critère basé sur la contraction relative  $\Delta_{Mn-X}$  semble donc pertinent pour les hydrures à base de cérium ou de néodyme  $RMnXH$ .

Concernant les valeurs des moments de la terre rare dans les hydrures, on note qu'elles diminuent après hydrogénation sauf dans le cas de  $CeMnSi$  où  $\mu_{Ce}$  reste identique (tableau 2.5). Par exemple, pour  $NdMnSiH$ , la valeur du moment  $\mu_{Nd}$  est égale à  $1,88(5)\mu_B$ , ce qui est plus faible que celle relative à  $NdMnSi$  ( $2,59(1)\mu_B$ ) ou à  $NdMn_2Si_2$  ( $2,83(4)\mu_B$ ). Les calculs électroniques ont montré que la liaison chimique Nd-H entre les atomes Nd et H était forte avec une localisation électronique plus importante pour l'hydrogène [74]. Cela peut expliquer la diminution de la valeur du moment magnétique du Nd et illustre le rôle joué par l'insertion d'hydrogène.

## 2.5 Perspectives : déshydrogénation de NdMnSiH

Afin d'étudier l'évolution thermique de la structure magnétique de NdMnSiH, nous avons enregistré des diagrammes de diffraction neutronique jusqu'à 580 K. A la suite de cela, nous avons poursuivi la montée en température sous vide dynamique pour observer *in situ* la déshydrogénation de l'échantillon.

Pour cela, nous avons effectué des pas en température de 15 K entre chaque enregistrement jusqu'à 758 K, avec un temps de comptage d'environ 10 minutes pour chaque diffractogramme. Après plusieurs enregistrements à 758 K, on a refroidi l'échantillon à la température ambiante. Le composé commence à désorber lentement de l'hydrogène vers 623 K : en effet, à partir de cette température on observe plusieurs changements dans les diffractogrammes (fig. 2.18) :

- Le niveau du bruit de fond baisse, traduisant une diffusion incohérente moins importante. Cela indique que la quantité d'hydrogène dans l'échantillon diminue.
- Les raies nucléaires se déplacent de façon très marquée : par exemple, la raie (002) se décale vers les positions en  $2\theta$  croissant bien que la température augmente et inversement pour la raie (110).
- Les intensités des contributions d'origine nucléaire varient continûment.
- Certains pics s'élargissent, en particulier les pics d'indexation (001).

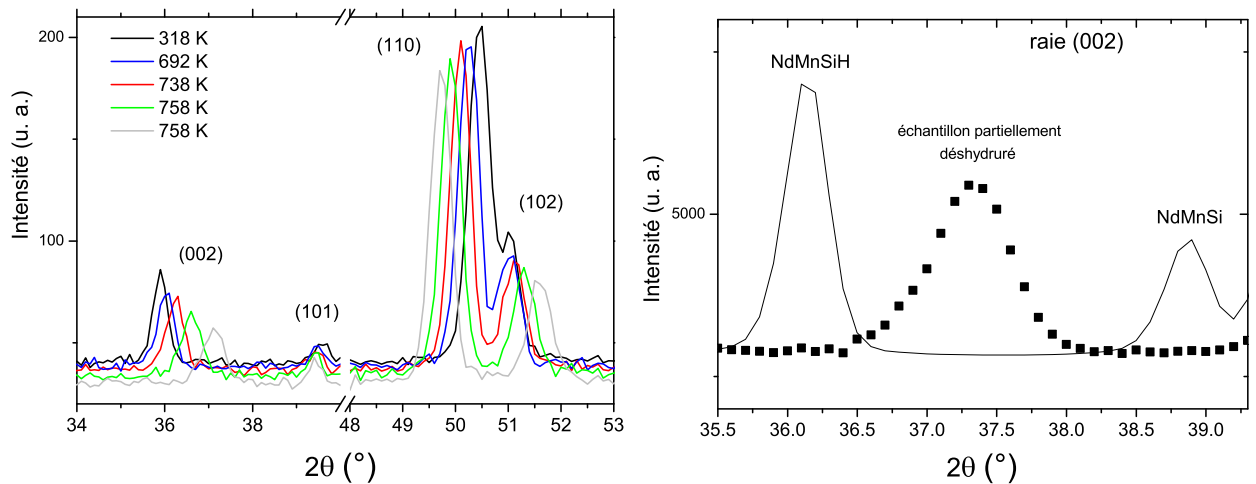


FIGURE 2.18 – Evolution des diagrammes de diffraction neutronique ( $\lambda = 2,4226 \text{ \AA}$ ) lorsque l'échantillon NdMnSiH est chauffé de 318 à 758 K (gauche). Position de la raie (002) à 300 K de l'échantillon partiellement déshydrogéné, comparaison avec celles relatives à NdMnSiH et NdMnSi (droite).

Le déplacement des raies nucléaires met en évidence une diminution du paramètre cristallin  $c$  et une augmentation du paramètre  $a$ . La figure 2.18 montre la raie (002) à la température ambiante pour l'échantillon obtenu, ainsi que pour les composés NdMnSiH et NdMnSi. On remarque que les trois raies sont bien séparées, ce qui semble indiquer que le composé obtenu après déshydrogénation partielle n'est pas un mélange des phases NdMnSiH et NdMnSi. Par contre, la raie (002) du composé deshydruré est plus large que celles relatives à NdMnSiH et NdMnSi, ce qui peut signifier que l'échantillon n'est pas monophasé et qu'il correspond à une certaine distribution en taux d'hydrogène autour d'une valeur moyenne (équilibre thermodynamique non atteint).

Nous avons donc effectué une analyse de l'échantillon obtenu après déshydrogénation par diffraction neutronique sur le spectromètre haute-résolution 3T2 à la température ambiante. Le diffractogramme correspondant est représenté à la figure 2.19.

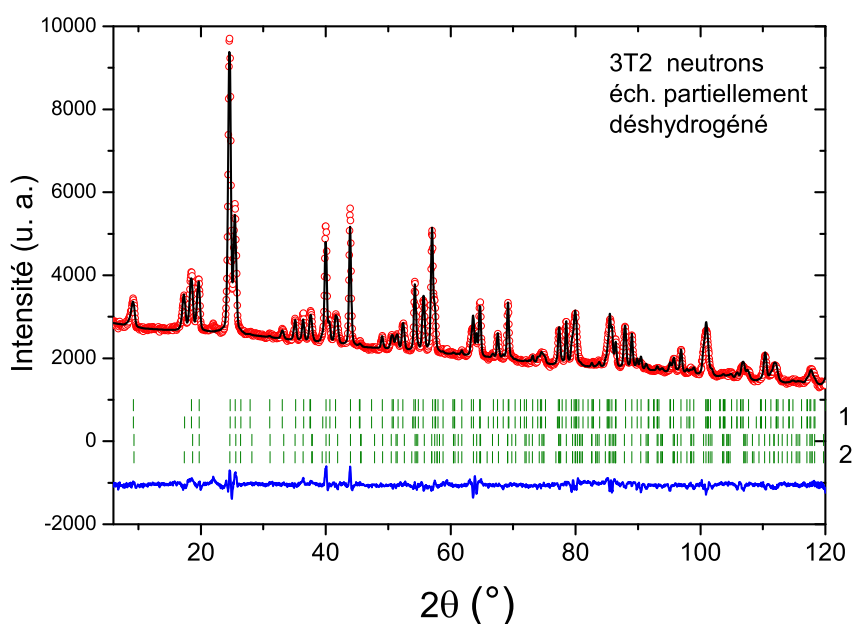


FIGURE 2.19 – *Diffractogramme de neutrons sur poudre ( $\lambda = 1,226 \text{ \AA}$ ) affiné à la température ambiante pour l'échantillon NdMnSiH partiellement deshydruré.*

On a réalisé l'affinement en introduisant deux phases nucléaires (1 et 2 sur la figure 2.19) afin de rendre compte de la largeur des pics, chacune décrite avec le modèle structural de NdMnSiH (groupe d'espace quadratique  $P4/nmm$ ). On affine donc les mêmes paramètres structuraux, notamment le taux d'occupation du site contenant l'hydrogène. Le composé est également ma-

gnétique puisque la raie (100) interdite par le groupe d'espace  $P4/nmm$ , apparaît lors du refroidissement de l'échantillon. Deux phases magnétiques sont donc introduites, chacune associée au vecteur de propagation  $\vec{k} = (000)$  et à une configuration antiferromagnétique des moments du manganèse. Néanmoins, les contributions d'origine magnétique ne sont significatives qu'aux bas angles en  $2\theta$ , ce qui réduit l'importance de ces phases magnétiques. Dans cette hypothèse, on obtient un affinement correct du diffractogramme avec les paramètres reportés dans le tableau 2.6.

	NdMnSiH	phase 1	phase 2	NdMnSi
$a$ (Å)	4,026(1)	4,0540(1)	4,0643(1)	4,103(2)
$c$ (Å)	7,814	7,6296(3)	7,5587(4)	7,284(5)
$z_{Nd}$	0,661	0,656(1)	0,662(1)	0,666(2)
$z_{Si}$	0,188	0,196(1)	0,198(1)	0,206(2)
$occ.(H)$	1	0,62(3)	0,39(4)	0
$\mu_{Mn}(\mu_B)$	2,61(5)	2,3(3)	1,6(4)	0
$R_{B-nucl}$		8,4 %	8,9 %	
$R_{B-mag}$		5,8 %	6,4 %	

TABLE 2.6 – Paramètres de l'affinement du diffractogramme de neutrons sur poudre à la température ambiante ( $\lambda = 1,226$  Å) de l'échantillon NdMnSiH partiellement déshydrogéné.

En particulier, toutes les raies sont indexées sauf celles qui correspondaient déjà à l'impureté présente dans NdMnSiH. La figure 2.20 représente les paramètres cristallins et la position du silicium  $z_{Si}$  des deux phases en comparaison avec ces mêmes paramètres relatifs à NdMnSiH

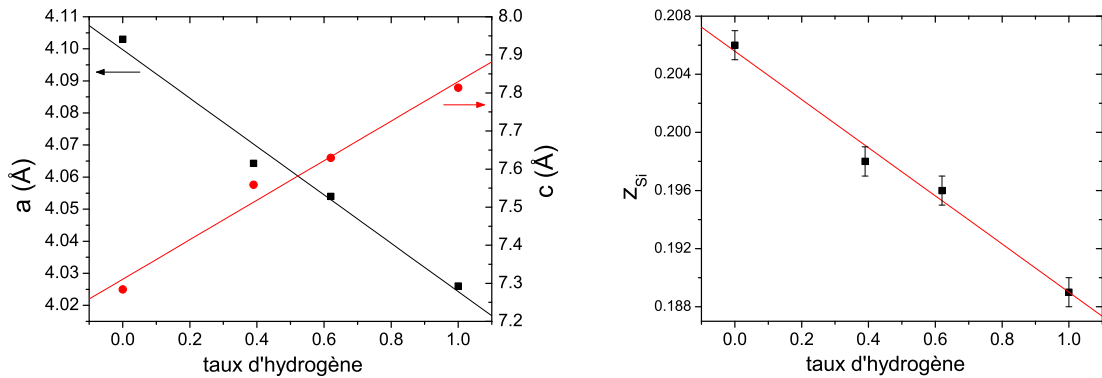


FIGURE 2.20 – Comparaison des paramètres cristallins et de la position du silicium entre les deux phases introduites dans l'affinement 3T2 et les phases NdMnSiH et NdMnSi.



et NdMnSi. Ces résultats semblent confirmer que l'échantillon obtenu après déshydrogénation partielle est polyphasé, avec une distribution du taux d'hydrogène autour de la valeur 0,5 (solution solide NdMnSiH<sub>1-x</sub> avec un domaine d'existence?). Cependant ces résultats doivent être analysés plus finement de manière à vérifier notamment s'il y a un changement de symétrie (de quadratique à orthorhombique) dû à une légère distortion du réseau cristallin, comme l'indiquent les premières données MET. Des mesures de Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) seront également nécessaires pour suivre l'évolution de la déshydrogénation.

Finalement, cette étude par diffraction neutronique *in situ* constitue une technique de choix pour observer la désorption de l'hydrogène. Si on peut effectivement obtenir de nouvelles phases en déshydrogénant un composé RMnXH, cela ouvre de nouvelles perspectives, notamment pour modifier et ajuster la température d'ordre magnétique.

## 2.6 Conclusion

Les structures cristallographiques et magnétiques des hydrures RMnXH (R = Ce, Nd et X = Si, Ge) ont été déterminées par diffraction neutronique sur poudre. Cette étude a confirmé que les atomes d'hydrogène sont insérés dans les sites tétraédriques de la terre rare.

La diffraction neutronique sur poudre a clairement montré que la nature de l'ordre magnétique n'est pas modifiée après hydruration, mais que les températures de Néel des composés ternaires RMnX augmentent fortement. Par exemple, dans la séquence NdMnSi  $\rightarrow$  NdMnSiH, la température d'ordre antiferromagnétique du manganèse varie de 280 à 565 K. Cette augmentation est corrélée à la diminution des distances Mn-Mn intraplanaires lors de l'hydrogénation, mais ce critère n'est probablement pas le seul à devoir être considéré pour expliquer l'évolution de  $T_{N1}$ .

Ces hydrures possèdent deux sous-réseaux magnétiques, ce qui induit la présence de plusieurs types d'interactions magnétiques : interactions Mn-Mn, Mn-R et R-R. Les calculs d'évolution thermique de moments magnétiques, effectués dans l'approximation du champ moléculaire, ont montré que les interactions Mn-Mn sont fortes et prépondérantes. Mais l'évolution du moment de la terre rare et sa température d'ordre élevée sont plus complexes à interpréter. Cela nécessite de prendre en compte des interactions R-R autres que les interactions de type RKKY.

# Les hydrures ferromagnétiques

## NdCoXH (X = Si et Ge)

---

Dans le troisième chapitre de cette partie consacrée aux hydrures RTXH, nous avons étudié l'hydrogénation du siliciure NdCoSi et du germaniure NdCoGe.

En effet, les hydrures CeCoSiH et CeCoGeH ayant déjà fait l'objet de travaux, il était intéressant de mettre en évidence l'effet de la substitution du cérium, terre rare anormale, par du néodyme. Rappelons que l'hydrogénation de CeCoSi et de CeCoGe entraîne la disparition d'un ordre antiferromagnétique au profit d'un comportement de type fluctuation de spins [17] [18].

Les hydrures obtenus, NdCoSiH et NdCoGeH, possèdent des propriétés structurales et magnétiques très similaires, c'est pourquoi ces deux composés sont présentés dans le même chapitre. La comparaison entre ces hydrures permettra d'étudier l'influence de l'élément X (Si ou Ge) sur leurs propriétés physiques.

Après quelques rappels sur les composés antiferromagnétiques NdCoSi et NdCoGe, nous décrirons brièvement les structures cristallographiques des hydrures. Puis nous nous intéresserons à leurs propriétés magnétiques puis à leurs structures magnétiques. Ces résultats seront discutés sur la base de calculs *ab initio* relatifs à leurs structures électroniques.

### 3.1 Les antiferromagnétiques NdCoSi et NdCoGe

NdCoSi et NdCoGe cristallisent dans la structure quadratique de type CeFeSi [15] [80] [81] qui est représentée à la figure 2. Dans NdCoSi, les atomes Nd occupent le site  $2c$  ( $1/4$   $1/4$   $0,692(3)$ ), Co le site  $2a$  ( $3/4$   $1/4$   $0$ ) et Si le site  $2c$  ( $1/4$   $1/4$   $0,157(8)$ ). Les paramètres de maille à température ambiante sont  $a = 4,026(3)$  Å et  $c = 6,949(3)$  Å. Pour NdCoGe, il s'agit des mêmes positions atomiques, le germanium remplaçant le silicium, avec  $z_{Nd} = 0,6850(9)$ ,  $z_{Ge} = 0,1904(16)$  (étude sur monocristal [66]) et les paramètres cristallins  $a = 4,140(2)$  Å et  $c = 6,785(5)$  Å. Ces paramètres sont rassemblés dans le tableau 3.1.

Du point de vue des propriétés magnétiques, les deux composés ternaires NdCoSi et NdCoGe s'ordonnent antiferromagnétiquement à  $T_N = 7(1)K$  et  $T_N = 8(1)K$  respectivement. Les structures magnétiques ont été déterminées par Welter *et al.* à partir de données de diffraction neutronique sur poudre [80] [81]. Cette étude a montré que, pour les deux composés, la maille magnétique correspond à un doublement de la maille nucléaire suivant l'axe  $c$  (vecteur de propagation  $\vec{k} = (0\ 0\ 1/2)$ ). La structure magnétique consiste en un empilement de plans ferromagnétiques (001) d'atomes de néodyme avec la séquence de couplage (+ + - -) le long de l'axe  $c$ . Les moments magnétiques du Nd sont contenu dans les plans (0 0 1) et aucun moment porté par les atomes de cobalt n'est détecté. Il s'agit donc d'une structure magnétique colinéaire simple, similaire pour NdCoSi et NdCoGe, dont l'étude en température confirme les températures d'ordre mises en évidence par les mesures d'aimantation.

	NdCoSi	NdCoSiH	NdCoGe	NdCoGeH
a (Å)	4,026(3)	3,9263(4)	4,140(2)	4,0027(3)
c (Å)	6,949(3)	7,6938(8)	6,785(5)	7,6226(6)
$z_{Nd}$	0,692(3)	0,6710(2)	0,6850(5)	0,670(1)
$z_X$	0,157(8)	0,1554(4)	0,1904(16)	0,169(1)

TABLE 3.1 – Paramètres cristallins et coordonnées atomiques  $z_{Nd}$  et  $z_X$  du néodyme et de l'élément  $X$  pour les composés  $NdCoX$  (références [80][81][66]) et leurs hydrures.

### 3.2 Synthèse et structure cristallographique des hydrures

Les intermétalliques  $NdCoX$  ont été synthétisés par fusion au four à arc des éléments purs massifs constitutifs. Un recuit de 1 mois à 1073 K a ensuite été réalisé pour obtenir des échantillons polycristallins homogènes. Après contrôle des phases obtenues par diffraction des rayons X, nous avons hydrogéné les composés ternaires à 523 K en les exposant à une pression de dihydrogène de 4 MPa pendant 2 jours. La poudre obtenue est stable à l'air.

Les hydrures formés ont été analysés par diffraction des rayons X (fig. 3.1).

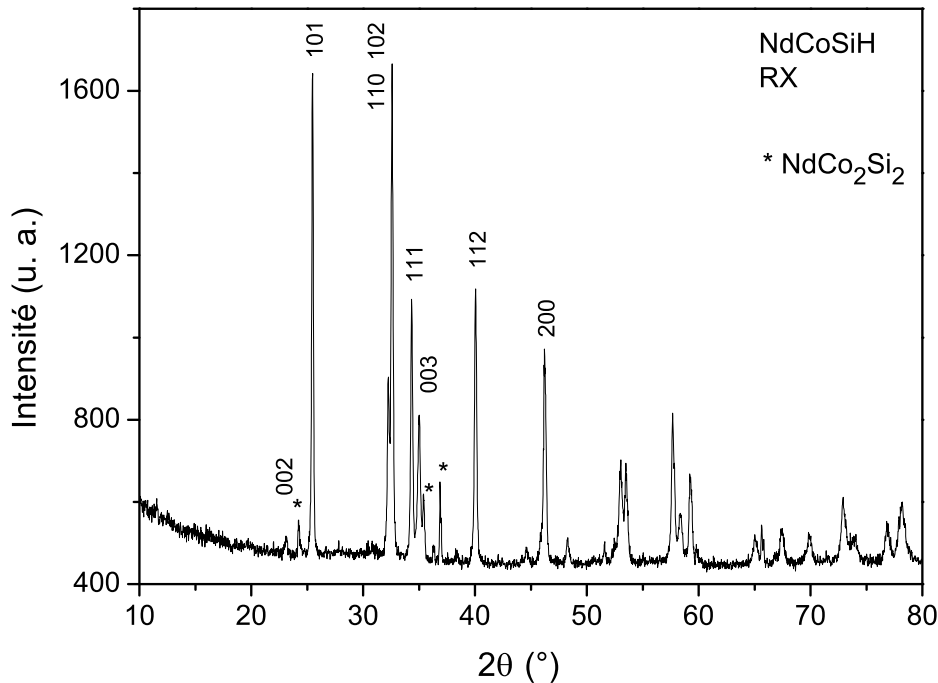


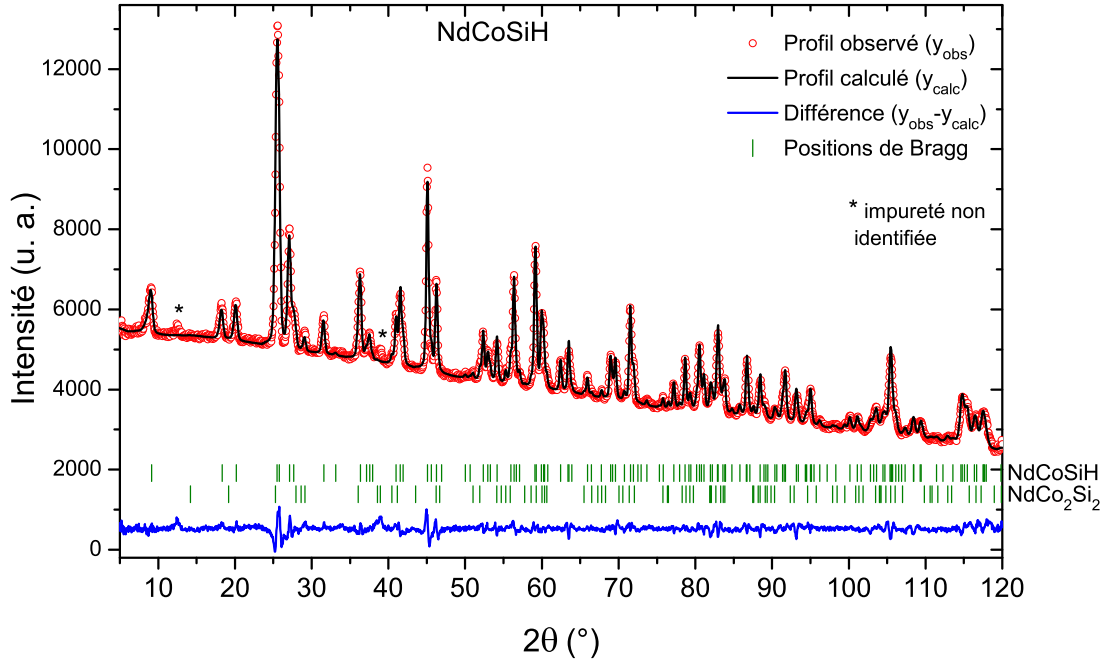
FIGURE 3.1 – Diffractogramme de rayons X sur poudre pour  $NdCoSiH$  à 300 K.

Le diffractogramme du composé isotype au germanium est tout à fait semblable à celui obtenu pour NdCoSiH. Ces diffractogrammes s'indexent avec le groupe d'espace  $P4/nmm$  comme les hydrures précédemment étudiés CeRuSiH et RMnXH. Toutefois, quelques raies d'impureté sont observées ; elles caractérisent la phase NdCo<sub>2</sub>X<sub>2</sub> qui est à fusion congruente et dont la présence a déjà été constatée après fusion. Notons que ce même type d'impureté a été observée dans certains hydrures à base de manganèse RMnXH (chapitre 2). Par un ajustement de type "profile matching" des raies relatives à NdCoSiH, on obtient, à température ambiante, les paramètres cristallins  $a = 3,9263(4)$  Å et  $c = 7,6938(8)$  Å. Ceux de NdCoGeH sont  $a = 4,0027(3)$  Å et  $c = 7,6226(6)$  Å. Notons que le remplacement de Si par Ge (atome de plus grande taille), induit une augmentation du paramètre  $a$ , mais une diminution du paramètre  $c$ , ce qui était déjà le cas pour NdCoSi et NdCoGe (tableau 3.1). De même, cet ajustement conduit aux paramètres de maille des phases d'impureté suivants :  $a = 3,954(1)$  Å et  $c = 9,906(1)$  Å pour NdCo<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (~ 12% massique), et  $a = 4,041(1)$  Å et  $c = 10,181(1)$  Å pour NdCo<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> (~ 7% massique). Ces résultats sont en très bon accord avec les données de la littérature concernant NdCo<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> [82] [83] [84] et NdCo<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> [85] [86].

La structure cristallographique de NdCoSiH a été déterminée à l'aide du spectromètre haute résolution 3T2. Le diffractogramme de neutrons enregistré à température ambiante est représenté sur la figure 3.2 avec l'affinement associé. On observe la présence de la phase NdCo<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, ainsi qu'une faible quantité d'une deuxième impureté non identifiée.

Avec le modèle structural déterminé pour CeRuSiH, on obtient un bon affinement avec les facteurs d'accord suivants :  $R_B(NdCoSiH) = 5,6$  %,  $R_B(NdCo_2Si_2) = 16,0$  %,  $R_p = 14,9$  % et  $R_{wp} = 12,8$  %. Les paramètres cristallins et structuraux issus de cet affinement sont reportés dans le tableau 3.2. On remarque que les profils de certaines raies ne sont pas très bien affinés en se limitant à un élargissement des pics de nature isotrope. Néanmoins, aucune règle particulière sur les raies (hkl) concernées ne ressort clairement. L'affinement classique avec un profil de raie de type pseudo-Voigt Thompson-Cox-Hastings modifiée, permet d'obtenir le paramètre isotrope  $Y$ . Il est directement relié à la taille de domaines cohérents  $L = \frac{360}{\pi^2} \frac{\lambda}{Y}$ , avec  $\lambda$  la longueur d'onde utilisée. Avec le paramètre affiné  $Y = 0,139(2)$ , on trouve une longueur de corrélation isotrope  $L = 318(5)$  Å assez faible. Cela peut être dû à des défauts structuraux, comme un défaut d'insertion de l'hydrogène. Cela pourrait expliquer pourquoi le taux d'occupation affiné du site 2b contenant l'hydrogène est légèrement inférieur à 1 (tableau 3.2).

Concernant l'effet de l'hydrogénation sur le composé initial, on constate une forte dilatation anisotrope de la maille cristalline sans modification du groupe d'espace. En effet, on observe une légère diminution du paramètre  $a$  (-2,4 %) et une augmentation importante de  $c$  (+10,7 %) (tableau 3.1).


 FIGURE 3.2 – *Diffractogramme de neutrons sur poudre ( $\lambda = 1,225 \text{ \AA}$ ) pour  $\text{NdCoSiH}$  à  $300 \text{ K}$ .*

Atome	Site	occ.	x	y	z	$B_{ISO} (\text{\AA}^2)$
Nd	2c	1	1/4	1/4	0,6710(2)	0,53(2)
Co	2a	1	3/4	1/4	0	0,64(6)
Si	2c	1	1/4	1/4	0,1554(4)	0,80(4)
H	2b	0,95(1)	1/4	3/4	1/2	1,77(8)

$$a = 3,9279(1) \text{ \AA}$$

$$c = 7,6935(4) \text{ \AA}$$

$$R_B = 5,6\%$$

$$R_p = 14,9\%$$

$$R_{wp} = 12,8\%$$

 TABLE 3.2 – *Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes à  $T = 300 \text{ K}$  pour  $\text{NdCoSiH}$  (données neutrons  $3T2$ ).*

Le tableau 3.1 résume également les données structurales relatives à NdCoGeH : celles-ci sont issues de l'affinement du diffractogramme de neutrons enregistré au dessus de la température d'ordre magnétique sur le spectomètre G4.1. Ces résultats montrent que les positions des atomes Nd et Ge sont toutes les deux significativement affectées par l'insertion d'hydrogène.

Les principales distances interatomiques dans les composés NdCoX et NdCoXH sont regroupées dans le tableau 3.3.

	NdCoSi	NdCoSiH	NdCoGe	NdCoGeH
Nd-4Nd	3,902	3,825	3,856	3,838
Nd-4Co	2,938	3,203	2,975	3,215
Nd-4X	3,034	3,081	3,047	3,085
Nd-4H		2,363		2,384
Co-4Co	2,847	2,776	2,927	2,830
Co-4X	2,290	2,299	2,440	2,380
X-4H		3,299		3,221

TABLE 3.3 – Distances interatomiques principales (en Å) dans les composés NdCoX et leurs hydrures.

### 3.3 Propriétés magnétiques de NdCoSiH et NdCoGeH

#### 3.3.1 NdCoSiH

Les courbes d'aimantation en fonction de la température  $M(T)$  de NdCoSi et de son hydrure, pour un champ magnétique  $\mu_0 H = 0,1 T$ , sont reportées à la figure 3.3. La courbe relative à NdCoSi montre clairement un maximum à 8(1) K, mettant ainsi en évidence une transition antiferromagnétique à  $T_N = 8(1)K$ . Cette mesure confirme les résultats obtenus par Welter *et al.* [80]. Pour l'hydrure, on observe un comportement magnétique très différent puisque son aimantation augmente fortement vers 20,5 K lorsque la température décroît, avec une tendance à la saturation en dessous de 10 K. Cette allure est caractéristique d'un composé ferromagnétique avec une température de Curie  $T_C = 20,5(5)K$ . **Par conséquent, l'hydruration de NdCoSi entraîne une transition d'un état antiferromagnétique à un état ferromagnétique.**

La courbe de susceptibilité magnétique inverse  $\chi_m^{-1}(T)$  de NdCoSiH est représentée à la figure 3.4. Cette courbe suit une loi de type Curie-Weiss  $\chi_m^{-1}(T) = (T - \theta_p)/C_m$  au dessus de 70 K. En dessous de cette température, on remarque une déviation de la loi de Curie-Weiss attribuable

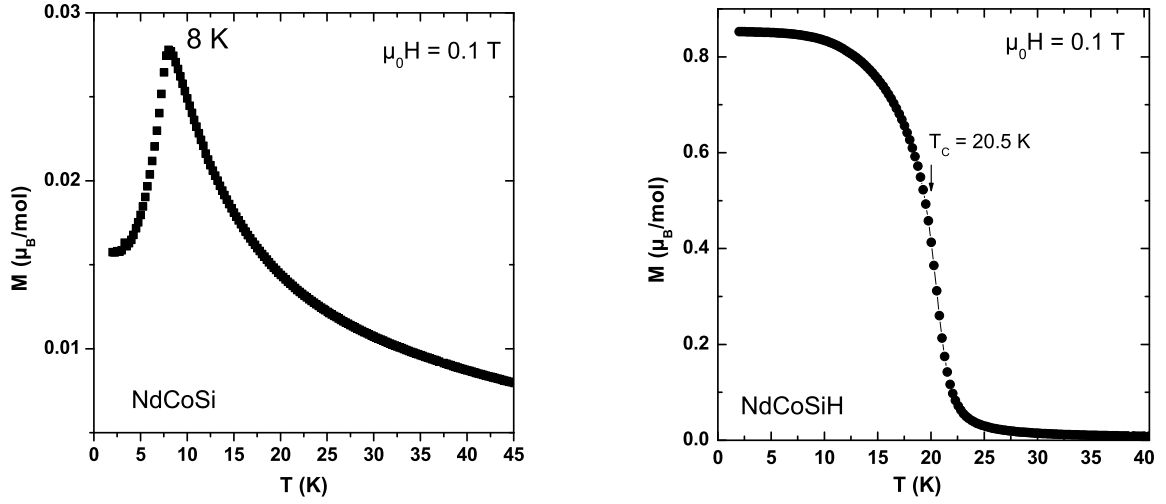


FIGURE 3.3 – Variation thermique de l'aimantation de NdCoSi et de NdCoSiH.

aux effets de champ cristallin. Un ajustement linéaire des données au dessus de 70 K conduit aux valeurs suivantes : une température de Curie paramagnétique  $\theta_p = -7$  K et un moment magnétique effectif  $\mu_{eff} = \sqrt{8C_m} = 3,69 \mu_B/Nd$ . Cette valeur est comparable à la valeur calculée pour l'ion libre  $Nd^{3+}$  ( $3,62 \mu_B$ ) et légèrement inférieure à celle déterminée pour NdCoSi ( $3,9 \mu_B$ ) [80]. Ce résultat suggère l'absence de moment magnétique porté par les atomes de cobalt. Concernant  $\theta_p$ , une telle valeur négative est parfois observée dans des ferromagnétiques à base de néodyme comme par exemple dans  $NdOs_4Sb_{12}$  [87] ; ce comportement est lié à l'influence du champ électrique cristallin sur l'état fondamental de l'ion  $Nd^{3+}$ .

La figure 3.4 montre la variation de l'aimantation de NdCoSiH en fonction du champ appliqué pour diverses températures. La brusque augmentation de l'aimantation à champs faibles à 2 et 15 K indique la présence d'interactions ferromagnétiques. Une légère courbure de l'isotherme  $M(H)$  à 25 K, soit au dessus de  $T_C$ , est observée à faibles champs. Elle montre l'existence de corrélations ferromagnétiques juste au dessus de  $T_C$ . Par ailleurs, on constate une très faible ouverture de cycle à 2 K, avec un champ coercitif de 0,07 T, ce qui suggère que les parois de domaines magnétiques se déplacent facilement. De plus, la saturation n'est pas atteinte à 2 K et 4,8 T.

Les mesures de chaleur spécifique  $C_p(T)$  ont été effectuées sans champ magnétique appliqué sur l'hydrure NdCoSiH (fig. 3.5). Elles mettent en évidence un pic important à 20,7 K, confirmant ainsi l'existence de la transition magnétique déterminée à partir des mesures d'aimantation. On



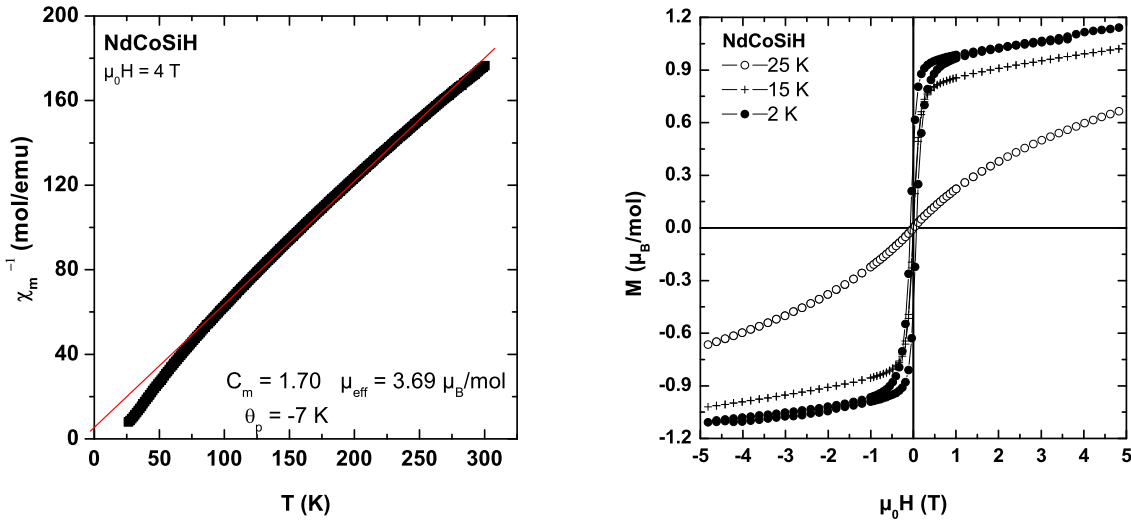


FIGURE 3.4 – Variation thermique de la susceptibilité magnétique inverse de NdCoSiH (gauche). Dépendance en fonction du champ magnétique de l'aimantation de NdCoSiH pour diverses températures (droite).

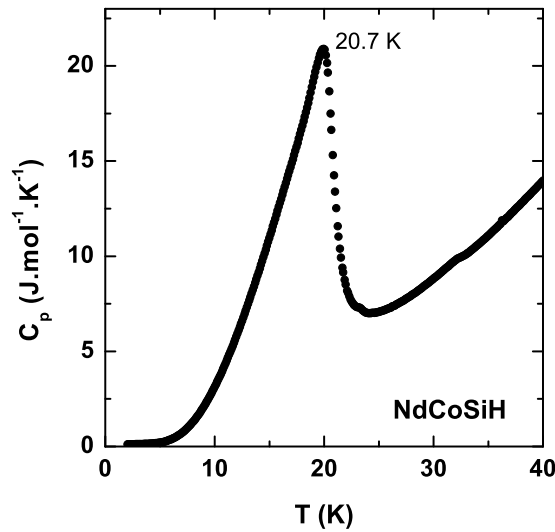


FIGURE 3.5 – Variation thermique de la chaleur spécifique sans champ magnétique appliqué de NdCoSiH.

constate également une légère anomalie dans la courbe  $C_p(T)$  vers 32 K : elle est vraisemblablement due à la mise en ordre antiferromagnétique de l'impureté NdCo<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> qui est en quantité non négligeable dans notre échantillon et dont la température d'ordre a été déterminée sur monocristal à  $T_N = 32 \text{ K}$  [88].

### 3.3.2 NdCoGeH

La figure 3.6 présente la dépendance en température de l'aimantation  $M(T)$  de NdCoGe et de son hydrure (champ magnétique appliqué  $\mu_0 H = 0,1 T$ ). Pour le composé ternaire initial, on observe un pic fin et marqué à  $T_N = 8,2(5) K$  mettant en évidence l'apparition d'un ordre antiferromagnétique. Ce résultat est en accord avec l'étude menée par Welter *et al.* [81] annonçant  $T_N = 8(1) K$  comme température de Néel. Par contre, la courbe d'aimantation relative à l'hydrure présente une brusque augmentation lorsque la température décroît, à  $T_C = 15,9(5) K$ . Ce comportement est la signature d'un ordre à longue portée ferromagnétique. **On en déduit donc que l'hydrogénation de NdCoGe induit une transition d'un état antiferromagnétique à un état ferromagnétique.** Ce résultat est identique à celui observé lors de l'hydrogénation de NdCoSi, avec des températures de Curie très proches pour les deux hydrures.

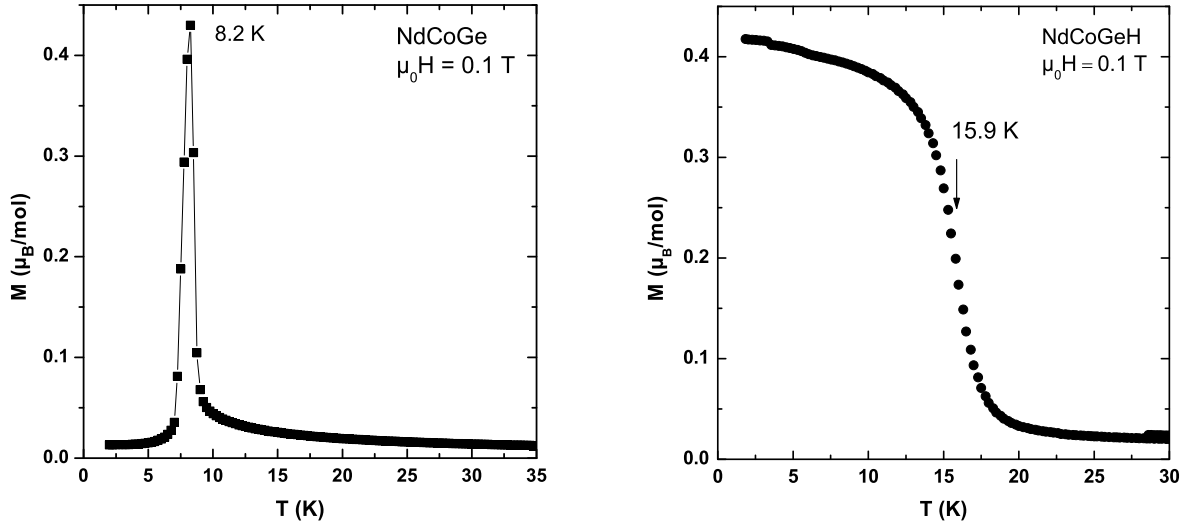


FIGURE 3.6 – Variation thermique de l'aimantation de NdCoGe et de NdCoGeH.

La susceptibilité magnétique réciproque  $\chi_m^{-1}(T)$  de NdCoGeH, donnée à la figure 3.7, suit une loi de type Curie-Weiss dans le domaine paramagnétique au dessus de 175 K. L'écart à la linéarité en dessous de cette température est dû aux effets de champ cristallin. Le paramétrage des données dans la région linéaire conduit à une température de Curie paramagnétique  $\theta_p = -57 K$  et un moment magnétique effectif  $\mu_{eff} = \sqrt{8C_m} = 3,56 \mu_B/Nd$ . Cette valeur est très légèrement inférieure à la valeur théorique de l'ion libre ( $\mu(Nd^{3+}) = 3,62 \mu_B$ ) et suggère donc que le cobalt n'est pas magnétique.

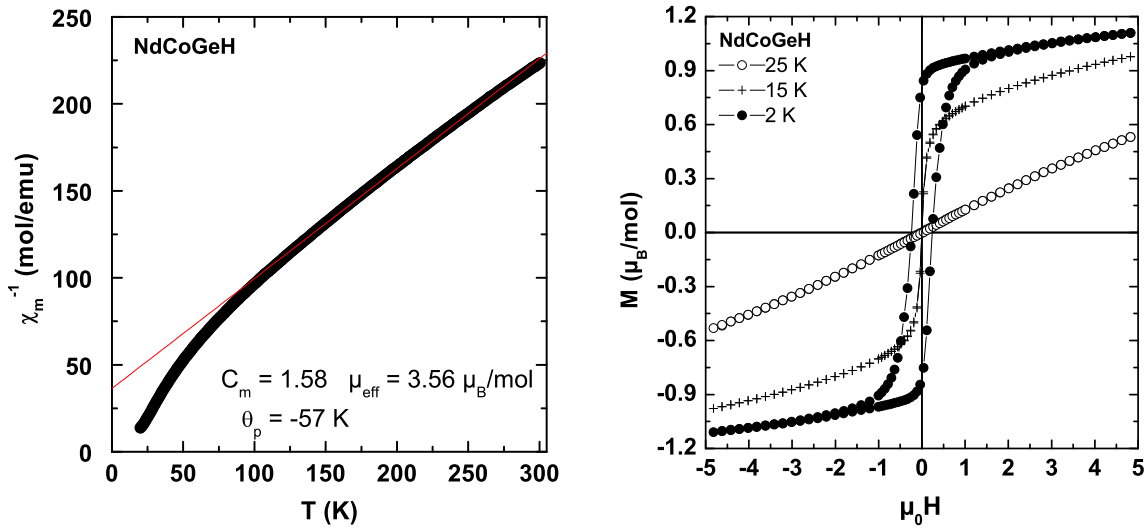


FIGURE 3.7 – Variation thermique de la susceptibilité magnétique inverse de NdCoGeH (gauche). Dépendance en fonction du champ magnétique de l'aimantation de NdCoGeH pour diverses températures (droite).

Les isothermes magnétiques  $M(H)$  réalisées pour diverses températures pour NdCoGeH sont reportées sur la figure 3.7. Les courbes obtenues sont caractéristiques d'un composé ferromagnétique. Enfin, on note l'existence d'une aimantation rémanente plus importante que celle observée pour NdCoSiH, même si l'ouverture de cycle reste assez faible.

A partir d'une pastille préparée en pressant quelques dizaines de milligrammes de poudre d'hydrure, nous avons mesuré la chaleur spécifique de NdCoGeH (fig. 3.8). Cette courbe met clairement en évidence un pic de type  $\lambda$  dont le point d'inflexion avant le maximum est situé à  $T_C = 16,1 K$ . Cette transition est en très bon accord avec la température de Curie  $T_C = 15,9 K$  déterminée par les mesures d'aimantation.

Pour compléter les mesures magnétiques et de chaleur spécifique, nous avons mesuré la résistivité électrique de NdCoGeH en utilisant la pastille préparée par pressage de la poudre d'hydrure (fig. 3.9). Contrairement à un métal normal, on observe une décroissance non linéaire de la résistivité avec la température. La courbure vers 100-150 K est associée à l'effet de champ cristallin qui engendre une contribution supplémentaire à la résistivité à partir d'une température suffisante pour favoriser le peuplement des niveaux dégénérés. Puis, on remarque une cassure très nette à 16(2) K marquant une forte diminution de  $\rho$ . Cette température, correspondant à l'apparition

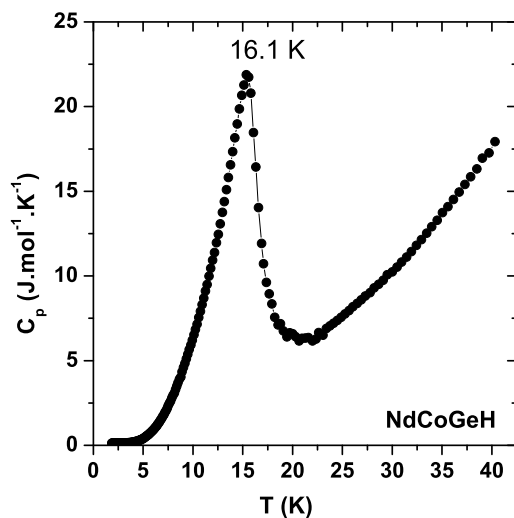


FIGURE 3.8 – Variation thermique de la chaleur spécifique sans champ magnétique appliqué de NdCoGeH.

de l'ordre ferromagnétique, est en accord avec la température de Curie de l'hydrure déterminée précédemment.

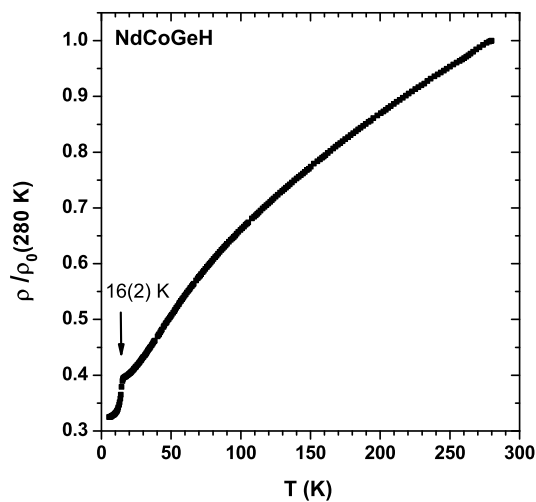


FIGURE 3.9 – Variation thermique de la résistivité relative de NdCoGeH.

### 3.4 Structures magnétiques

#### 3.4.1 Détermination de la structure magnétique de NdCoSiH et NdCoGeH

Pour déterminer la structure magnétique de NdCoSiH, nous avons enregistré une série de diagrammes de diffraction de neutrons entre 35 et 1,5 K. Les diffractogrammes enregistrés à 35 K et 1,5 K ainsi que la différence entre les deux, sont représentés sur la figure 3.10.

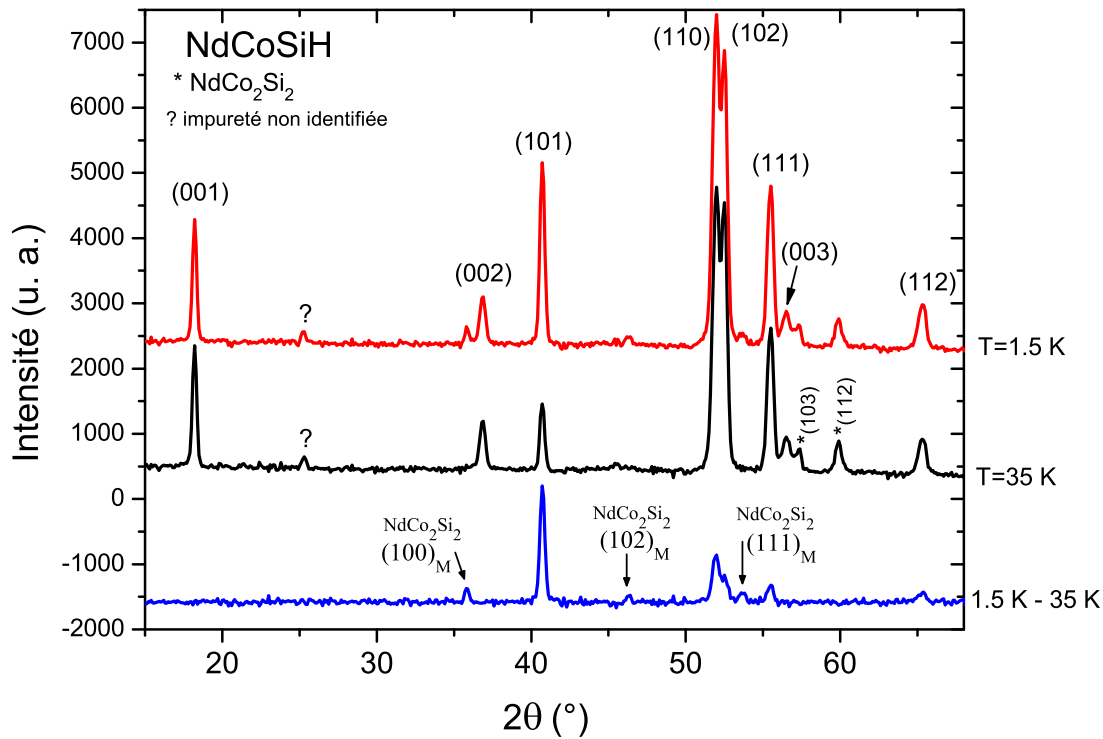


FIGURE 3.10 – Diagrammes de diffraction de neutrons ( $\lambda = 2,423 \text{ \AA}$ ) de NdCoSiH à 35 et 1,5 K, ainsi que la différence "1.5 K - 35 K". Les raies nucléaires (\*) et magnétiques (M) de l'impureté NdCo<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> sont indiquées ainsi que celle relative à l'impureté non identifiée déjà observée sur le diffractogramme 3T2 (fig. 3.2).

A 35 K, soit dans le domaine paramagnétique, le diffractogramme s'indexe en considérant la présence de deux phases cristallines : NdCoSiH (groupe d'espace  $P4/nmm$ ) et NdCo<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> ( $\sim 12\%$  massique) (groupe d'espace  $I4/mmm$ ). Les paramètres de maille sont affinés aux valeurs  $a = 3,9193(5) \text{ \AA}$  et  $c = 7,690(1) \text{ \AA}$  pour l'hydrures et  $a = 3,946(1) \text{ \AA}$  et  $c = 9,896(3) \text{ \AA}$  pour l'impureté, en accord avec la littérature [82] [83]. L'affinement complet de la structure

de NdCoSiH confirme que l'hydrure cristallise dans la structure de type ZrCuSiAs avec les paramètres structuraux suivants :  $z_{Nd} = 0,672(1)$ ,  $z_{Si} = 0,155(1)$  et un taux d'occupation du site contenant l'hydrogène de  $0,97(1)$ . Les facteurs de confiance associés à cet affinement sont  $R_B(NdCoSiH) = 2,9 \%$ ,  $R_B(NdCo_2Si_2) = 17,7 \%$ ,  $R_p = 17,3 \%$  et  $R_{wp} = 10,7 \%$ . Ces paramètres structuraux confirment ceux déterminés à partir du diffractogramme enregistré sur 3T2 à la température ambiante (tableau 3.2).

Quand la température diminue, des contributions d'origine magnétique apparaissent en dessous de 21 K sur les pics d'origine nucléaire (fig. 3.10). A 1,5 K, quelques pics de faible intensité d'origine magnétique sont positionnés en dehors des pics nucléaires de NdCoSiH. Ces pics, surtout visibles sur le diagramme différence "1,5 K - 35 K", correspondent aux raies magnétiques principales de la phase NdCo<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> qui s'indexent avec le vecteur de propagation  $\vec{k} = (0 \ 0 \ 1)$  à 1,5 K [88]. Les pics magnétiques relatifs à la phase NdCoSiH, s'indexent avec le vecteur de propagation  $\vec{k} = (0 \ 0 \ 0)$  signifiant que la maille magnétique est identique à la maille nucléaire.

La maille quadratique de l'hydrure contient deux atomes magnétiques de néodyme en positions P1(1/4 1/4 0,672) et P2(3/4 3/4 0,328). Afin de déterminer la structure magnétique de NdCoSiH, deux remarques permettent de réduire le nombre de solutions possibles :

- l'absence des raies magnétiques d'indexation (001) indique que les moments magnétiques sont dirigés suivant l'axe  $c$ ;
- les mesures magnétiques ayant mis en évidence un ordre ferromagnétique, nous avons testé une telle configuration des moments du néodyme.

On peut d'ailleurs vérifier qu'une configuration antiferromagnétique est exclue en calculant simplement le facteur de structure magnétique de la raie (110). Ce facteur pour une raie (hk0) est proportionnel à :

$$F_M(hk0) \propto M_1 e^{2i\pi(\frac{h}{4} + \frac{k}{4})} + M_2 e^{2i\pi(\frac{3h}{4} + \frac{3k}{4})} \quad (3.1)$$

$\vec{M}_1$  et  $\vec{M}_2$  étant les moments magnétiques des atomes de néodyme en position P1 et P2.

Pour  $h = 1$  et  $k = 1$ , on obtient :  $F_M(110) \propto -M_1 - M_2$ .

Si  $\vec{M}_1 = \vec{M}_2$ ,  $F_M(110) \propto -2M_1$  ;

Si  $\vec{M}_1 = -\vec{M}_2$ ,  $F_M(110) = 0$ .

On voit bien qu'un arrangement antiferromagnétique impliquerait l'existence d'une raie magnétique (110) d'intensité nulle, ce qui n'est pas le cas.

Avec un modèle ferromagnétique, on obtient effectivement un très bon affinement du diffractogramme à 1,5 K. Cet affinement est représenté à la figure 3.11 et est associé aux facteurs de confiance  $R_{B-nucl} = 2,4 \%$ ,  $R_{B-mag} = 2,2 \%$ ,  $R_p = 15,3 \%$ ,  $R_{wp} = 9,5 \%$ . Les atomes

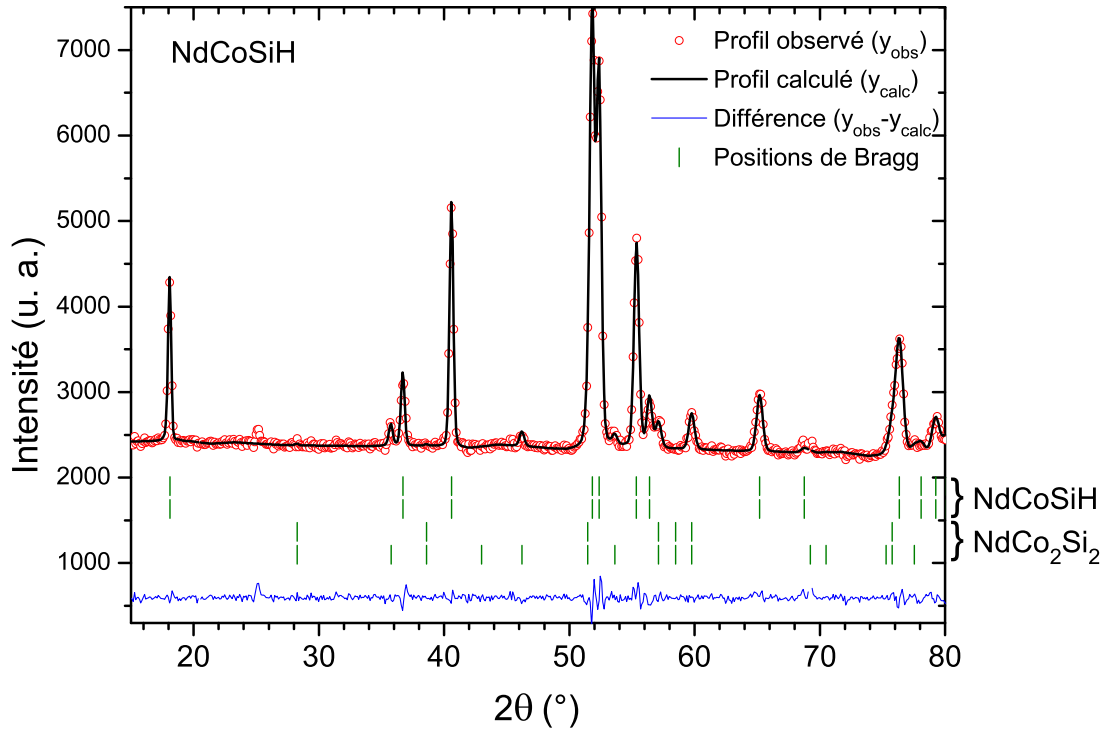


FIGURE 3.11 – Affinement du diagramme de diffraction neutronique à 1,5 K de NdCoSiH. Les barres verticales indiquent les positions de Bragg nucléaires et magnétiques des phases NdCoSiH et NdCo<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>.

de néodyme portent donc des moments magnétiques dirigés suivant l'axe  $c$ , dont la valeur est affinée à  $2,28(5) \mu_B/Nd$  à 1,5 K. Cette valeur est inférieure à celle calculée pour l'ion libre Nd<sup>3+</sup> ( $g_J J = 3,27 \mu_B$  pour  $J = 9/2$  et  $g_J = 0,727$ ), ce qui est dû aux effets du champ cristallin. L'ensemble des paramètres de l'affinement à 1,5 K est rassemblé dans le tableau 3.4. La structure ferromagnétique est représentée à la figure 3.12 avec à titre de comparaison, la structure antiferromagnétique de NdCoSi. On voit que les interactions entre atomes de néodyme situés **dans** la même couche de tétraèdres [Nd<sub>4</sub>] sont ferromagnétiques pour les deux composés. En revanche, les couplages magnétiques **entre** ces couches sont antiferromagnétiques dans NdCoSi et ferromagnétiques dans l'hydruire.

	a (Å)	c (Å)	$z_{Nd}$	$z_{Si}$	occ(H)	$\mu_{Nd}$ ( $\mu_B$ )	$R_{B-nucl}$	$R_{B-mag}$
NdCoSi	4,008(5)	6,896(9)	0,694(3)	0,165(8)	-	2,08(3)		3,6 %
NdCoSiH	3,9202(9)	7,6903(7)	0,672(1)	0,155(1)	0,97(1)	2,28(5)	2,4 %	2,2 %

TABLE 3.4 – Paramètres principaux de l'affinement du diffractogramme de neutrons à 2/1,5 K de NdCoSi [80] et NdCoSiH.

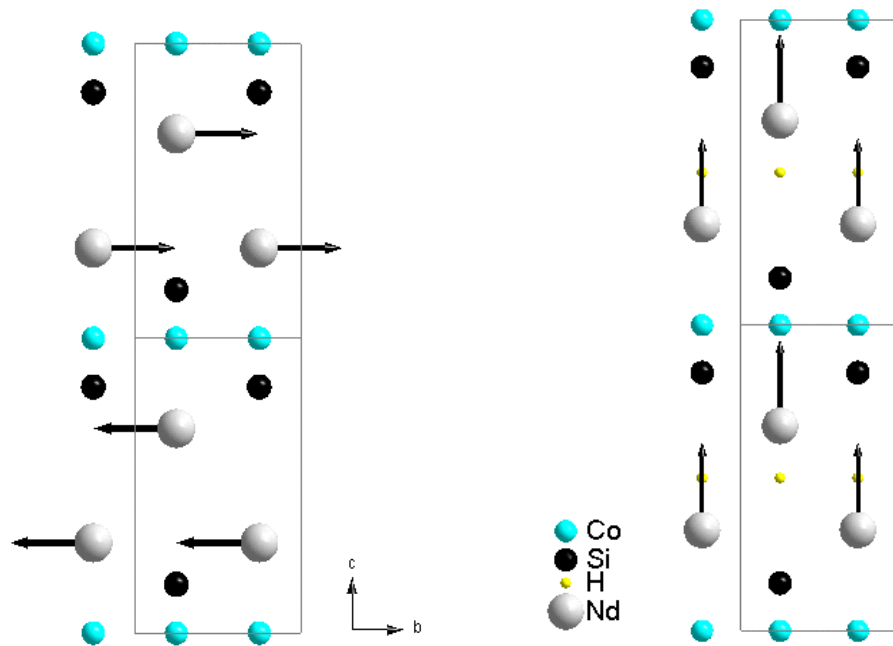


FIGURE 3.12 – Structures magnétiques de NdCoSi (gauche) et de NdCoSiH (droite) représentées en projection dans le plan (b, c).

Les enregistrements de diagrammes de neutrons effectués à différentes températures entre 1,5 K et 35 K, nous ont permis de tracer la variation thermique  $\mu_{Nd}(T)$  du moment magnétique du néodyme. La courbe  $\mu_{Nd}(T)$  montre que la valeur du moment s'annule à 20,7(5) K (fig. 3.13). Cette température indique que l'hydrure NdCoSiH s'ordonne ferromagnétiquement à  $T_C = 20,7(5)K$ , ce qui confirme les mesures d'aimantation et de chaleur spécifique.



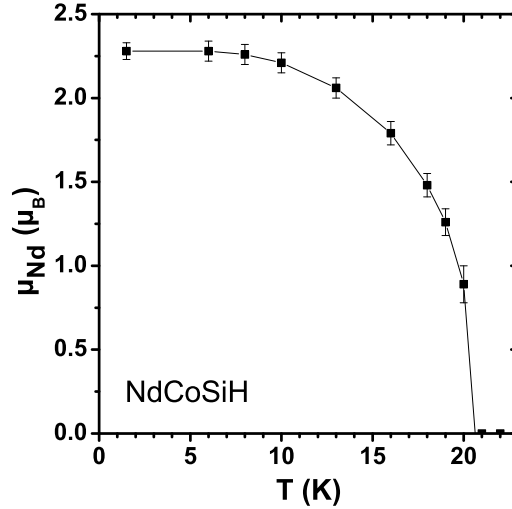


FIGURE 3.13 – Variation thermique de la valeur du moment magnétique porté par les atomes de néodyme dans NdCoSiH. Le trait est un guide pour les yeux.

De la même façon, nous avons étudié l'hydrure NdCoGeH par diffraction neutronique (fig. 3.14). A 25 K, soit au dessus de la température de Curie, seules les contributions d'origine nucléaires sont présentes. L'affinement des données à 25 K, avec le modèle structural de type Zr-CuSiAs, conduit aux paramètres cristallins  $a = 3,9965(5)$  Å,  $c = 7,6275(8)$  Å et aux paramètres structuraux  $z_{Nd} = 0,669(1)$ ,  $z_{Ge} = 0,169(1)$  et un taux d'occupation du site contenant l'hydrogène de 0,98(1). Comme pour le composé isotype au Si, on constate la présence de l'impureté NdCo<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>, bien qu'en quantité moindre ( $\sim 7$  % massique). Les paramètres de maille associés à cette phase sont  $a = 4,026(1)$  Å et  $c = 10,199(3)$  Å, ce qui est cohérent avec les différentes données de la littérature [84][85][86]. Les facteurs de confiance associés à cet affinement sont  $R_B(NdCoGeH) = 4,8$  %,  $R_B(NdCo_2Ge_2) = 13,6$  %,  $R_p = 14,0$  % et  $R_{wp} = 9,6$  %.

La figure 3.14 présente les diagrammes de diffraction neutronique enregistrés à 25 K et 1,5 K, ainsi que le diagramme différence "1.5 K - 25 K". Ce dernier, qui permet d'isoler les pics de Bragg magnétiques, est très semblable à celui de NdCoSiH (voir fig. 3.10). En effet, on observe l'apparition de contributions magnétiques qui se superposent essentiellement aux réflexions d'origine nucléaire (101), (110), (102) et (111). Les pics magnétiques s'indexent donc sur la base d'une maille magnétique équivalente à la maille nucléaire, avec un vecteur de propagation  $\vec{k} = (0\ 0\ 0)$ . On observe également les raies magnétiques de NdCo<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>, principalement la raie (100)<sub>M</sub>, associées au vecteur de propagation  $\vec{k} = (0\ 0\ 1)$  [85].

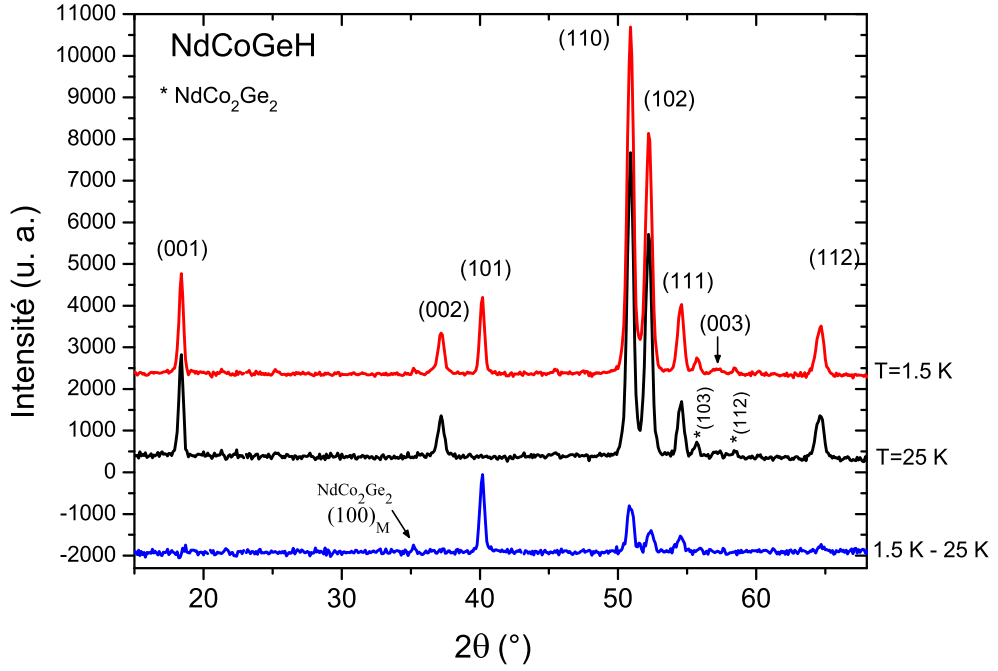


FIGURE 3.14 – Diagrammes de diffraction de neutrons ( $\lambda = 2,423 \text{ \AA}$ ) de  $\text{NdCoGeH}$  à 25 et 1,5 K, ainsi que la différence "1.5 K - 25 K". Les raies nucléaires (\*) et magnétiques (M) de l'impureté  $\text{NdCo}_2\text{Ge}_2$  sont indiquées.

Du fait de la similarité des diffractogrammes entre les deux hydrures, toutes les observations faites au paragraphe précédent concernant l'intensité des pics magnétiques de  $\text{NdCoSiH}$  sont également valables pour  $\text{NdCoGeH}$ . On en déduit que les structures magnétiques des deux hydrures sont décrites avec le même modèle ferromagnétique.

L'affinement réalisé avec ce modèle sur le diffractogramme obtenu à 1,5 K confirme cette hypothèse et conduit aux facteurs de confiance  $R_{B\text{-nucl}} = 3,8 \%$ ,  $R_{B\text{-mag}} = 3,9 \%$ ,  $R_p = 12,3 \%$  et  $R_{wp} = 8,8 \%$ . Cet affinement est représenté à la figure 3.15 et les principaux paramètres issus de celui-ci sont regroupés dans le tableau 3.5. A 1,5 K, la valeur affinée du moment magnétique du Nd est égale à  $2,35(4)\mu_B$ , ce qui est très proche de la valeur trouvée pour le moment du néodyme dans  $\text{NdCoSiH}$  ( $2,28(5)\mu_B$ ). La structure ferromagnétique avec les moments dirigés suivant l'axe  $c$ , est donc la même que celle représentée à la figure 3.12.

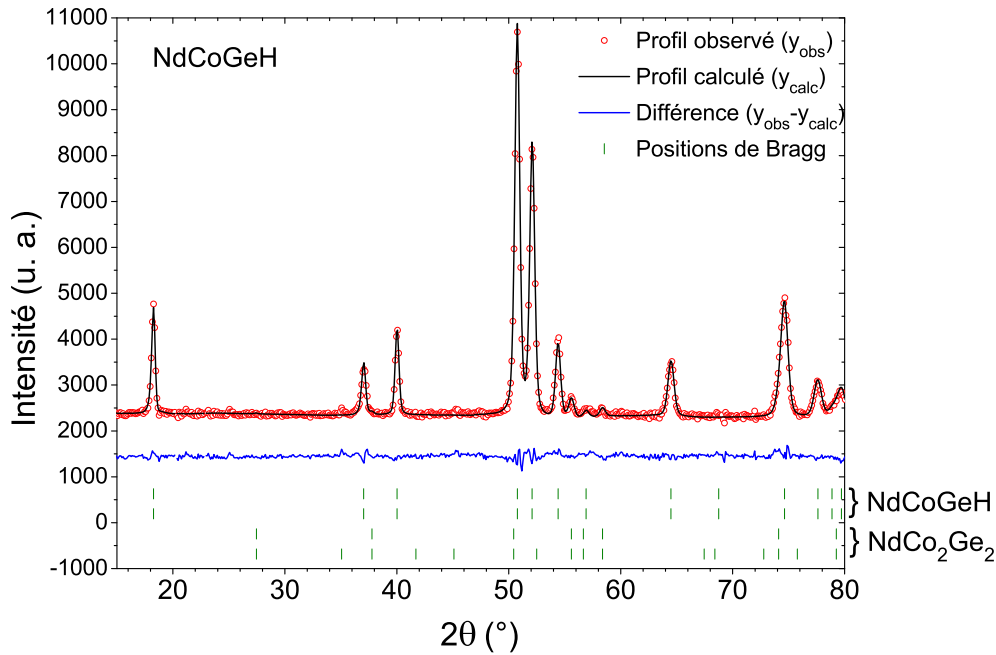


FIGURE 3.15 – Affinement du diagramme de diffraction neutronique à 1,5 K de NdCoGeH. Les barres verticales indiquent les positions de Bragg nucléaires et magnétiques des phases NdCoGeH et NdCo<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>.

	a (Å)	c (Å)	$z_{Nd}$	$z_{Ge}$	occ(H)	$\mu_{Nd}$ ( $\mu_B$ )	$R_{B-nucl}$	$R_{B-mag}$
NdCoGe	4,133(3)	6,782(9)	0,702(1)	0,176(1)	-	2,62(4)		1,3 %
NdCoGeH	3,9965(3)	7,6251(5)	0,669(1)	0,169(1)	0,98(1)	2,35(4)	3,8 %	3,9 %

TABLE 3.5 – Paramètres principaux de l'affinement du diffractogramme de neutrons à 2/1,5 K de NdCoGe [81] et NdCoGeH.

Grâce aux différents enregistrements réalisés entre 35 et 1,5 K, nous avons tracé l'évolution  $\mu_{Nd}(T)$  du moment du Nd et des paramètres cristallins en fonction de la température (fig. 3.16). Par extrapolation de la courbe  $\mu_{Nd}(T)$ , on en déduit la température d'ordre ferromagnétique  $T_C = 16,5(5)K$ , ce qui est en accord avec les mesures d'aimantation et de chaleur spécifique. De plus, on constate une légère contraction du paramètre cristallin  $c$  à la température de Curie, ce qui est assez courant lors d'une transition ferromagnétique. Cet effet magnétostrictif n'a cependant pas été observé pour l'hydrure NdCoSiH.

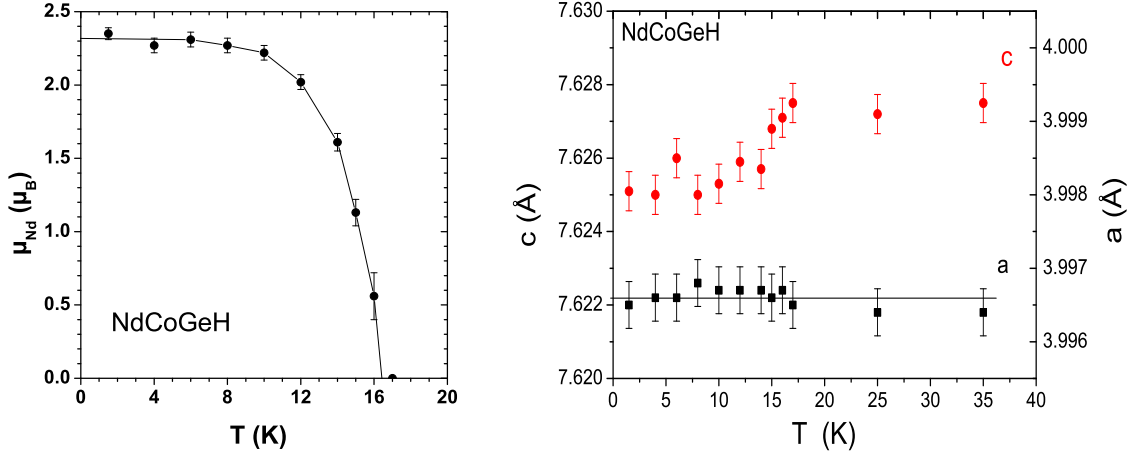


FIGURE 3.16 – Variation thermique de la valeur du moment magnétique porté par les atomes de néodyme (le trait continu est un guide pour les yeux) et des paramètres cristallins dans NdCoGeH.

### 3.4.2 Discussion

Dans le premier chapitre, nous avons mentionné le fait que le type de structure magnétique des intermétalliques  $RT_2X_2$  semblait dépendre fortement du rapport  $a/c$  des paramètres cristallins et donc du métal de transition  $T$  [58][59]. Pour  $a/c < 0,415$ , on constate une simple mise en ordre magnétique colinéaire, comme dans les composés avec  $T = Rh, Co, Cu, Fe$  et  $Ir$ . Alors que pour  $a/c > 0,415$ , on observe des structures magnétiques modulées comme dans les intermétalliques avec  $T = Os, Pd, Au$  et  $Ru$ . Comme cela a été vu précédemment, les structures  $RT_2X_2$  et  $RTXH$  possèdent de nombreuses caractéristiques cristallographiques communes. C'est pourquoi, nous avons calculé le rapport équivalent  $(\frac{a}{c})_{eq}$  pour CeRuSiH (chapitre 1). Pour NdCoSiH et NdCoGeH, on trouve ce rapport égal à  $(\frac{a}{c})_{eq} = 0,388$  et  $(\frac{a}{c})_{eq} = 0,398$  respectivement. Ces valeurs sont inférieures à 0,415 et on observe effectivement une structure magnétique colinéaire simple. Ce critère est donc encore vérifié pour ces hydrures.

L'étude des propriétés cristallographiques et magnétiques de NdCoSiH et NdCoGeH a révélée de grandes similitudes entre les deux hydrures. En particulier, dans les deux cas, l'insertion d'hydrogène induit une transition d'un état antiferromagnétique à un état ferromagnétique. De plus, les températures de Curie sont très proches, 20,7 K et 16,1 K, et les structures magnétiques identiques. Il n'y a donc pas d'influence majeure de l'élément  $X$  (Si ou Ge) sur les propriétés magnétiques des hydrures NdCoXH.

Afin de mieux comprendre les propriétés magnétiques et électroniques de NdCoSiH et de NdCoSi, des calculs "ab initio" ont été réalisés à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en collaboration avec S. Matar [89]. Les moments magnétiques ont été calculés pour NdCoSi en configuration ferromagnétique (hypothétique) et antiferromagnétique, et pour NdCoSiH en configuration ferromagnétique. Ces calculs ont également été menés pour "l'hydrure sans hydrogène", à savoir le composé hypothétique possédant les mêmes paramètres structuraux que NdCoSiH mais sans atome d'hydrogène. Les moments magnétiques du néodyme ont été déterminés en ne prenant en compte que le moment de spin (SO), puis ont été corrigés en considérant le couplage spin-orbite (LS). La méthodologie utilisée est détaillée dans la référence [89].

Les résultats sont reportés dans le tableau 3.6 avec, à titre de comparaison, les moments du néodyme déduits des mesures par diffraction neutronique. On constate un bon accord entre les valeurs des moments calculées et mesurées pour NdCoSi et NdCoSiH. Pour ce dernier par exemple, on obtient  $2,2 \mu_B$  comme valeur calculée du moment, ce qui est proche de la valeur mesurée expérimentalement ( $2,28(5) \mu_B$ ). De plus ces calculs confirment l'absence de moment magnétique porté par les atomes de cobalt. On remarque un deuxième résultat intéressant : le moment  $\mu_{Nd}$  augmente lorsqu'on passe de NdCoSi (en configuration Ferro ou Antiferro) à "l'hydrure sans hydrogène". Cela montre que la dilatation de la maille joue un rôle sur la valeur du moment. Par ailleurs,  $\mu_{Nd}$  est plus faible dans NdCoSiH que dans "l'hydrure sans hydrogène", ce qui met en évidence l'influence de la liaison Nd-H qui est la liaison métal-H la plus forte dans l'hydrure ( $d_{Nd-H} = 2,36 \text{ \AA}$ )[89]. Cela suggère que l'état magnétique de NdCoSiH est gouverné à la fois par un effet d'expansion volumique et par un effet chimique dû à la présence de la liaison Nd-H.

moment magnétique ordonné ( $\mu_B$ )	Nd (SO)	Nd (LS)	Nd (exp.)	Co	Si	H
NdCoSi-Ferro	3,3	2,3		0,35	-0,02	
NdCoSi-Antiferro	$\pm 3,1$	$\pm 2,1$	$\pm 2,08$	$\pm 0,02$	$\pm 0,01$	
NdCoSiH-Ferro	3,2	2,2	2,28	-0,01	-0,003	-0,011
"NdCoSiH" sans H-Ferro	3,4	2,4		-0,07	-0,01	

TABLE 3.6 – Moments magnétiques calculés et mesurés dans NdCoSi et NdCoSiH (extrait de [89]).

Pour illustrer le rôle de l'hydrogène, la carte de la fonction de localisation électronique (ELF) calculée est représentée pour un plan vertical à la figure 3.17. Dans ce plan  $y = 1/4$ , les différents éléments constituant  $\text{NdCoSiH}$  sont tous présents. Les zones rouges foncées, vertes et bleues foncées correspondent aux régions où la densité électronique vaut respectivement 1,  $1/2$  (électron libre) et 0. On constate que la fonction de localisation électronique est maximale autour de l'atome d'hydrogène avec un contour déformé en direction de l'atome de néodyme, en accord avec l'existence d'une liaison forte Nd-H. Cet électron supplémentaire localisé autour de l'atome d'hydrogène peut s'interpréter comme une diminution du nombre d'électrons dans la bande de conduction. Si le nombre d'électrons de conduction est abaissé de 1, on se trouve alors dans une situation équivalente à celle observée pour le composé isotype  $\text{NdFeSi}$  qui possède un électron de moins que  $\text{NdCoSi}$ . Or, comme  $\text{NdCoSiH}$ ,  $\text{NdFeSi}$  est ferromagnétique ( $T_C = 25 \text{ K}$ ) et les moments portés par les atomes de Nd sont colinéaires à l'axe  $c$  [90]. Ce comportement magnétique similaire est peut être dû à la présence du même nombre d'électrons de conduction pour  $\text{NdFeSi}$  et  $\text{NdCoSiH}$ . Rappelons que les interactions magnétiques sont du type Ruderman-Kittel-Kasuda-Yosida (RKKY) et donc dépendent du nombre d'électrons de conduction et des distances Nd-Nd ( $d_{\text{Nd-Nd}} = 3,825 \text{ \AA}$  pour  $\text{NdCoSiH}$  et  $d_{\text{Nd-Nd}} = 3,779(5) \text{ \AA}$  pour  $\text{NdFeSi}$  [66]).

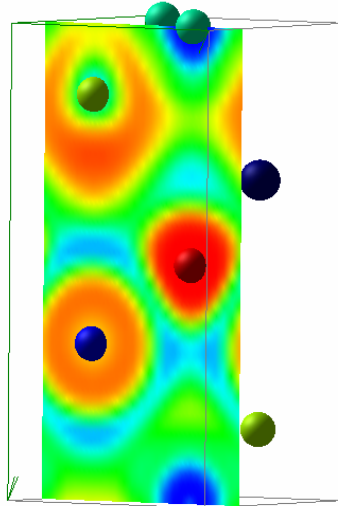


FIGURE 3.17 – Carte de fonction de localisation de l'électron montrant un plan vertical avec les différents éléments dans  $\text{NdCoSiH}$  : les sphères bleues, vert-bleu, vertes et rouges représentent les atomes de Nd, Co, Si et H respectivement (extrait de [89]).

A ce stade de l'étude, il est intéressant d'étudier l'influence de la nature de la terre rare sur les propriétés magnétiques des hydrures RCoXH (R = Ce ou Nd, X = Si ou Ge). Dans cette série d'hydrures, les composés CeCoSiH et CeCoGeH ont déjà fait l'objet de travaux [17] [19] [55] [18]. Les intermétalliques CeCoSi et CeCoGe sont antiferromagnétiques. Après insertion d'hydrogène, les hydrures formés CeCoSiH et CeCoGeH ont un comportement magnétique de type fluctuation de spins [18]. L'hydruration entraîne donc une destruction de l'ordre antiferromagnétique. Cet effet est assez inhabituel pour les composés à base de cérium car l'insertion d'hydrogène qui induit une expansion volumique peut être considérée comme l'application d'une pression négative. Celle-ci renforce la localisation des états 4f(Ce) par diminution de l'hybridation entre ces électrons 4f et ceux de conduction. Cela a pour conséquence d'augmenter la valeur du moment magnétique local du cérium et donc de favoriser ou de renforcer l'ordre magnétique à longue distance. Par exemple, cet effet a été observé lors de l'insertion d'hydrogène dans CeRuSi (chapitre 1). Pour CeCoSi et CeCoGe, on constate l'effet inverse car l'effet chimique lié à l'apparition de liaisons Ce-H l'emporte sur l'effet de dilatation volumique [19].

NdCoSi et NdCoGe sont antiferromagnétiques. L'insertion d'hydrogène induit une transition d'un état antiferromagnétique à un état ferromagnétique qui résulte à la fois de l'expansion volumique et d'un effet chimique.

Finalement, que la terre rare soit du cérium ou du néodyme, les siliciures et germaniures ternaires initiaux RCoX sont antiferromagnétiques avec des températures d'ordre autour de 5-8 K. Dans le cas du cérium, l'ordre magnétique est détruit après hydruration, alors que pour le néodyme, il est renforcé en devenant ferromagnétique. On observe donc une influence très forte de la terre rare utilisée : en partant de composés RCoX aux propriétés magnétiques très proches, on obtient, après insertion d'hydrogène, des hydrures aux propriétés magnétiques très différentes selon la nature de la terre rare et non de l'élément X.

### 3.5 Conclusion

Cette étude a montré que l'insertion d'hydrogène dans les composés antiferromagnétiques NdCoSi et NdCoGe induisait l'apparition d'un ordre ferromagnétique. Les hydrures NdCoSiH et NdCoGeH ont une température de Curie égale à  $T_C = 20,7 K$  et  $T_C = 16,1 K$  respectivement. En outre, les mesures par diffraction neutronique ont révélé une structure ferromagnétique avec des moments magnétiques portés par les atomes de néodyme uniquement et dirigés suivant l'axe  $c$ .

Afin de mieux comprendre cette transition originale induite par insertion d'hydrogène, des calculs *ab initio* ont été menés pour NdCoSiH. Ces calculs ont abouti à des valeurs de moments très proches de celles déduites de l'expérience. De plus, ils suggèrent que l'état magnétique de l'hydrure résulte à la fois de l'effet d'expansion volumique et de l'effet électronique dû à la

présence de la liaison Nd-H. A titre comparatif, pour CeCoSiH, la destruction de l'ordre antiferromagnétique après hydruration, s'expliquait par la prédominance de l'effet chimique sur l'effet volumique. Bien que la distance R-H dans CeCoSiH soit légèrement supérieure à celle mesurée dans NdCoSiH ( $d_{Ce-H} = 2,391 \text{ \AA}$  et  $d_{Nd-H} = 2,363 \text{ \AA}$ ), on peut comprendre que l'influence de la liaison chimique R-H est plus importante pour le composé à base de cérium : en effet, les électrons 4f(Ce) sont davantage délocalisés que les électrons 4f(Nd) et donc sont plus sensibles à la présence de H.

Par ailleurs, la fonction de localisation électronique a montré que le nombre d'électrons dans la bande de conduction devait être le même pour NdCoSiH et NdFeSi. En effet, si un électron est localisé à proximité de l'atome d'hydrogène dans NdCoSiH, cela diminue de un le nombre d'électron dans sa bande de conduction. On se trouve alors dans une situation où le nombre d'électrons de conduction est identique pour NdCoSiH et NdFeSi, ce dernier possédant un électron de moins que NdCoSi. Le fait d'avoir pour ces deux composés des distances Nd-Nd similaires et le même nombre d'électrons de conduction, peut alors expliquer pourquoi les interactions de type RKKY sont de même nature et donc que les structures magnétiques sont semblables : dans les deux cas on observe une structure ferromagnétique avec les moments du néodyme dirigés suivant l'axe quadratique.





## Deuxième partie

Propriétés magnétiques des siliciures  
magnétocaloriques de type  $R_6T_{1.67}Si_3$   
( $T = Co, Ni$ ) et de composés dérivés



# Introduction

---

L'introduction de la seconde partie de ce travail est dédiée au principe de l'effet magnétocalorique ainsi qu'à un rapide état de l'art sur les principales familles de composés référencés dans la littérature relatives à la réfrigération magnétique.

## 1 Introduction et principe de l'effet magnétocalorique

La réfrigération magnétique est fondée sur l'effet magnétocalorique (EMC) de matériaux magnétiques. Cet effet consiste en une variation de température du matériau lorsqu'il est soumis à un champ magnétique externe. Il résulte du couplage magnétothermique entre le système de spins, le système de vibrations du réseau et les électrons.

Cet effet fut découvert en 1881 par E. Warburg dans le fer pur [91]. Dans les années 1920, l'idée d'utiliser la désaimantation adiabatique pour atteindre des ultra basses températures fut proposée indépendamment par Debye [92] et Giaque [93]. Le procédé fut mis en oeuvre en 1933 par Giaque et MacDougall qui atteignirent 0,25 K à partir de 1,5 K, avec le sulfate de gadolinium  $Gd_2(SO_4)_2 \cdot 8H_2O$  [94]. Ce travail contribua d'ailleurs à ce que Giaque obtienne le prix Nobel de chimie en 1949. Finalement, le premier prototype de réfrigérateur magnétique démontrant la viabilité et la compétitivité de la réfrigération magnétique, fut réalisé en 1997 par Gschneidner et Pecharsky avec du gadolinium comme réfrigérant [95].

Le cycle de réfrigération magnétique est schématisé à la figure 1. Lorsque le matériau est exposé de façon adiabatique à un champ magnétique externe, les moments magnétiques s'ordonnent ce qui provoque son échauffement. Cet excès de chaleur est extrait du matériau par transfert thermique avec un fluide en contact. Puis, le champ magnétique est supprimé ce qui a pour conséquence de désordonner les moments et donc de diminuer la température du matériau. Ce dernier peut alors revenir à sa température initiale par échanges thermiques avec le système à refroidir via un fluide caloporteur qui peut être de l'eau, du glycol, de l'air ou, à très basses températures, de l'hélium.

Ce cycle est analogue à celui d'une machine frigorifique classique dont les étapes de compres-

sion et de détente d'un gaz sont équivalentes respectivement à l'aimantation et à la désaimantation adiabatiques du matériau magnéto-calorique.

L'intérêt de l'effet magnéto-calorique est avant tout son rendement. En effet, l'efficacité théorique peut atteindre 60 % de l'efficacité limite du cycle de Carnot alors que dans les systèmes thermodynamiques classiques elle ne dépasse pas 40 % du fait des pertes énergétiques importantes lors des phases de compression et détente du gaz. Cela a été démontré en particulier pour les réfrigérateurs fonctionnant avec du gadolinium [95]. En outre, cette technique de réfrigération magnétique ne nécessite pas l'utilisation de gaz polluants comme les CFC<sup>2</sup> abîmant la couche d'ozone ou les HCFC<sup>3</sup> et HFC<sup>4</sup> augmentant l'effet de serre. De plus, l'utilisation de réfrigérant solide implique un faible encombrement et une fiabilité supérieure. Enfin, contrairement aux réfrigérateurs conventionnels, l'absence de compresseur présente l'avantage de limiter le bruit et les vibrations. Tous ces avantages rendent concurrentielle l'utilisation de la réfrigération magnétique dans divers domaines, selon la température d'ordre du matériau magnéto-calorique : réfrigération domestique ou industrielle, climatisation, liquéfaction de gaz ... Néanmoins, le gadolinium reste une terre rare onéreuse et donc les prototypes sont difficilement commercialisables à l'heure actuelle.

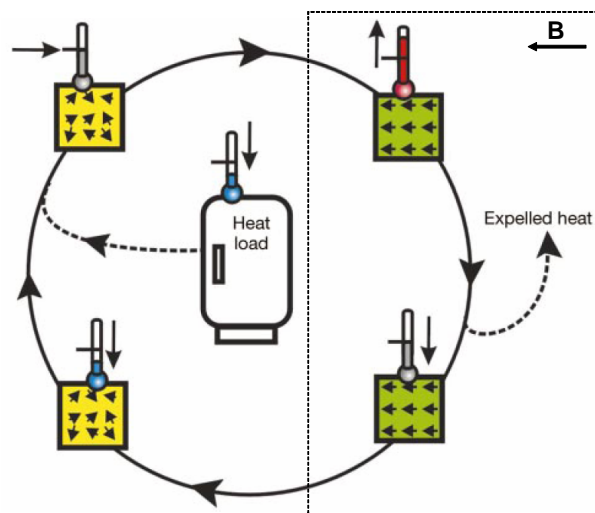


FIGURE 1 – Représentation schématique d'un cycle de réfrigération magnétique (extrait de [96]).

- 
- 2. chlorofluorocarbure
  - 3. hydrochlorofluorocarbure
  - 4. hydrofluorocarbure

## 2 Approche thermodynamique

Afin de comprendre l'origine physique de l'effet magnéto-calorique, quelques rappels de thermodynamique sont nécessaires.

L'entropie totale  $S$  d'un solide magnétique se décompose en trois contributions : l'entropie électronique ( $S_e$ ), l'entropie du réseau ( $S_l$ ) et l'entropie magnétique ( $S_m$ ). Ces contributions dépendent de la température  $T$ , de la pression  $P$  et du champ magnétique  $H$  appliqué, bien que  $S_e$  et  $S_l$  soient souvent indépendantes du champ. De façon générale, on peut écrire :

$$S(T, P, H) = S_e(T, P, H) + S_l(T, P, H) + S_m(T, P, H) \quad (1)$$

L'entropie étant une fonction d'état, la différentielle totale de l'entropie peut s'écrire :

$$dS(T, P, H) = \left[ \frac{\partial S(T, P, H)}{\partial T} \right]_{P, H} dT + \left[ \frac{\partial S(T, P, H)}{\partial P} \right]_{T, H} dP + \left[ \frac{\partial S(T, P, H)}{\partial H} \right]_{T, P} dH \quad (2)$$

Pour une transformation isotherme ( $dT = 0$ ) et isobare ( $dP = 0$ ), l'équation (2) devient :

$$dS(T, P, H)_{T, P} = \left[ \frac{\partial S(T, P, H)}{\partial H} \right]_{T, P} dH \quad (3)$$

Si le champ magnétique appliqué varie de  $H_1$  à  $H_2$ , la variation d'entropie totale  $\Delta S$  à température et pression constantes, est égale à :

$$\Delta S(T, P, H)_{T, P, \Delta H} = [S(T, P, H_2) - S(T, P, H_1)]_{T, P} \text{ avec } \Delta H = H_2 - H_1 \quad (4)$$

Comme en général, seule la contribution magnétique à l'entropie totale dépend du champ, l'équation (4) devient :

$$\Delta S(T, P, H)_{T, P, \Delta H} = [S_m(T, P, H_2) - S_m(T, P, H_1)]_{T, P} = \Delta S_m(T, P, H)_{T, P, \Delta H} \quad (5)$$

où  $\Delta S_m(T, P, H)_{T, P, \Delta H}$  est la variation d'entropie magnétique isotherme et isobare. Pour la suite, nous considérerons que la condition  $dP = 0$  est toujours vérifiée pour les transformations et donc nous n'indiqueront plus la variable d'état  $P$ . *La variation d'entropie magnétique isotherme permet de quantifier l'effet magnéto-calorique d'un matériau.* Rappelons toutefois que, dans certains composés, les contributions  $S_e$  et  $S_l$  à l'entropie totale peuvent également dépendre du champ magnétique. Mais cela est rare et a donc été négligé dans ce calcul.

Si on considère maintenant une variation du champ magnétique réalisée de façon adiabatique ( $S = \text{constante}$ ) sur un système fermé, alors l'équation (1) devient  $\Delta S = \Delta S_e + \Delta S_l + \Delta S_m = 0$ . *Cela signifie que la diminution de l'entropie magnétique est compensée par l'augmentation de la*

*somme des entropies électronique et de réseau et inversement.* L'entropie, qui est une mesure du désordre du système, voit sa contribution magnétique diminuer lorsqu'un champ magnétique est appliqué car le champ tend à ordonner les spins. La variation des entropies électronique et de réseau se traduit par une variation adiabatique de la température du matériau  $\Delta T_{ad}$  (voir schéma du principe à la figure 2 appliqué au cas des matériaux ferromagnétiques qui sont les plus utilisés pour la réfrigération magnétique). *La mesure de  $\Delta T_{ad}(T)$  du matériau, associée à une variation  $\Delta H$  du champ magnétique appliqué, est une autre façon de quantifier l'effet magnéto-calorique.* On a donc :

$$\Delta T_{ad}(S, H)_{S, \Delta H} = [T(S, H_2) - T(S, H_1)]_S \quad (6)$$

avec  $T(S, H_1)$  et  $T(S, H_2)$  les températures du matériau dans le champ initial  $H_1$  et final  $H_2$  respectivement.

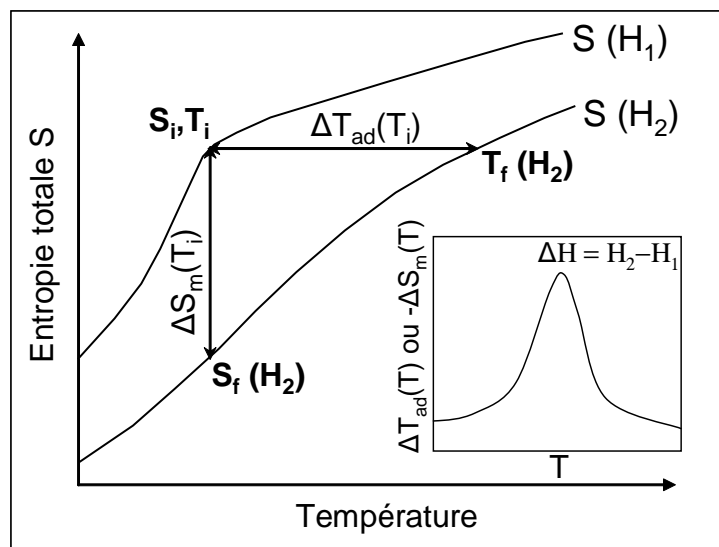


FIGURE 2 – Principe de l'effet magnéto-calorique pour un matériau ferromagnétique. Il se traduit par une augmentation de température  $\Delta T_{ad}(T_i)$  et d'une diminution de l'entropie magnétique  $\Delta S_m(T_i)$  lors d'une augmentation adiabatique du champ magnétique  $\Delta H = H_2 - H_1$  ( $H_2 > H_1$ ). L'insert montre la variation thermique de l'EMC typique d'un matériau ferromagnétique.

La variation d'entropie magnétique est reliée à la variation de l'aimantation  $M$  par une des relations de Maxwell :

$$\left(\frac{\partial S_m(T, H)}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T}\right)_H \quad (7)$$

On obtient alors la variation d'entropie magnétique isotherme en intégrant l'équation (7) entre  $H_1$  et  $H_2$  :

$$\Delta S_m(T)_{\Delta H} = \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T}\right)_H dH \quad (8)$$

De plus, avec le second principe de la thermodynamique (pour une transformation réversible) :

$$\left(\frac{\partial S(T, H)}{\partial T}\right)_H = \left(\frac{C(T, H)}{T}\right)_H \quad (9)$$

$C(T, H)$  étant la chaleur spécifique à pression constante. En intégrant l'équation (2), on obtient la variation adiabatique de température :

$$\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H} = - \int_{H_1}^{H_2} \frac{T}{C(T, H)} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T}\right)_H dH \quad (10)$$

Notons que, pour un composé ferromagnétique,  $\Delta S_m(T)_{\Delta H}$  est négatif et  $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$  positif pour  $\Delta H = H_2 - H_1 > 0$ .

La variation d'entropie magnétique isotherme peut également se déduire directement des mesures de capacité calorifique à l'aide de la formule (9) :

$$\begin{aligned} \Delta S_m(T)_{\Delta H} &= S(T, H_2) - S(T, H_1) \\ &= \int_0^T \frac{C(T', H_2)}{T'} dT' - \int_0^T \frac{C(T', H_1)}{T'} dT' = \int_0^T \frac{C(T', H_2) - C(T', H_1)}{T'} dT' \end{aligned} \quad (11)$$

Les relations ci-dessus sont valables pour les transitions magnétiques du second ordre qui représentent la majorité des transitions magnétiques. D'ailleurs, les transitions du premier ordre peuvent souvent être traitées comme telles. Néanmoins, lorsque la transition du premier ordre est très discontinue à  $T = T_C$  et donc que  $|\partial M/\partial T|$  et  $T/C_H$  ne sont plus définis, on emploie la relation basée sur la formule de Clausius-Clapeyron. Celle-ci donne la variation de l'entropie magnétique à la transition [97] :

$$\Delta S_m = -\Delta M \frac{\partial H_{cr}}{\partial T} \quad (12)$$



où  $H_{cr}$  est le champ critique associé à la transition et  $\Delta S_m$  et  $\Delta M$  sont les variations d'entropie magnétique et d'aimantation respectivement entre le champ initial  $H_1$  et final  $H_2$ . Cette formule est applicable pour  $H_2 > H_{cr}$ , c'est-à-dire à condition que la transformation de  $H_1$  à  $H_2$  soit complète.

Comme pour une transition du premier ordre la chaleur spécifique est peu dépendante du champ magnétique appliqué, on en déduit une approximation de l'évolution adiabatique de la température :

$$\Delta T_{ad} \approx -\frac{T}{C_H} \Delta S_m \quad (13)$$

Notons enfin, que la variation d'entropie isotherme induite par l'application d'un champ magnétique peut être associée à des transitions d'origine autre que magnétique : structurale, électro-magnétique, orbitale ...

### Paramètres pertinents pour l'EMC

Afin d'avoir un cycle de réfrigération performant, il faut optimiser l'effet magnétocalorique du matériau réfrigérant, et cela avant tout développement de dispositifs de refroidissement magnétique.

Tout d'abord, on note que l'EMC est en général d'autant plus grand que le champ magnétique appliqué est élevé. Cependant, on est limité par la valeur du champ magnétique applicable ( $H_2 \leq 2T$ ) si l'on veut avoir recours à l'utilisation d'aimants permanents plutôt que d'aimants supraconducteurs.

En étudiant les équations (8) et (10) donnant  $\Delta S_m$  et  $\Delta T_{ad}$ , on s'aperçoit que ces valeurs sont d'autant plus élevées que  $\frac{\partial M(T,H)}{\partial T}$  est important et que la capacité calorifique du matériau est faible. Ces conditions sont réunies pour les matériaux paramagnétiques près de  $T = 0$  K où la susceptibilité diverge et où  $C$  tend vers 0. C'est la raison pour laquelle la désaimantation adiabatique de sels paramagnétiques fût d'abord utilisée pour atteindre les basses températures.  $\frac{\partial M(T,H)}{\partial T}$  est également élevé pour les composés ferromagnétiques à la température de Curie. En effet, c'est à cette température que les variations de l'aimantation sont importantes et donc que l'évolution de l'entropie magnétique est maximale.

De plus, l'équation (10) montre que  $\Delta T_{ad}$  est important si la température d'utilisation (autour de  $T_{transition}$ ) est élevée, ce qui est intéressant pour les applications autour de la température ambiante : réfrigération, climatisation ... Néanmoins, aux températures élevées, la capacité calorifique des solides est assez élevée et du même ordre de grandeur pour tous les solides puisqu'elle vaut environ  $3NR$  (loi de Dulong-Petit) avec  $N$  le nombre d'atomes et  $R$  la constante des gaz parfaits. Il est donc préférable de se focaliser sur l'amélioration de  $\frac{\partial M(T,H)}{\partial T}$ . On cherche donc des matériaux avec si possible une forte densité de spins et des valeurs de moments élevées (comme

dans les terres rares lourdes).

Notons enfin que, pour les composés présentant une transition magnétique du premier ordre, la variation d'aimantation est très abrupte à la transition. On observe donc souvent un effet magnétocalorique élevé pour ces matériaux. Cependant, les transitions du premier ordre induisent plus ou moins une hystérèse thermique ou magnétique, ce qui n'est pas favorable aux applications où l'on procède à des cycles de réfrigération. De plus, pour les transitions du second ordre, l'effet magnétocalorique est plus étalé en température autour de la température d'ordre, ce qui est un point positif pour les applications.

## Mesures de l'EMC

### Mesures directes

La façon la plus directe de déterminer l'effet magnétocalorique d'un matériau consiste à mesurer la température de l'échantillon soumis à un champ magnétique avec un capteur de température (thermocouple). L'échauffement  $\Delta T_{ad}$  du matériau est donc directement accessible si toutefois les conditions d'adiabaticité sont respectées (système suffisamment bien isolé thermiquement) et si l'équilibre est atteint. En effet, les transitions du premier ordre sont souvent "lentes" par rapport à la variation du champ magnétique qui doit être assez rapide pour assurer les conditions d'adiabaticité. Cela peut aboutir à des erreurs de mesures assez importantes, de 20 à 30 % [98]. De façon générale, les erreurs de mesure de cette méthode sont estimées à 5-10 % [99].

### Mesures calorifiques

Les mesures indirectes par calorimétrie présentent l'avantage de fournir simultanément  $\Delta S_m(T)$  et  $\Delta T_{ad}(T)$ . En mesurant la capacité calorifique à pression constante du matériau réfrigérant à  $H_1 = 0 T$  et à  $H_2$ , on peut calculer  $\Delta S_m(T)$  à l'aide de la formule (11) et  $\Delta T_{ad}(T)$  directement avec la formule (6). Cette méthode n'est cependant pas plus précise que la méthode directe et les mesures de  $C_p$  sous champ peuvent s'avérer très délicates, pour les composés ferromagnétiques en particulier. En effet, l'application d'un champ peut entraîner un déplacement de l'échantillon et détériorer ainsi le porte échantillon.

### Mesures indirectes par mesures combinées d'aimantation et de chaleur spécifique

La variation d'entropie magnétique  $\Delta S_m(T)$  est accessible à l'aide des mesures d'aimantation  $M(H)$  en fonction du champ magnétique. En effet,  $\Delta S_m(T)$  est reliée à l'aimantation du matériau

par la relation (8). En mesurant un nombre assez important d'isothermes magnétiques dans un domaine de température autour de la température d'ordre, on peut calculer  $\Delta S_m(T)$  "points par points" avec la relation discrétisée suivante :

$$\Delta S_m(T_{moy})_{\Delta H} = \frac{\delta H}{\delta T} \left( \frac{\delta M_1}{2} + \sum_{k=2}^{n-1} \delta M_k + \frac{\delta M_n}{2} \right) \quad (14)$$

Dans cette équation,  $n$  représente le nombre de points espacés de  $\delta H$  dans chaque isotherme,  $\delta T$  représente l'écart en température entre chaque isotherme successive et  $\delta M_k$  est la différence d'aimantation entre deux isothermes successives à un champ donné ( $k$  fixé). Enfin,  $T_{moy}$  est la moyenne des températures de deux isothermes successives.

Connaissant alors  $\Delta S_m(T)$  et ayant mesuré  $C_p(H = 0 T)$ , on peut approximer la variation adiabatique de température par :

$$\Delta T_{ad}(T) \simeq -\frac{T}{C(T)_{H=0}} \Delta S_m(T)_{\Delta H} \quad (15)$$

Ce dernier calcul, déduit de l'équation (10), est une approximation ( $C_p(T, H)$  peu dépendante de  $H$ ) qui mésestime en particulier  $\Delta T_{ad}(T)$  à proximité de  $T_C$  [100].

La meilleure méthode (mais plus longue) pour obtenir  $\Delta T_{ad}(T)$  consiste à calculer l'entropie totale à champ nul  $S(T, H_1 = 0 T)$  à l'aide de la capacité calorifique  $C_p(H = 0 T)$  et de l'équation (9), puis d'en déduire  $S(T, H_2)$  par la relation  $S(T, H_2) = \Delta S_m(T)_{\Delta H} + S(T, H_1)$ . Enfin, on accède à  $\Delta T_{ad}(T)$  par la relation (6) [100].

La mesure indirecte de l'EMC par mesures d'aimantation et de chaleur spécifique est la plus couramment utilisée. Dans ce cas, l'erreur relative sur le calcul de  $\Delta S_m(T)$  est estimée entre 3 et 10 % [99].

### 3 Les grandes familles de composés magnétocaloriques

Comme cela a été évoqué dans le paragraphe précédent, les propriétés physiques du matériau magnétocalorique sont déterminantes pour avoir un EMC important. Avant de développer tout dispositif réfrigérant basé sur des cycles magnétothermiques, il faut donc s'attacher à l'élaboration de composés performants. C'est pourquoi la recherche fondamentale sur la synthèse de nouveaux matériaux est essentielle.

Bien que les processus de désaimantation adiabatique furent tout d'abord réalisés à l'aide de sels paramagnétiques, la faible conductivité thermique de ces derniers n'est pas favorable aux applications associées à la réfrigération magnétique. C'est pourquoi les travaux de recherche se sont rapidement orientés vers les intermétalliques.

Les voies de recherche actuelles concernent les matériaux dans lesquels l'élément magnétique est une terre rare ou un métal de transition 3d ; Mn ou Fe essentiellement.

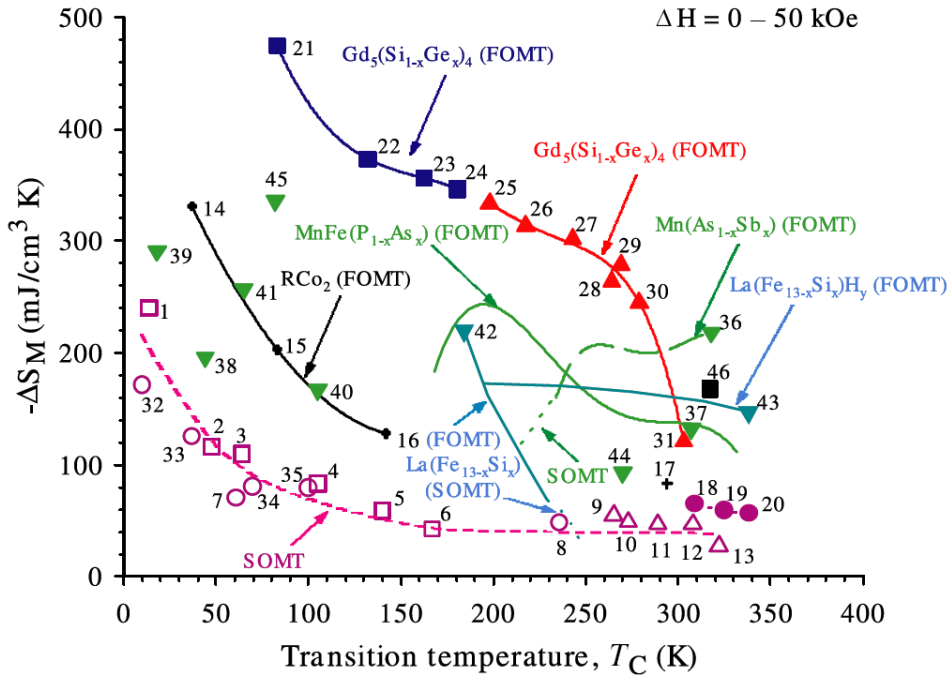
Pour les applications dans le domaine de températures autour de l'ambiante, le gadolinium constitue une référence parmi les matériaux magnétocaloriques. En effet, le gadolinium s'ordonne ferromagnétiquement à 294 K (transition du second ordre) et présente un effet magnétocalorique élevé :  $\Delta T_{ad} = 6, 12, 16$  et  $20$  K pour  $\Delta H = 2, 5, 7.5$  et  $10$  T [99] [101] [102]. Cet EMC important est lié à la valeur élevée de son moment magnétique ( $7\mu_B/atome$ ). En outre, le caractère isotrope du gadolinium (L=0) implique l'absence d'hystérésis dans les cycles aimantation-désaimantation. Ces propriétés intéressantes font que l'on étudie beaucoup d'intermétalliques à base de gadolinium.

De façon générale, l'ordre de grandeur de  $\Delta T_{ad}$  se situe entre quelques Kelvin et quelques dizaines de Kelvin. De même, l'ordre de grandeur de  $\Delta S_m$  est compris entre quelques  $J.kg^{-1}.K^{-1}$  et quelques dizaines de  $J.kg^{-1}.K^{-1}$  (ou entre quelques dizaines et quelques centaines de  $mJ.cm^{-3}.K^{-1}$ ). Nous allons décrire les principales familles de matériaux magnétocaloriques, en particulier celles pour lesquelles l'EMC est élevé. Il ne s'agit pas de faire une liste exhaustive des phases répertoriées dans la littérature, mais de faire un bref rappel sur ces matériaux. La plupart des résultats utilisés ici, émanent des références suivantes : [96], [98], [103], [104], [105] et [106]. La figure 3 regroupe la variation d'entropie magnétique pour  $\Delta H = 5$  T de ces principaux composés [98].

## Intermétalliques

Un nombre très important d'intermétalliques à base de terre rare ont été étudiés du point de vue de leurs propriétés magnétocaloriques. Ceux dont les températures de Curie sont proches de l'ambiante sont pour la plupart à base de gadolinium, de fer ou de manganèse. Globalement, les composés montrant les variations d'entropie magnétique les plus élevées sont ceux présentant une transition magnétique du premier ordre (fig. 3). Par exemple, parmi les phases de Laves, on observe un écart important entre les valeurs de  $\Delta S_m$  de  $ErCo_2$ ,  $HoCo_2$  ou  $DyCo_2$  et celles relatives à  $DyAl_2$ ,  $TbAl_2$  ou  $GdCo_2$  par exemple. La première série est associée à une transition magnétique du premier ordre (TMPO), alors que la deuxième est associée à une transition magnétique du second ordre (TMSO). Les phases de Laves ayant une TMSO présentent également des valeurs de  $\Delta S_m$  comparables à celles des composés équiatomiques  $RCoAl$  avec  $R = Gd, Tb, Dy, Ho$  pour des températures de Curie similaires.

Parmi les alliages, on peut citer  $Fe_{0.49}Rh_{0.51}$  "trempé" car il possède l'EMC le plus perfor-



Compound legend		
1—ErAl <sub>2</sub> [6.204]	16—DyCo <sub>2</sub> [10.013]	31—Gd <sub>5</sub> Si <sub>2.1</sub> Ge <sub>1.9</sub> [7.493]
2—(Dy <sub>0.7</sub> Er <sub>0.3</sub> )Al <sub>2</sub> [6.048]	17—Gd [7.901]	32—HoCoAl [7.961]
3—DyAl <sub>2</sub> [5.981]	18—Gd <sub>5</sub> Si <sub>2.3</sub> Ge <sub>1.7</sub> [7.472]	33—DyCoAl [7.619]
4—TbAl <sub>2</sub> [5.817]	19—Gd <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> Ge [7.279]	34—TbCoAl [7.649]
5—(Tb <sub>0.4</sub> Gd <sub>0.6</sub> )Al <sub>2</sub> [5.719]	20—Gd <sub>5</sub> Si <sub>4</sub> [6.987]	35—GdCoAl [7.575]
6—GdAl <sub>2</sub> [5.690]	21—Gd <sub>5</sub> Si <sub>0.5</sub> Ge <sub>3.5</sub> [7.909]	36—MnAs [6.799]
7—Er(Co <sub>0.85</sub> Si <sub>0.15</sub> ) <sub>2</sub> [9.937]	22—Gd <sub>5</sub> SiGe <sub>3</sub> [7.777]	37—MnFeP <sub>0.45</sub> As <sub>0.55</sub> [7.256]
8—TbCo <sub>2</sub> [9.087]	23—Gd <sub>5</sub> Si <sub>1.2</sub> Ge <sub>2.8</sub> [7.722]	38—TbN [9.567]
9—Gd <sub>4</sub> Bi <sub>3</sub> [10.073]	24—Gd <sub>5</sub> Si <sub>1.3</sub> Ge <sub>2.7</sub> [7.700]	39—HoN [10.26]
10—Gd <sub>4</sub> (Bi <sub>2.25</sub> Sb <sub>0.75</sub> ) [9.679]	25—Gd <sub>5</sub> Si <sub>1.5</sub> Ge <sub>2.5</sub> [7.663]	40—Tb <sub>5</sub> Si <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> [7.670]
11—Gd <sub>4</sub> (Bi <sub>1.5</sub> Sb <sub>1.5</sub> ) [9.679]	26—Gd <sub>5</sub> Si <sub>1.6</sub> Ge <sub>2.4</sub> [7.647]	41—Dy <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> Ge [7.739]
12—Gd <sub>4</sub> (Bi <sub>0.75</sub> Sb <sub>2.25</sub> ) [8.834]	27—Gd <sub>5</sub> Si <sub>1.8</sub> Ge <sub>2.2</sub> [7.575]	42—La(Fe <sub>11.7</sub> Si <sub>1.3</sub> ) [7.300]
13—Gd <sub>4</sub> Sb <sub>3</sub> [8.414]	28—Gd <sub>5</sub> Si <sub>1.95</sub> Ge <sub>2.05</sub> [7.530]	43—La(Fe <sub>11.5</sub> Si <sub>1.5</sub> )H <sub>1.8</sub> [7.003]
14—ErCo <sub>2</sub> [10.343]	29—Gd <sub>5</sub> Si <sub>1.98</sub> Ge <sub>2.02</sub> [7.525]	44—La <sub>1.4</sub> Ca <sub>1.6</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> [5.536]
15—HoCo <sub>2</sub> [10.172]	30—Gd <sub>5</sub> Si <sub>2.02</sub> Ge <sub>1.98</sub> [7.517]	45—Gd <sub>5</sub> Sn <sub>4</sub> [8.727]
		46—Ni <sub>55.2</sub> Mn <sub>18.6</sub> Ga <sub>26.2</sub> [8.247]

FIGURE 3 – Variation de l'entropie magnétique en fonction de la température de Curie de divers composés pour  $\Delta H = 5 T$ . FOMT et SOMT désignent les transitions magnétiques du premier et du second ordre respectivement. ([98]).

mant déterminé à ce jour. En effet, cet alliage présente une transition du premier ordre d'un état antiferromagnétique à un état ferromagnétique à 313 K associée à une variation de la contribution électronique à la chaleur spécifique ( $\Delta\gamma/T$ ) [107]. Cette transition s'accompagne d'une baisse de température  $\Delta T_{ad} = -12,9K$  pour  $\Delta H = 2 T$ . Cependant, le rhodium est trop cher pour

d'éventuelles applications et surtout l'EMC géant est irréversible ce qui entraîne la détérioration des propriétés magnétocaloriques du composé lors du premier cyclage thermo-magnétique [99][108][109].

### Composés de type $\text{Gd}_5(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_4$

Parmi les matériaux magnétocaloriques, les composés ternaires  $\text{Gd}_5(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_4$  sont probablement ceux qui ont été le plus étudiés depuis la découverte de l'EMC géant dans  $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$  en 1997. En effet, selon la composition,  $\text{Gd}_5(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_4$  présente un effet magnétocalorique très élevé qui résulte du couplage entre une transition ferromagnétique et une transition structurale à  $T_C$ . Ce changement structural est accompagné d'un effet magnéto-élastique fort et d'un comportement anormal de la résistivité électrique.

A basse température,  $\text{Gd}_5(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_4$  est ferromagnétique quelque soit  $x$  et cristallise dans la structure orthorhombique de type  $\text{Gd}_5\text{Si}_4$  (groupe d'espace  $Pnma$ ). Au dessus de la température d'ordre, on observe :

- la structure de type  $\text{Gd}_5\text{Si}_4$  pour  $x > 0,55$  ;
- la structure de type  $\text{Sm}_5\text{Ge}_4$  pour  $x < 0,3$  qui correspond au même groupe d'espace  $Pnma$  que  $\text{Gd}_5\text{Si}_4$  mais avec un arrangement atomique différent et un volume molaire légèrement plus grand ;
- la structure monoclinique de type  $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$  (groupe d'espace  $P112_1/a$ ) pour  $0,3 < x < 0,55$  avec un volume intermédiaire.

Donc, pour  $x < 0,55$ , la transition magnétique est couplée à un changement structural du premier ordre ce qui amplifie considérablement l'EMC. L'évolution de  $\Delta S_m$  en fonction de  $x$  (ou  $T_C$ ) est représentée sur la figure 3 (points 18 à 31). Par exemple, pour  $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ , on mesure à  $T_C = 272$  K,  $\Delta S_m = -18,5 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  et  $\Delta T_{ad} = 15$  K pour  $\Delta H = 5 \text{ T}$  [110] [111]. La variation d'entropie isotherme est donc composée d'un terme magnétique lié à la variation d'aimantation et d'un terme structural qui représenterait environ la moitié de la variation d'entropie totale [112]. Dans ce cas, bien que l'EMC ne soit plus uniquement d'origine magnétique, son calcul, utilisant sur la formule de Maxwell ou les mesures de  $C_p$ , reste valable.

Il faut noter, que la présence d'impuretés (carbone, oxygène ou fer) dans les métaux initiaux peut dégrader fortement l'EMC géant du matériau car cela peut perturber le processus de transition structurale. La performance magnétocalorique du composé dépend donc fortement de la pureté des éléments initiaux et de la synthèse.

D'autres composés  $\text{R}_5(\text{Si}, \text{Ge})_4$  avec une terre rare différente, ont été étudiés, en particulier avec du Tb. On constate un EMC élevé lorsque la transition est du premier ordre, mais les températures d'ordre restent inférieures à celles relatives aux composés à base de gadolinium ce qui

restreint les possibilités d'applications autour de l'ambiante.

### Composés à base de manganèse

Les composés à base de manganèse sont intéressants pour la réfrigération magnétique car, même si le moment magnétique du Mn n'est pas très élevé ( $\sim 2 - 4 \mu_B$ ), cet élément est présent en abondance dans la nature et est beaucoup moins cher que les lanthanides.

Trois familles en particulier possèdent des propriétés magnétocaloriques intéressantes autour de l'ambiante : les dérivés de MnAs et  $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ , les phases de type Heusler Ni-Mn-Ga, et les solutions solides  $\text{MnFeP}_x\text{As}_{1-x}$ .

MnAs présente une transition ferromagnétique à  $T_C = 318$  K couplée à une transition structurale du premier ordre où la structure orthorhombique de type MnP devient hexagonale de type NiAs. L'EMC associé à cette transition est important :  $\Delta S_m = -32 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1} = -218 \text{ mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$  et  $\Delta T_{ad} = 13$  K pour  $\Delta H = 5$  T. Néanmoins, cette transition est accompagnée d'une forte hystérèse thermique et d'une variation de volume de 2,2 %. Substituer l'arsenic par de l'antimoine permet de diminuer la température d'ordre, donc de l'ajuster (entre 220 K et 318 K), et de limiter le phénomène d'hystérésis thermique tout en gardant un EMC élevé (fig. 3). Dans les composés  $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  la TMPO devient une TMSO pour  $x > 0,1$  car il n'y a plus de changement structural associé à la transition ferromagnétique. Par exemple,  $\text{MnAs}_{0,9}\text{Sb}_{0,1}$  s'ordonne à 283 K avec un  $\Delta S_m = -200 \text{ mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$  pour une variation de champ de 5 T.

Les alliages autour de la composition  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  ont un EMC élevé pour de faibles champs magnétiques appliqués, qui est dû à l'existence d'une transition martensitique du premier ordre à  $T_m$  entre une phase cubique et une phase martensitique quadratique. La transition structurale de  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  a lieu à  $T_m = 220$  K environ mais cette phase s'ordonne également ferromagnétiquement à  $T_C = 376$  K. En modifiant légèrement la composition chimique, on peut faire varier ces deux températures, notamment  $T_C$ . On peut déplacer  $T_m$  et  $T_C$  en sens inverse pour les faire coïncider afin d'associer les deux transitions et améliorer l'EMC. C'est le cas par exemple de  $\text{Ni}_{2,19}\text{Mn}_{0,81}\text{Ga}$  qui présente un EMC très élevé à 351 K :  $\Delta S_m = -15 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour  $\Delta H = 1,8$  T seulement [113]. Ces résultats suggèrent que ces alliages pourraient être de bons réfrigérants magnétiques entre 300 et 360 K environ [114].

La figure 4 représente la variation d'entropie magnétique de quelques composés des familles  $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  et Ni-Mn-Ga en comparaison avec le gadolinium.

Une troisième famille de composés à base de manganèse montre un EMC géant autour de la température ambiante. Il s'agit de la solution solide  $\text{MnFeP}_x\text{As}_{1-x}$  qui cristallise dans la structure hexagonale de type  $\text{Fe}_2\text{P}$  pour  $0,15 \leq x \leq 0,66$  et présente une transition ferromagnétique du

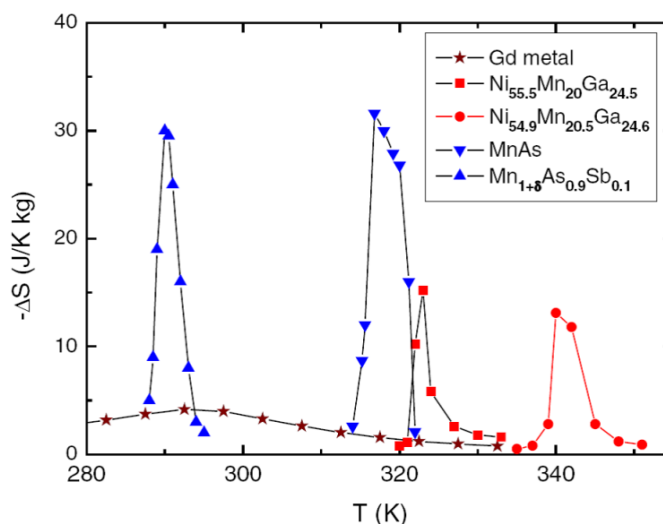


FIGURE 4 – Variation de l'entropie magnétique pour  $\Delta H = 2 T$  de  $\text{MnAs}$ ,  $\text{Mn}_{1+\delta}\text{As}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$  [115] et deux alliages  $\text{Ni-Mn-Ga}$  [116]. Comparaison avec le gadolinium. (extrait de [103]).

premier ordre. En modifiant le rapport P/As on peut ajuster la température de Curie entre 200 K pour  $\text{MnFeP}_{0.6}\text{As}_{0.4}$  et 350 K pour  $\text{MnFeP}_{0.33}\text{As}_{0.66}$ , tout en maintenant un EMC élevé.

La figure 5 montre la variation de l'aimantation de  $\text{MnFeP}_{0.45}\text{As}_{0.55}$  en fonction de la température ainsi que celle du Gd. La mesure est réalisée en chauffant puis en refroidissant les échantillons sous un champ magnétique de 1 T. On voit que, pour le composé à base de Mn, l'hystérèse thermique est très faible, 1 Kelvin, rendant le processus d'aimantation quasiment réversible en température. La variation d'entropie magnétique a été calculée :  $\Delta S_m = -14,5 J.kg^{-1}.K^{-1}$  pour  $\Delta H = 2 T$  et  $\Delta S_m = -18 J.kg^{-1}.K^{-1}$  pour  $\Delta H = 5 T$ . Ces résultats sont représentés à la figure 6 avec à titre de comparaison ceux relatifs à  $\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$  et au Gd. On constate que l'EMC dans  $\text{MnFeP}_{0.45}\text{As}_{0.55}$  est tout a fait comparable à celui de  $\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$ . L'aimantation élevée du composé  $\text{MnFeP}_{0.45}\text{As}_{0.55}$  est due à l'alignement des moments du Mn et du Fe dont les valeurs sont importantes ( $\sim 4\mu_B$ ). La forte variation d'entropie magnétique s'explique par les valeurs des moments mais aussi par la variation très brusque de l'aimantation. Les propriétés magnétocaloriques des composés  $\text{MnFeP}_x\text{As}_{1-x}$  en font de bons candidats pour la réfrigération magnétique pour des applications autour de l'ambiante.

### Composés de type $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ et dérivés

Les siliciures cubiques  $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$  à base de lanthane et de fer possèdent également des propriétés magnétocaloriques intéressantes. Ces composés s'ordonnent ferromagnétiquement entre 198 K ( $x = 0,115$ ) et 262 K ( $x = 0,192$ ). Cette transition n'est pas accompagnée d'un



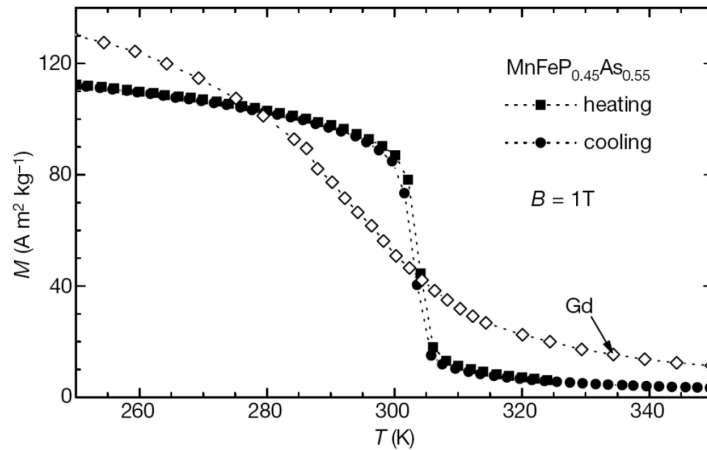


FIGURE 5 – Variation thermique de l'aimantation de  $MnFeP_{0.45}As_{0.55}$  et du  $Gd$ . Les données ont été enregistrées pour des températures croissantes puis décroissantes et pour un champ magnétique de 1 T. (extrait de [96]).

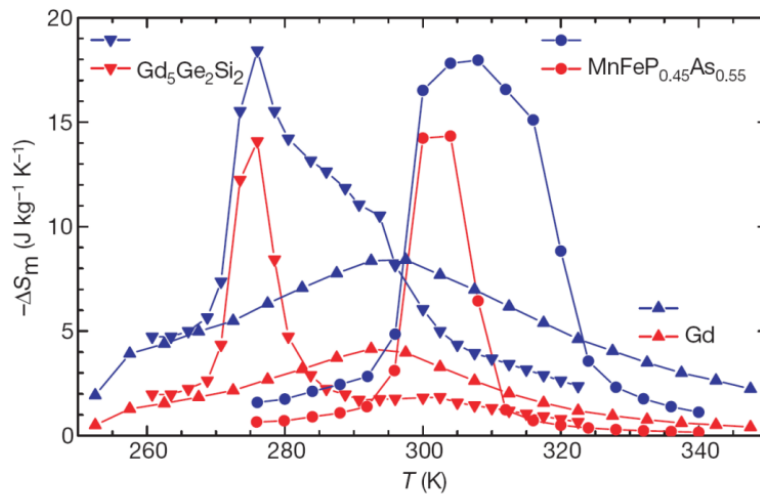


FIGURE 6 – Variation de l'entropie magnétique de  $MnFeP_{0.45}As_{0.55}$  et  $Gd_5Ge_2Si_2$  pour  $\Delta H = 2 T$  (rouge) et  $\Delta H = 5 T$  (bleu). Comparaison avec le  $Gd$ . (extrait de [96]).

changement structural mais on observe une anomalie très visible dans la courbe de résistivité qui est associée à une expansion thermique anormale du réseau en dessous de  $T_C$  [117]. L'EMC géant dans cette solution solide est dû notamment à la variation très brutale de l'aimantation à  $T_C$ . Cependant, lorsque la quantité de fer diminue, la température de Curie augmente mais l'effet magnéto-calorique diminue du fait de la dilution des moments magnétiques portés par le fer. En

substituant quelques pourcents de fer par du cobalt, autre élément de transition magnétique, on observe un EMC très élevé autour de la température ambiante [103].

Pour renforcer les interactions ferromagnétiques et augmenter  $T_C$ , l'insertion d'éléments légers a été envisagée. L'hydrogénation de  $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$  conduit à la formation d'hydrures  $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}\text{H}_y$  aux propriétés magnétocaloriques très intéressantes. En effet, lorsque le taux d'hydrogène  $y$  augmente,  $T_C$  augmente jusqu'à 450 K,  $\Delta S_m$  reste à peu près constante et donc  $\Delta T_{ad}$  augmente [98]. Les transitions de phases sont du premier ordre et s'accompagnent d'un EMC géant. Par exemple, pour  $\text{La}(\text{Fe}_{11.57}\text{Si}_{1.43})\text{H}_{1.3}$  l'EMC suivant est mesuré :  $\Delta S_m = -28 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1} = -200 \text{ mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$  et  $\Delta T_{ad} = 12,8 \text{ K}$  à  $T_C = 291 \text{ K}$  et pour une variation du champ magnétique de 5 T. Néanmoins, une augmentation de volume de 1,5 % est constatée à la transition, ce qui entraîne une dégradation du matériau et une corrosion plus rapide de celui-ci.

## Les manganites

La dernière famille de matériaux très étudiée dans ce domaine de propriétés est les manganites dont les structures dérivent de celle de la perovskite  $\text{CaTiO}_3$ . Ces composés sont connus depuis très longtemps mais leurs propriétés magnétocaloriques ne sont déterminées que depuis une dizaine d'années seulement. Les manganites ont pour formule générale  $\text{R}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$  avec  $\text{R} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, Tb, Y}$  et  $\text{R} = \text{Sr, Ca, Ba, Pb, Na, K, Ag}$ . La capacité de la structure de type perovskite à se déformer permet une grande variété de compositions. Donc il est possible d'ajuster les caractéristiques intrinsèques du matériau, comme par exemple la température de Curie. C'est pourquoi un grand nombre de manganites est référencé dans la littérature [106]. La mise en ordre ferromagnétique des manganites s'accompagne souvent d'un effet de magnétorésistance géante. Le fort EMC observé dans certain oxyde à la température de Curie s'explique par la variation rapide de l'aimantation avec la température. Un EMC lié à la mise en ordre des charges est également reporté dans quelques manganites comme pour les phases  $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  à 160 K ou  $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  à 155 K.

Bien que l'on mesure des variations d'entropie magnétique significatives dans les manganites, la variation de température adiabatique se révèle plus modeste du fait de la valeur élevée de leur capacité calorifique massique. En effet, pour une même valeur de  $\Delta S_m$  entre une perovskite et le gadolinium par exemple, on calculera un  $\Delta T_{ad}$  environ 1,7 fois plus faible dans l'oxyde que dans Gd [118]. Par exemple, pour  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ , l'EMC mesuré est :  $\Delta S_m = -5,2 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  et  $\Delta T_{ad} = 2,1 \text{ K}$  à  $T_C \simeq 260 \text{ K}$  pour  $\Delta H = 3 \text{ T}$  [119]. La variation d'entropie magnétique de cet oxyde représente 73 % de celle du Gd à 294 K, mais la variation adiabatique de température ne correspond qu'à 23 % de celle du Gd. Les propriétés magnétocaloriques de l'oxyde sont donc moins performantes que celle du Gd.

## Conclusion

Parmi les diverses familles de composés intéressants pour la réfrigération magnétique, on distingue donc les intermétalliques à base de terre rare et les composés à base d'élément de transition 3d. D'autres voies de recherche émergent actuellement comme l'étude des propriétés magnétocaloriques de nanocomposites, de matériaux amorphes, de verres métalliques... A ce jour, aucun matériau n'apparaît clairement pour remplacer le gadolinium comme réfrigérant magnétique. En effet, bien que certains matériaux présentent un effet magnétocalorique plus élevé, d'autres critères sont à prendre en compte du point de vue des applications :

- absence d'hystérèse thermique et magnétique pour assurer la réversibilité et l'efficacité du processus aimantation-désaimantation ;
- EMC étalé sur une gamme de température assez large (TMSO) ;
- transition magnétique rapide pour utiliser une fréquence de cyclage élevée (ce qui n'est pas toujours le cas pour les TMPO) ;
- faible capacité calorifique massique ;
- bonne conductivité thermique et faible conductivité électrique pour permettre des échanges thermiques rapides et limiter les pertes par courants de Foucault ;
- stabilité chimique des matériaux et synthèses "simples" ne consommant pas trop d'énergie ;
- limitation des éléments toxiques (Sb, As, P) ;
- coût réduit des éléments présents dans le matériau (terres rares chères) ;
- mise en forme aisée du matériau réfrigérant pour les applications ;
- choix de matériaux peu corrosifs.

Il apparaît clairement que l'effet magnétocalorique associé à une transition magnétique du premier ordre est meilleur que celui associé à une transition magnétique du second ordre. Cependant, les effets d'hystérésis thermique et magnétique peuvent limiter les performances du matériau. Par ailleurs, la gamme de température sur laquelle l'EMC est géant est souvent très réduite et il faut que la variation de température soit assez rapide par rapport à la variation du champ magnétique pour que l'effet soit complet. En outre, lorsque la transition s'accompagne d'un changement structural comme dans  $\text{Gd}_5(\text{Si}, \text{Ge})_4$ , on peut se poser la question du vieillissement du matériau à long terme dans un dispositif réfrigérant. C'est pourquoi, l'utilisation de matériaux présentant une TMSO reste une voie de recherche au premier plan pour la réfrigération magnétique.

# Propriétés structurales des siliciures ternaires $R_6Ni_{1.67}Si_3$ et $R_6Co_{1.67}Si_3$

---

Après avoir introduit le principe de l'effet magnétocalorique, nous allons présenter la famille de matériaux que nous avons choisi d'étudier du point de vue des propriétés magnétiques et magnétocaloriques. Parmi les différents types de matériaux décrits précédemment, ceux-ci s'inscrivent dans la catégorie des intermétalliques à base de terre rare et notamment de gadolinium. Il s'agit des siliciures ternaires  $R_6T_{1.67}Si_3$  avec  $R = Ce, Nd, Gd, Tb$  et  $T = Co, Ni$  et de quelques composés dérivés.

Nous détaillerons la synthèse et les conditions d'obtention de ces phases, puis on s'intéressera à leurs propriétés structurales. Enfin, on élargira ce travail par l'étude de quelques composés dérivés de cette famille.

## 4.1 Synthèse des siliciures ternaires $R_6Ni_{1.67}Si_3$ et $R_6Co_{1.67}Si_3$

La famille des siliciures ternaires  $R_6Ni_2Si_3$  avec  $R = La, Ce, Pr$  et  $Nd$  a été découverte par Bodak *et al.* [120] dans les années 1970. Ces composés de symétrie hexagonale cristallisent avec le groupe d'espace  $P6_3/m$  et entrent dans une série de composés aux structures cristallographiques très proches et de formule générale  $R_{(n+1)(n+2)}Ni_{n(n-1)+2}Si_{n(n+1)}$  [121]. Par exemple, la série de composés au La est constituée de  $La_6Ni_2Si_3$  ( $n=2$ ),  $La_5Ni_2Si_3$  ( $n=3$ ),  $La_{15}Ni_7Si_{10}$  ( $n=4$ ) et  $La_{21}Ni_{11}Si_{15}$  ( $n=5$ ). Des études plus récentes sur monocristaux ont révélé que la stœchiométrie en Ni était en réalité légèrement inférieure à 2 pour les phases " $La_6Ni_2Si_3$ " et " $Nd_6Ni_2Si_3$ " [122][123].

Par ailleurs, la phase  $Gd_6Co_{1.67}Si_3$ , a été mise en évidence récemment par Gaudin *et al.* en tant qu'impureté dans l'intermétallique  $GdCoSi$  [124]. L'existence de cette nouvelle phase isotype de  $La_6Ni_{2-x}Si_3$  et de  $Nd_6Ni_{2-x}Si_3$ , élargit donc la série des composés de structure type  $Ce_6Ni_{2-x}Si_3$  aux composés à base de Co. C'est à partir de cette étude que la composition  $Gd_6Co_2Si_3$  a été écartée : en effet, l'existence d'une contrainte stérique liée à la faible valeur du paramètre  $c$  implique des distances Co-Co le long de l'axe  $c$  non compatibles avec le rayon métallique du cobalt dans la structure de type  $R_6Ni_2Si_3$ . Ce problème avait déjà été soulevé par Lemaire *et al.* pour la série  $R_6Co_{4.61}$  [125] et par Prot's *et al.* pour  $La_6Ni_{1.54}Si_3$  et  $Nd_6Ni_{1.66}Si_3$  [122][123]. La proportion  $5/3$  a donc été proposée pour  $Gd_6Co_{5/3}Si_3$  par Gaudin *et al.* en combinant l'analyse chimique par microsonde, la diffraction des rayons X sur poudre et l'élaboration d'un modèle structural idéal [124]. Cette composition a ensuite été vérifiée à nouveau pour les autres siliciures  $R_6Co_{1.67}Si_3$  ( $R = La, Ce, Nd, Gd, Tb$ ) et  $R_6Ni_{1.67}Si_3$  ( $R = La, Ce, Nd, Gd$ ).

Par la suite, nous allons principalement nous intéresser aux phases  $R_6Ni_{1.67}Si_3$  et  $R_6Co_{1.67}Si_3$  avec  $R = Ce, Nd, Gd$  et  $Tb$ . Nous allons maintenant préciser la méthode de synthèse utilisée et discuter des conditions d'obtention de ces phases.

La synthèse de ces siliciures s'effectue en deux étapes successives : les éléments constitutifs

massifs en quantité stœchiométrique sont fondus au four à arc sous atmosphère contrôlée. Pour s'assurer de l'homogénéité du produit fondu, l'opération est répétée plusieurs fois en retournant à chaque fois l'échantillon. Puis, celui-ci est recuit pendant 1 mois environ à  $800^\circ\text{C}$  dans un tube en quartz scellé sous vide. La composition chimique et l'homogénéité des échantillons sont déterminées à l'aide de l'analyse chimique par microsonde de Castaing. Les composés  $CeNiSi$ ,  $NdCoSi$ ,  $NdNiSi$ ,  $GdCo_2Si_2$ ,  $GdNiSi$ ,  $TbCo_2Si_2$  et  $TbNi_2Si_2$  ont été utilisés comme étalons pour l'analyse quantitative.

#### 4.1.1 $Ce_6Ni_{1.67}Si_3$ , $Ce_5Ni_{1.85}Si_3$ et $Ce_6Co_{1.67}Si_3$

L'échantillon préparé à partir de la composition " $Ce_6Ni_2Si_3$ " a été analysé après fusion par microsonde électronique [126]. La figure 4.1 représente l'image en électrons rétrodiffusés de la surface de l'échantillon qui a été préalablement polie. Les différences de contrastes correspondent aux différentes phases en présence ou à des trous ou à des rayures. Sur ce cliché, on distingue deux phases dont la microanalyse X quantitative en WDS (Wavelength Dispersive Spectrometer) a révélé la composition : il s'agit des phases  $Ce_7Ni_3$  (gris clair) et  $Ce_6Ni_{1.61(3)}Si_{3.08(4)}$  (gris foncé). Ces résultats permettent d'affirmer que " $Ce_6Ni_2Si_3$ " n'existe pas. L'étude de l'échantillon

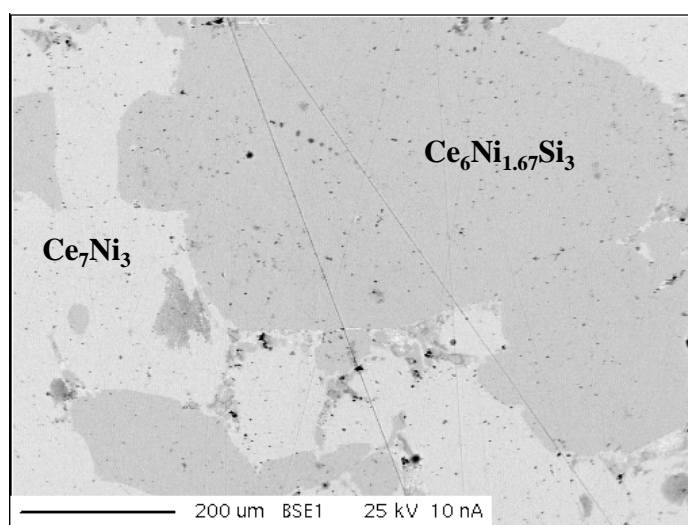


FIGURE 4.1 – Cliché de microsonde en électrons rétrodiffusés de la préparation " $Ce_6Ni_2Si_3$ " après fusion.

recuit par diffraction des rayons X sur poudre montre l'apparition d'une autre phase qui devient majoritaire. L'analyse par microsonde indique qu'il s'agit de la phase  $Ce_5Ni_{1.79(3)}Si_{3.05(4)}$ . Elle semble donc être isotype des phases  $La_5Ni_{1.75}Si_3$  et  $Pr_5Ni_{1.9}Si_3$  reportée récemment dans la littérature [122] [127].

Finalement, la synthèse d'une part de  $Ce_6Ni_{1.67}Si_3$ , et d'autre part de  $Ce_5Ni_{1.85}Si_3$  (stœchiométrie déduite des affinements sur monocristaux et de considérations stériques), permet d'obtenir deux échantillons monophasés après recuit. Dans le cas de  $Ce_6Ni_{1.67}Si_3$ , quelques traces du siliciure binaire  $Ce_5Si_3$  sont constatées après fusion, mais elles disparaissent après recuit.

Il est à noter que l'obtention d'échantillons homogènes dédiés à la diffraction neutronique sur poudre s'est avérée plus délicate du fait de la grande quantité de poudre nécessaire à ce type d'étude (entre 5 et 10 g).

L'échantillon  $Ce_6Co_{1.67}Si_3$  a également pu être obtenu directement après fusion. L'obtention de cette nouvelle phase isotype de  $Ce_6Ni_{1.67}Si_3$ , confirme l'existence de la nouvelle famille de composés  $R_6Co_{1.67}Si_3$ .

#### 4.1.2 $Nd_6Ni_{1.67}Si_3$ et $Nd_6Co_{1.67}Si_3$

La synthèse de  $Nd_6Ni_{2-x}Si_3$  a déjà été reportée par Prots' *et al.* [123]. L'échantillon de préparation  $Nd_6Ni_{1.67}Si_3$  que nous avons obtenu après recuit est relativement homogène (fig. 4.2), même s'il contient quelques traces d'impuretés (en gris clair). La phase principale est  $Nd_6Ni_{1.67}Si_3$ . Les différents contrastes sur les cartographies X relatives à Nd, Ni et Si dépendent

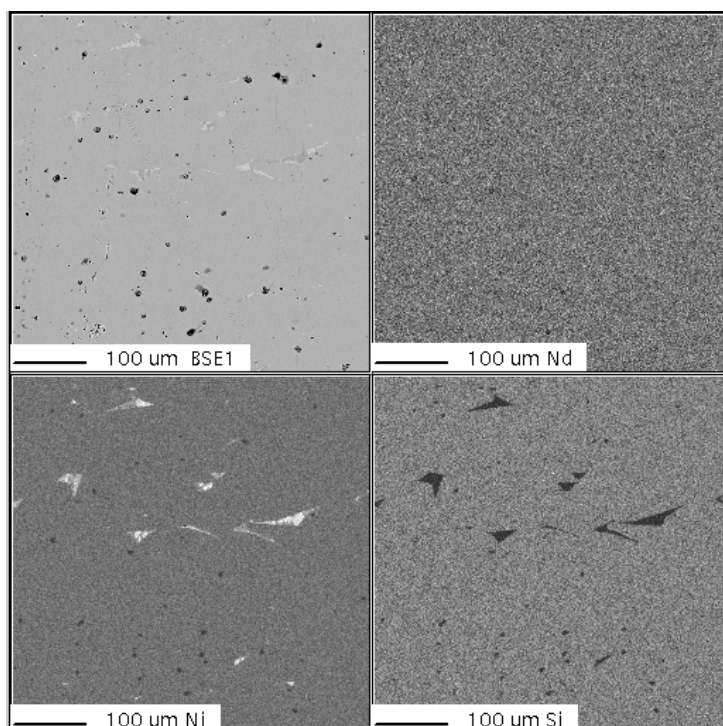


FIGURE 4.2 – Cliché de microsonde en électrons rétrodiffusés et cartographie X relative à Nd, Ni et Si de  $Nd_6Ni_{1.67}Si_3$  après recuit. Les zones noires correspondent à des trous.

de la quantité présente de chacun de ces éléments dans l'échantillon (plus la teinte est claire et plus l'élément est présent en grande quantité). On voit alors, en particulier sur la répartition du Ni, que les zones claires ne sont pas homogènes, qu'il y a en réalité deux phases. Le fait que ces deux phases soient localisées dans les mêmes zones n'a pas permis d'identifier précisément leurs compositions respectives.

$Nd_6Co_{1.67}Si_3$  est obtenue après fusion. L'analyse par microsonde électronique de l'échantillon recuit, révèle la présence de la phase  $Nd_6Co_{1.67}Si_3$  et de la phase parasite  $Nd_5Co_{1.0(2)}Si_{2.0(2)}$  en faible quantité. Sur le diffractogramme de rayons X, les pics n'appartenant pas à la phase hexagonale  $Nd_6Co_{1.67}Si_3$ , s'indexent avec le groupe d'espace quadratique  $I4/mcm$  avec les paramètres cristallins  $a = 7,76 \text{ \AA}$  et  $c = 13,70 \text{ \AA}$ . Cette indexation est très similaire à celle du composé  $Nd_5Si_3$  qui possède les paramètres de maille  $a = 7,761 \text{ \AA}$  et  $c = 13,804 \text{ \AA}$  [128]. L'impureté  $Nd_5Co_{1.0(2)}Si_{2.0(2)}$  serait donc une phase dérivée de  $Nd_5Si_3$  (composé défini a priori).

### 4.1.3 $Gd_6Co_{1.67}Si_3$ et $Gd_6Ni_{1.67}Si_3$

$Gd_6Co_{1.67}Si_3$  est le premier composé de la famille des siliciures ternaires  $R_6Co_{1.67}Si_3$  à avoir été découvert et synthétisé.

L'analyse par diffraction des rayons X sur poudre de l'échantillon  $Gd_6Co_{1.67}Si_3$  obtenu après fusion, révèle la présence minoritaire de la phase  $Gd_5Si_3$  [129] ainsi que  $Gd_6Co_{1.67}Si_3$  en quantité majoritaire. Après un recuit de 1 mois à  $800^\circ C$ , l'impureté  $Gd_5Si_3$  n'est plus décelée. Les paramètres cristallins de la phase hexagonale  $Gd_6Co_{1.67}Si_3$  sont :  $a = 11,7787(5) \text{ \AA}$  et  $c = 4,1640(2) \text{ \AA}$ . L'analyse par microsonde montre une homogénéité parfaite de l'échantillon recuit correspondant à la composition  $Gd_6Co_{1.63(3)}Si_{3.01(3)}$ . Celle-ci est très proche de la composition idéale  $Gd_6Co_{1.67}Si_3$ .

La synthèse de  $Gd_6Ni_{1.67}Si_3$  est moins directe car le siliciure ternaire n'est pas obtenu après fusion. En effet, l'analyse par diffraction des rayons X de l'échantillon obtenu après fusion révèle la présence de deux phases : le siliciure binaire  $Gd_5Si_3$  [129] et le composé ternaire  $Gd_3NiSi_2$  [130]. En revanche, après recuit, le diffractogramme de rayons X s'indexe complètement sur la base d'une maille hexagonale avec le groupe d'espace  $P6_3/m$ . Les paramètres cristallins mesurés,  $a = 11,7433(1) \text{ \AA}$  et  $c = 4,1857(1) \text{ \AA}$ , sont très proches de ceux déterminés pour  $Gd_6Co_{1.67}Si_3$ . Ces résultats suggèrent donc que le nouveau siliciure  $Gd_6Ni_{1.67}Si_3$  est à fusion non congruente et qu'il ne peut être obtenu qu'après recuit.

L'analyse par microsonde électronique confirme ce résultat. La microstructure de l'échantillon recuit est présentée à la figure 4.3. Elle révèle que la composition chimique de la phase principale (en gris) est :  $Gd_6Co_{1.63(4)}Si_{3.03(6)}$ , c'est-à-dire très proche de la stoechiométrie idéale



de  $Gd_6Ni_{1.67}Si_3$ . Des traces de  $Gd_3Ni$  sont également détectées (en blanc).

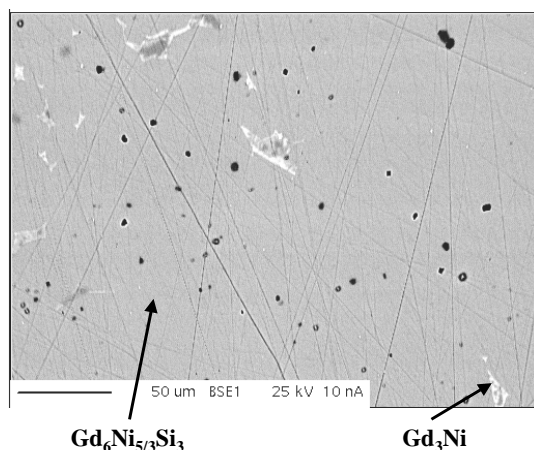


FIGURE 4.3 – Cliché de microsonde en électrons rétrodiffusés de  $Gd_6Ni_{1.67}Si_3$  obtenu après recuit.

Nous avons essayé de synthétiser les phases  $Gd_6Mn_{1.67}Si_3$  et  $Gd_6Cu_{1.67}Si_3$  mais ces compositions n'ont pas pu être obtenues même après un recuit de 1 mois à  $800^\circ C$ . Dans les deux cas, la synthèse conduit principalement à la formation de la phase  $Gd_5Si_3$ .

#### 4.1.4 $Tb_6Co_{1.67}Si_3$

La synthèse de  $Tb_6Co_{1.67}Si_3$  s'est avérée être la plus difficile à réaliser parmi celles de la famille des siliciures  $R_6Co_{1.67}Si_3$ . En effet, contrairement aux composés à base de Ce, Nd et Gd,  $Tb_6Co_{1.67}Si_3$  n'est pas obtenu après fusion : on observe un mélange contenant principalement  $TbCoSi$  et surtout  $Tb_5Si_3$ .

Finalement, après un recuit de 1 mois à  $750^\circ C$ ,  $Tb_6Co_{1.67}Si_3$  devient la phase majoritaire dans l'échantillon, mais ce dernier n'est pas monophasé. Les impuretés sont visibles sur le cliché de microsonde (fig. 4.4). Sur celui-ci, il apparaît clairement une phase principale en gris foncé qui correspond à  $Tb_6Co_{1.67}Si_3$  et une autre phase en gris clair. En réalité, si l'on s'intéresse à la répartition des éléments dans ces phases parasites, on voit sur les cartographies X que les zones en gris clair correspondent en fait à deux impuretés différentes :  $Tb_5Si_3$  et  $Tb_5Co_{1.0(2)}Si_{2.0(2)}$ . Celles-ci sont également visibles sur le diffractogramme de rayons X (fig. 4.5). La majorité des pics de ce dernier s'indexent avec le groupe d'espace  $P6_3/m$  de la structure type  $R_6Ni_{1.67}Si_3$ . Néanmoins, quelques pics ne sont pas indexés ; certains de ceux-ci s'indexent sur la base de la maille hexagonale de  $Tb_5Si_3$  (groupe d'espace  $P6_3/mcm$ ) avec les paramètres cristallins  $a = 8,46 \text{ \AA}$  et  $c = 6,32 \text{ \AA}$ , soit des valeurs très proches de celles reportées dans la littérature pour  $Tb_5Si_3$  [131].

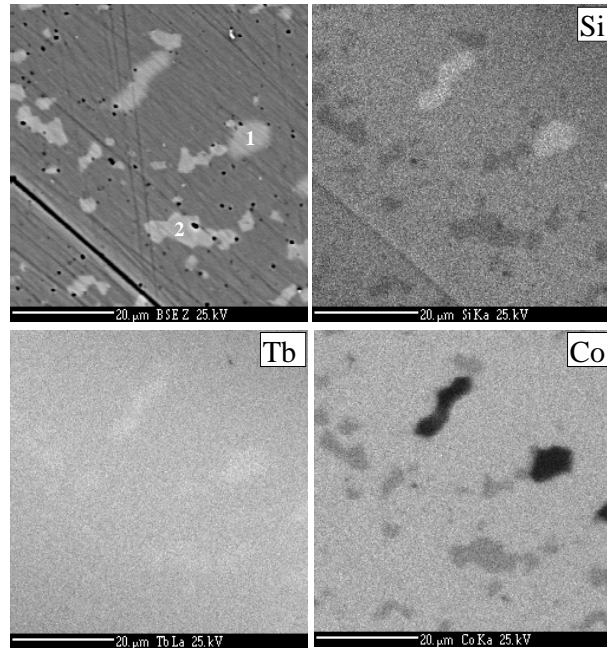


FIGURE 4.4 – Clichés de microsonde en électrons rétrodiffusés et cartographies  $X$  relatives à  $Tb$ ,  $Si$  et  $Co$  de l'échantillon  $Tb_6Co_{1.67}Si_3$  après recuit. Les phases parasites  $Tb_5Si_3$  et  $Tb_5Co_{1.0(2)}Si_{2.0(2)}$  en gris clair sont indiquées par les chiffres 1 et 2 et la phase principale  $Tb_6Co_{1.67}Si_3$  est en gris foncé.

Les autres pics supplémentaires s'indexent, comme pour la phase d'impureté  $Nd_5CoSi_2$  détecté dans l'échantillon  $Nd_6Co_{1.67}Si_3$ , sur la base d'une maille quadratique (groupe d'espace  $I4/mcm$ ) avec les paramètres cristallins  $a = 7,53 \text{ \AA}$  et  $c = 13,42 \text{ \AA}$ . Ceux-ci peuvent être attribués à  $Tb_5Co_{1.0(2)}Si_{2.0(2)}$  détectée par microsonde qui cristalliserait avec le même groupe d'espace que  $Nd_5Si_3$  [128]. Enfin, il est à noter que le diffractogramme révèle une quatrième phase,  $TbSi$ , dont un monocristal a par ailleurs été trouvé lors de la recherche de monocristaux de  $Tb_6Co_{1.67}Si_3$ . En résumé, un recuit est nécessaire pour stabiliser la phase  $Tb_6Co_{1.67}Si_3$ , mais il ne suffit pas pour obtenir un échantillon monophasé. D'autre part, la synthèse d'environ 5-10 g d'échantillon, nécessaire à l'étude neutronique, rend encore plus difficile l'obtention d'un échantillon pur. Il est à noter que dans la littérature aucune synthèse du siliciure  $Tb_6Co_{1.67}Si_3$  n'a abouti à un échantillon pur. Dans tous les cas la présence de l'impureté  $Tb_5Si_3$  en quantité non négligeable est signalée [132] [133].

Par ailleurs, nous ne sommes pas parvenus à synthétiser le composé  $Tb_6Ni_{1.67}Si_3$ , même après différents recuits. Le produit final est triphasé avec la présence de  $Tb_5Si_3$  comme phase majoritaire. Dans la famille des siliciures ternaires  $R_6Ni_{1.67}Si_3$ , le siliciure à base de gadolinium,

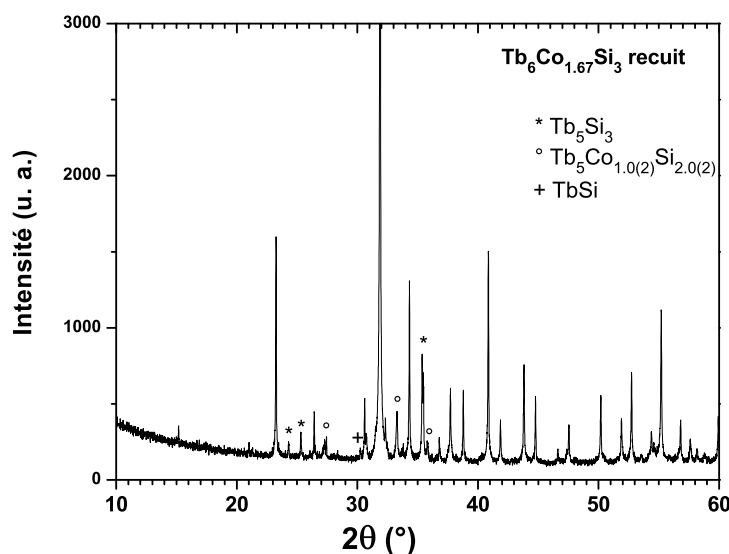


FIGURE 4.5 – *Diffractogramme de rayons X de  $Tb_6Co_{1.67}Si_3$  après recuit. Les principaux pics des phases parasites  $Tb_5Si_3$ ,  $Tb_5Co_{1.0(2)}Si_{2.0(2)}$  et  $TbSi$  sont indiqués.*

qui déjà ne s'obtient qu'après recuit, correspond donc à la phase limite de cette série qu'il est possible de synthétiser.

Les conditions d'obtention des phases  $R_6T_{1.67}Si_3$  ( $T = Ni$  et  $Co$ ) sont récapitulées dans le tableau 4.1.

phase	$Ce_6Ni_{1.67}Si_3$	$Nd_6Ni_{1.67}Si_3$	$Gd_6Ni_{1.67}Si_3$	$Tb_6Ni_{1.67}Si_3$
obtention	après fusion	après fusion	après recuit	non
phase	$Ce_6Co_{1.67}Si_3$	$Nd_6Co_{1.67}Si_3$	$Gd_6Co_{1.67}Si_3$	$Tb_6Co_{1.67}Si_3$
obtention	après fusion	après fusion	après fusion	après recuit

TABLE 4.1 – *Tableau récapitulatif des conditions d'obtention des phases  $R_6T_{1.67}Si_3$ .*

#### 4.1.5 Synthèse de la solution solide $(Gd_{1-x}Tb_x)_6Co_{1.67}Si_3$

Ayant obtenu les phases  $Gd_6Co_{1.67}Si_3$  et  $Tb_6Co_{1.67}Si_3$ , nous avons synthétisé la solution solide  $(Gd_{1-x}Tb_x)_6Co_{1.67}Si_3$  pour étudier l'influence de la composition sur les propriétés magnétiques. Nous avons donc préparé les compositions  $x = 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5$  et  $0.75$ . Tous ces échantillons ont été recuits à  $800^\circ C$  pendant 1 mois au minimum. Comme attendu, plus la quantité relative de

terbium est importante, plus la phase souhaitée est difficile à obtenir. Par exemple, après fusion des siliciures  $x = 0.05$  et  $x = 0.1$ , les diffractogrammes de rayons X montrent que l'impureté  $(Gd, Tb)_5Si_3$  est minoritaire et que la phase  $(Gd_{1-x}Tb_x)_6Co_{1.67}Si_3$  est majoritaire. En revanche, on constate la situation inverse pour les compositions  $x = 0.5$  et  $x = 0.75$ .  $(Gd, Tb)_5Si_3$  est également une solution solide puisque l'on observe une évolution des paramètres cristallins avec la composition. Ces derniers sont mesurés en indexant par la méthode de Le Bail les diffractogrammes effectués après fusion (groupe d'espace  $P6_3/mcm$ ). Par exemple, pour  $x = 0.1$ ,  $x = 0.5$  et  $x = 0.75$ , les paramètres de maille évoluent de la façon suivante :  $8,498 \rightarrow 8,473 \rightarrow 8,468 \text{ \AA}$  pour  $a$  et  $6,405 \rightarrow 6,383 \rightarrow 6,362 \text{ \AA}$  pour  $c$ . La contraction des paramètres de maille est en accord avec la substitution du gadolinium par le terbium.

Après recuit, la phase parasite  $(Gd, Tb)_5Si_3$  a quasiment disparu pour  $x = 0.05$  et  $0.1$ , alors qu'elle est encore présente en faible quantité pour  $x = 0.2, 0.3, 0.5$  et  $0.75$ . Une analyse par microsonde électronique a été réalisée pour les échantillons  $x = 0.1, x = 0.3$  et  $x = 0.5$ . Pour  $x = 0.1$ , l'échantillon est quasiment monophasé alors que pour  $x = 0.3$  et  $0.5$  on observe la présence de trois phases :  $(Gd_{1-x}Tb_x)_6Co_{1.67}Si_3$  (phase majoritaire),  $(Gd, Tb)_5Si_3$  (en gris clair) et une troisième phase non identifiée de composition " $(Gd, Tb)_{46}Co_{29}Si_{25}$ " (en noir)(fig. 4.6).

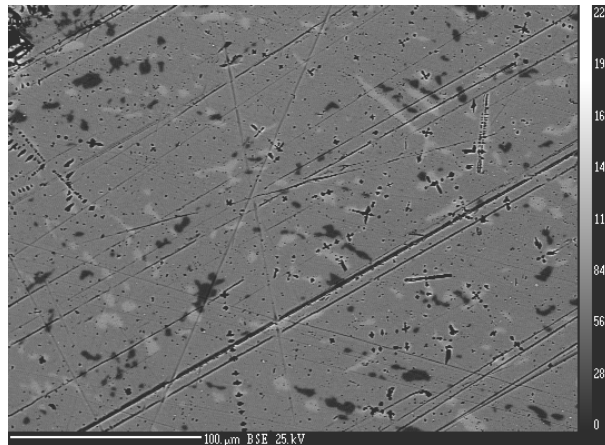


FIGURE 4.6 – Cliché de microsonde de l'échantillon  $Gd_3Tb_3Co_{1.67}Si_3$  ( $x = 0.5$ ) après recuit. On observe la présence de trois phases :  $Gd_3Tb_3Co_{1.67}Si_3$  (phase principale),  $(Gd, Tb)_5Si_3$  (en gris clair) et " $Gd_{22}Tb_{24}Co_{29}Si_{25}$ " (en noir).

L'analyse par microsonde a permis de doser la quantité de Gd et de Tb pour chaque siliciure. On trouve ainsi les valeurs  $x = 0.098, x = 0.29$  et  $x = 0.49$  pour les préparations initiales  $x = 0.1, x = 0.3$  et  $x = 0.5$ . Ces résultats confirment que l'on a bien synthétisé les compositions souhaitées de la solution solide. Ceci est corroboré par l'évolution quasi linéaire des paramètres de maille en fonction de  $x$  (fig. 4.7). Ces paramètres sont issus de l'indexation des diffractogrammes de rayons X enregistrés après recuit des échantillons.

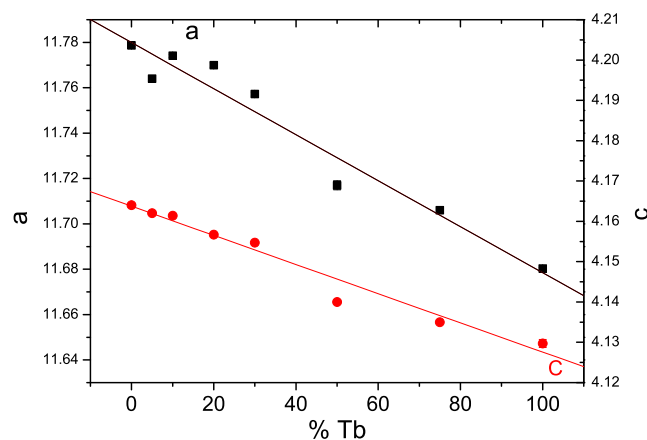


FIGURE 4.7 – Evolution des paramètres cristallins (Å) de la solution solide  $(Gd_{1-x}Tb_x)_6Co_{1.67}Si_3$ .

Après avoir décrit la synthèse de tous ces siliciures, nous allons nous intéresser à leurs propriétés structurales.

## 4.2 Structure cristallographique des siliciures ternaires $R_6Ni_{1.67}Si_3$ et $R_6Co_{1.67}Si_3$

Les siliciures ternaires  $R_6Ni_{1.67}Si_3$  et  $R_6Co_{1.67}Si_3$  cristallisent dans une structure hexagonale avec le groupe d'espace  $P6_3/m$ . Les paramètres cristallins qui dépendent de la nature de la terre rare et de l'élément de transition, sont compris entre 11,74 et 12,24 Å pour le paramètre  $a$  et entre 4,16 et 4,38 Å pour le paramètre  $c$ . Ces composés cristallisent avec la structure type  $Ce_6Ni_{1.67}Si_3$ .

### 4.2.1 La structure type $Ce_6Ni_{1.67}Si_3$

Après avoir montré que  $Ce_6Ni_2Si_3$  n'existe pas, Gaudin *et al.* ont synthétisé et caractérisé le siliciure  $Ce_6Ni_{1.67}Si_3$  dont la structure servira de référence par la suite [126].

Dans  $Ce_6Ni_{1.67}Si_3$ , les atomes Ce1 et Ce2 occupent des positions de Wyckoff  $6h$ , les atomes Si et Ni2 sont ordonnés sur des sites  $6h$  et  $2d$  respectivement. Enfin, on note la présence d'atomes Ni3 et Ni1 en positions  $2a$  et  $4e$  avec une occupation partielle. L'ensemble des paramètres structuraux est rassemblé dans le tableau 4.2. Ce modèle structural est très semblable à ceux proposés par Prots' *et al.* pour  $La_6Ni_{1.54}Si_3$  et  $Nd_6Ni_{1.66}Si_3$  [122][123]. En particulier, l'affinement confirme la mise en ordre de Si et Ni2 sur les sites  $6h$  et  $2d$  (non déterminé par Bodak) et conduit à une

Atome	Site	x	y	z	$B_{eq}$ ( $\text{\AA}^2$ )	Occ.
<b><math>Ce_6Ni_{1.68(8)}Si_3</math></b>						
Ce1	6h	0,23963(4)	0,22978(4)	1/4	1,527(12)	1
Ce2	6h	0,51905(3)	0,13869(3)	1/4	0,936(9)	1
Ni1	4e	0	0	0,104(15)	3,3(9)	0,13(2)
Ni2	2d	1/3	2/3	1/4	1,08(2)	1
Ni3	2a	0	0	1/4	4,7(5)	0,42(4)
Si	6h	0,1610(2)	0,4437(2)	1/4	1,08(5)	1
$a = 12,0506(10) \text{\AA}$						
$c = 4,3030(2) \text{\AA}$						

TABLE 4.2 – *Positions atomiques et paramètres de déplacement atomique à température ambiante pour  $Ce_6Ni_{1.67}Si_3$  (diffraction des rayons X sur monocristal [126]).*

stoechiométrie du nickel inférieure à 2.

Cette structure consiste en deux différents types de chaînes de prismes trigonaux à faces communes formés d'atomes de Ce, ces prismes étant remplis par des atomes Si ou Ni. Les chaînes  $NiCe_6$  remplies par les atomes Ni2 sont entourées par trois chaînes  $SiCe_6$  remplies par les atomes Si, ces deux types de chaînes partageant des faces communes (fig. 4.8). Ces quatre chaînes de prismes trigonaux forment des triangles dans le plan (a, b). Entre six de ces triangles, se situe une chaîne d'antiprismes à faces triangulaires constituée d'atomes de Ce. Ces chaînes sont partiellement remplies par des atomes Ni1 et Ni3.

Les distances atomiques dans cette structure sont toutes compatibles avec les rayons métalliques des trois éléments, excepté la distance Ni2-Si qui est un peu courte, et surtout la distance Ni3-Ce1 entre les atomes Ni3 et Ce1 qui sont situés dans les faces communes des antiprismes de Ce : en effet, cette distance est égale à 2,830  $\text{\AA}$  c'est-à-dire nettement moins que la somme des rayons métalliques ( $r_{Ni} = 1,246 \text{\AA}$  et  $r_{Ce} = 1,825 \text{\AA}$  [134]).

#### 4.2.2 Désordre dans la colonne de Ni

L'originalité de cette structure provient de la forte délocalisation des atomes de Ni dans la chaîne (0 0 z). Cette particularité est visible sur les cartes de Fourier de densité électronique qui sont calculées en effectuant la transformée de Fourier des facteurs de structure. La carte de Fourier de  $Ce_6Ni_{1.67}Si_3$  dans le plan  $x = 0$  (fig. 4.9) montre une forte délocalisation électronique le long de la direction (0 0 z) avec un maxima en position (0 0 1/4). C'est pourquoi l'atome Ni3 a été placé sur ce site. Cependant, la délocalisation de la densité électronique étant trop importante, l'introduction d'une deuxième position pour l'atome Ni1 était nécessaire pour décrire cette structure. Dans cet affinement, des paramètres de déplacement atomique anisotropes sont

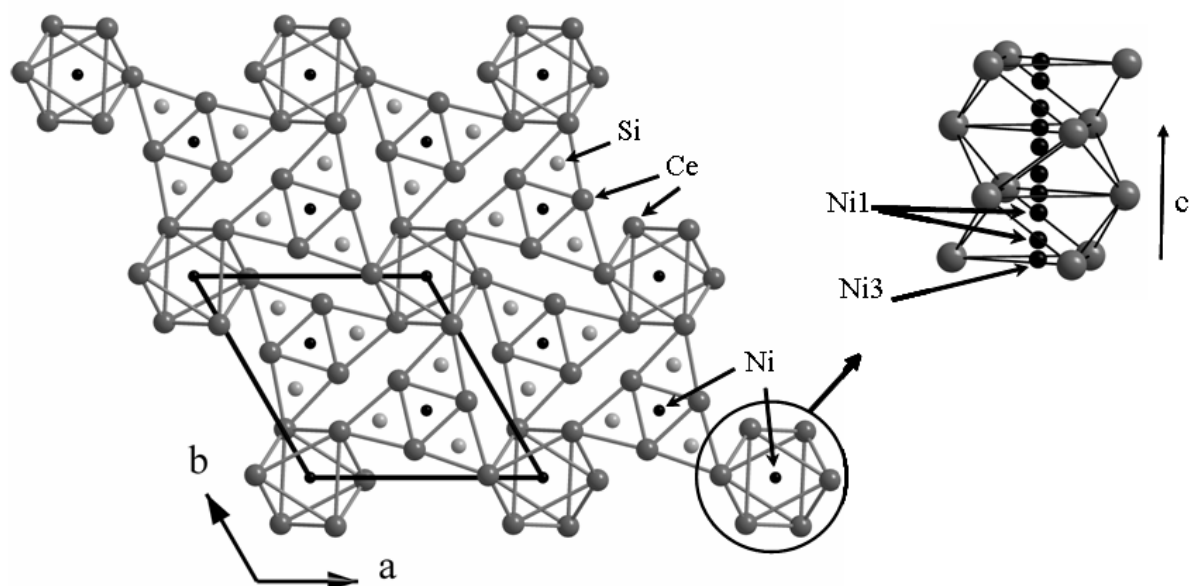


FIGURE 4.8 – Structure cristallographique de  $Ce_6Ni_{1.67}Si_3$  en projection dans le plan  $(a, b)$  et vue de la colonne de Ni le long de l'axe  $c$  (en haut à droite). Les liaisons Ce-Ce sont représentées ainsi que le contour de la maille hexagonale.

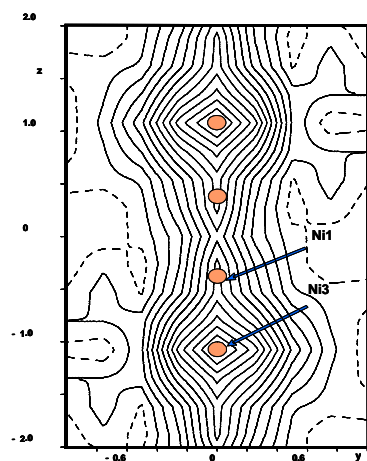


FIGURE 4.9 – Section  $yz$  à  $x=0$  de la carte de Fourier de  $Ce_6Ni_{1.67}Si_3$ . Les contours en traits pleins et en pointillés correspondent à des densités positives et négatives respectivement dans un intervalle de  $2 e \text{ \AA}^{-3}$ . Les positions atomiques Ni1 et Ni3 sont représentées par des ronds pleins.

utilisés. Les facteurs de déplacement atomique équivalents ( $B_{eq}$ ) sont alors calculés à partir des valeurs affinées  $U_{aniso}^{ij}$  (tableau 4.2). On observe que, malgré l'introduction de deux positions d'atomes de nickel dans la colonne (0 0 z), les valeurs  $B_{eq}$  restent très élevées par rapport aux valeurs relatives aux autres atomes de la structure.

Cette forte délocalisation de la densité électronique reflète un désordre de positionnement des atomes de Ni le long de la colonne (0 0 z) qui peut être soit d'origine thermique soit d'origine statistique. L'étude de la structure de  $Gd_6Ni_{1.67}Si_3$  à 300 K et 120 K n'ayant pas révélé de différence, du point de vue de la délocalisation électronique, il s'agit d'un désordre statistique. Notons, qu'aucune raie de surstructure, qui permettrait d'envisager un ordre caché, n'est observée, aussi bien par diffraction X que électronique [135].

#### 4.2.3 Structures des siliciures $Gd_6Ni_{1.67}Si_3$ et $R_6Co_{1.67}Si_3$

Les affinements des structures de  $Gd_6Ni_{1.67}Si_3$  et des composés à base de cobalt  $Ce_6Co_{1.67}Si_3$ ,  $Nd_6Co_{1.67}Si_3$ ,  $Gd_6Co_{1.67}Si_3$  et  $Tb_6Co_{1.67}Si_3$ , ont été entrepris sur la base du modèle structural décrit ci-dessus. En particulier, pour tous ces siliciures on constate une très forte délocalisation des atomes de Co (ou de Ni) dans la chaîne d'antiprismes d'atomes de terre rare R1. On observe une délocalisation totale de la densité électronique pour tous ces siliciures, excepté pour  $Ce_6Co_{1.67}Si_3$  où l'on distingue clairement des maxima de densité électronique [126]. Les principales différences entre ces affinements proviennent donc de la façon dont est modélisée cette forte délocalisation. Dans tous ces composés, deux positions d'atomes de Co (ou de Ni) sont introduites pour rendre compte du désordre atomique dans la colonne (0 0 z), excepté pour  $Nd_6Co_{1.67}Si_3$  où une seule position en (0 0 0,116(2)) suffit [136]. Notons également que pour  $Ce_6Co_{1.67}Si_3$ , une quatrième position pour l'atome Co4 a été introduite pour prendre en compte la forte délocalisation de l'atome Co3 dans le plan ( $a, b$ ) en  $z = 1/4$ . L'ensemble des paramètres de maille et des résultats de ces affinements sont regroupés dans les tableaux 4.3 et 4.4 respectivement.

phase	$Ce_6Ni_{1.67}Si_3$	$Nd_6Ni_{1.67}Si_3$	$Gd_6Ni_{1.67}Si_3$	$Tb_6Ni_{1.67}Si_3$
$a$ (Å)	12,0506(10)	11,934(2)	11,7433(1)	
$c$ (Å)	4,3030(2)	4,268(1)	4,1857(1)	
phase	$Ce_6Co_{1.67}Si_3$	$Nd_6Co_{1.67}Si_3$	$Gd_6Co_{1.67}Si_3$	$Tb_6Co_{1.67}Si_3$
$a$ (Å)	12,039(2)	11,950(4)	11,7787(5)	11,6824(6)
$c$ (Å)	4,2624(6)	4,232(2)	4,1640(2)	4,1300(2)

TABLE 4.3 – Tableau récapitulatif des paramètres de maille des phases  $R_6T_{1.67}Si_3$ .



Atome	Site	x	y	z	$B_{eq}$ ou $B_{iso}^*$ ( $\text{\AA}^2$ )	Occ.
<b><math>Ce_6Co_{1.63(10)}Si_3</math></b>						
Ce1	6h	0,23737(9)	0,22917(10)	1/4	2,01(3)	1
Ce2	6h	0,51972(7)	0,14029(7)	1/4	1,02(2)	1
Co1	4e	0	0	0,07(2)	2,8(1)	0,07(2)
Co2	2c	1/3	2/3	1/4	1,44(6)	1
Co3	2a	0	0	1/4	2,1(1)	0,21(4)
Co4	6h	0,061(2)	0,061(2)	1/4	1,01(2)	0,092(6)
Si	6h	0,1599(4)	0,4427(3)	1/4	1,18(10)	1
<b><math>Nd_6Co_{1.67}Si_3</math></b>						
Nd1	6h	0,23811(4)	0,22862(4)	1/4	0,93(1)	1
Nd2	6h	0,52155(4)	0,14032(4)	1/4	0,74(1)	1
Co1	4e	0	0	0,116(2)	5,0(6)	0,33
Co2	2c	1/3	2/3	1/4	0,97(3)	1
Si	6h	0,1610(2)	0,4412(2)	1/4	0,81(6)	1
<b><math>Gd_6Co_{1.66}Si_3</math></b>						
Gd1	6h	0,2372(2)	0,2293(12)	1/4	0,34(12)*	1
Gd2	6h	0,5184(7)	0,1399(2)	1/4	0,38(11)*	1
Co1	4e	0	0	0,088(15)	0,5(fixé)	0,30(5)
Co2	2c	1/3	2/3	1/4	0,5(fixé)	1
Co3	2a	0	0	1/4	0,5(fixé)	0,06(9)
Si	6h	0,161(3)	0,438(1)	1/4	0,5(5)*	1
<b><math>Gd_6Ni_{1.67}Si_3</math></b>						
Gd1	6h	0,24123(3)	0,22910(3)	1/4	0,88(1)	1
Gd2	6h	0,51832(3)	0,13923(3)	1/4	0,65(1)	1
Ni1	4e	0	0	0,062(2)	0,87(16)*	0,158(7)
Ni2	2d	1/3	2/3	1/4	0,78(3)	1
Ni3	2a	0	0	0,315(2)	1,03(16)*	0,176(7)
Si	6h	0,1575(2)	0,4405(2)	1/4	0,76(5)	1
<b><math>Tb_6Co_{1.67}Si_3</math></b>						
Tb1	6h	0,23796(8)	0,22810(8)	1/4	1,41(2)	1
Tb2	6h	0,52047(7)	0,14073(7)	1/4	1,23(2)	1
Co1	2b	0	0	0	0,9(3)*	0,26(2)
Co2	2c	1/3	2/3	1/4	1,44(8)	1
Co3	4e	0	0	0,167(3)	0,7(2)*	0,20(1)
Si	6h	0,1575(4)	0,4391(4)	1/4	1,27(2)	1

TABLE 4.4 – Positions atomiques et paramètres de déplacement atomique à température ambiante pour  $Ce_6Co_{1.67}Si_3$ ,  $Nd_6Co_{1.67}Si_3$ ,  $Gd_6Co_{1.67}Si_3$ ,  $Gd_6Ni_{1.67}Si_3$  et  $Tb_6Co_{1.67}Si_3$  (diffraction des rayons X sur monocristal sauf pour  $Gd_6Co_{1.67}Si_3$  (poudre)).

Des mesures de diffraction neutronique sur poudre sur le diffractomètre haute résolution 3T2, ont été réalisées sur les échantillons  $Nd_6Co_{1.67}Si_3$  et  $Tb_6Co_{1.67}Si_3$ . L'objectif était d'obtenir des résultats complémentaires à ceux obtenus par diffraction des rayons X sur monocristaux. Malheureusement, la présence de phases parasites notamment des phases non référencées  $Nd_5CoSi_2$  et  $Tb_5CoSi_2$  (paragraphe 4.1.2 et 4.1.4), n'a pas permis d'obtenir des informations supplémentaires par rapport à la DRX. C'est pourquoi, pour l'étude des structures magnétiques de ces deux phases, nous utiliserons les paramètres structuraux issus de la diffraction des rayons X sur monocristaux.

### 4.3 Structure cristallographique de $Ce_5Ni_{1.85}Si_3$

Dans la série de composés de formulation générale  $R_{(n+1)(n+2)}Ni_{n(n-1)+2}Si_{n(n+1)}$ , il a été montré que le membre  $n = 3$  (" $Ce_5Ni_2Si_3$ ") correspondait en fait à la composition  $Ce_5Ni_{1.85}Si_3$ . Comme pour  $Ce_6Ni_{1.67}Si_3$ , la stoechiométrie en nickel est donc inférieure à 2. En outre, ces deux siliciures présentent de fortes analogies structurales.  $Ce_5Ni_{1.85}Si_3$  cristallise avec le groupe d'espace  $P6_3/m$  comme les composés homologues  $La_5Ni_{1.75}Si_3$  et  $Pr_5Ni_{1.9}Si_3$  [122][127]. La structure de  $Ce_5Ni_{1.85}Si_3$  a été déterminée par Gaudin *et al.* par diffraction des rayons X sur monocristal [126] : les paramètres structuraux sont rappelés dans le tableau 4.5 et la structure est dessinée à la figure 4.10.

Atome	Site	x	y	z	$B_{eq}$ ( $\text{\AA}^2$ )	Occ.
<b><math>Ce_5Ni_{1.85(1)}Si_3</math></b>						
Ce1	6h	0,01060(2)	0,18140(3)	1/4	1,413(9)	1
Ce2	6h	0,39891(2)	0,26245(2)	1/4	0,808(8)	1
Ce3	6h	0,45462(2)	0,06706(2)	1/4	0,794(8)	1
Ce4	2d	2/3	1/3	1/4	0,775(8)	1
Ni1	6h	0,28238(5)	0,49837(5)	1/4	0,87(2)	1
Ni2	2b	0	0	0	5,0(2)	0,193(8)
Ni3	2a	0	0	1/4	5,0	0,509(10)
Si1	6h	0,16578(11)	0,55041(11)	1/4	0,84(4)	1
Si2	6h	0,23288(12)	0,32685(11)	1/4	0,92(4)	1
$a = 16,001(2) \text{ \AA}$						
$c = 4,2701(2) \text{ \AA}$						

TABLE 4.5 – Positions atomiques et paramètres de déplacement atomique à température ambiante pour  $Ce_5Ni_{1.85}Si_3$  (diffraction des rayons X sur monocristal).

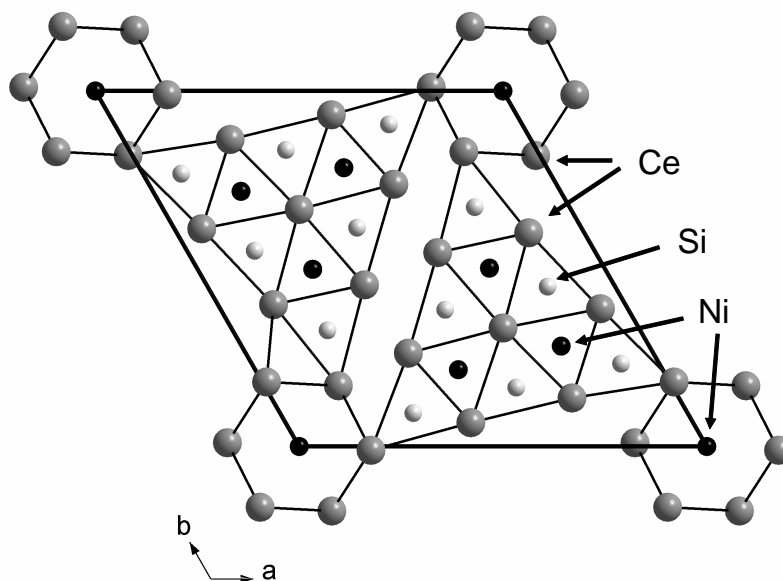


FIGURE 4.10 – Structure cristallographique de  $Ce_5Ni_{1.85}Si_3$  en projection dans le plan  $(a, b)$ . La maille hexagonale est représentée.

Cette structure est constituée de neuf chaînes de prismes trigonaux d'atomes de cérium  $[Ce_6]$  partageant des faces communes. Ces chaînes, remplies par les atomes Ni1 ou Si2, sont connectées ensemble par des faces communes. Les neuf chaînes forment un triangle qui est donc plus grand que ceux présents dans  $Ce_6Ni_{1.67}Si_3$ , ces derniers étant constitués de quatre chaînes de prismes trigonaux seulement. Entre six triangles se trouve une chaîne d'antiprismes à faces communes constitués d'atomes de cérium, comme dans la structure de  $Ce_6Ni_{1.67}Si_3$ . Les atomes Ni2 sont localisés au centre des antiprismes et les atomes Ni3 sont positionnés au centre des faces communes des antiprismes.

Notons enfin que, comme dans les structures de type  $R_6T_{1.67}Si_3$ , on observe une forte délocalisation de la densité électronique le long de la colonne  $(0\ 0\ z)$ . La contrainte stérique liée à la faible valeur du paramètre  $c$  permet également d'expliquer la non stœchiométrie du siliciure : un modèle structural simple a permis d'établir la composition idéale  $Ce_5Ni_{1.83}Si_3$  [126] en accord avec l'affinement sur monocristal ( $Ce_5Ni_{1.85(1)}Si_3$ ) et l'analyse chimique ( $Ce_5Ni_{1.79(3)}Si_{3.05(4)}$ ).

## 4.4 Mise en évidence de la phase unique $\text{Gd}_6\text{Co}_{4.85}$

### 4.4.1 Synthèse et analyse chimique

Les siliciures ternaires  $\text{R}_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$  présentés ci-dessus sont étroitement reliés aux composés binaires  $\text{R}_4\text{Co}_3$ . La formule chimique de ces derniers peut se réécrire  $\text{R}_6\text{Co}_{1.5}\text{Co}_3$ , d'où la filiation structurale avec les siliciures ternaires  $\text{R}_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$ .

La série de composés  $\text{R}_4\text{Co}_3$  (ou  $\text{R}_6\text{Co}_{1.5}\text{Co}_3$ ) a été étudiée par Lemaire *et al.* qui affirment qu'une solution solide  $\text{Ho}_4\text{Co}_{3+x}$  peut exister jusqu'à la composition limite  $\text{Ho}_4\text{Co}_{3.11}$  (équivalent à  $\text{Ho}_6\text{Co}_{1.67}\text{Co}_3$ )[125]. Cependant, dans la littérature, les auteurs qui s'intéressent à cette famille ne prennent jamais en considération le problème de la stœchiométrie et seuls les échantillons avec la composition nominale  $\text{R}_4\text{Co}_3$  sont étudiés. Seul Morozkin *et al.* indiquent l'existence des phases  $\text{Gd}_6\text{Co}_{4.5}$  et  $\text{Gd}_6\text{Co}_5$  [137]. Nous nous sommes intéressés à la détermination de la stœchiométrie du composé à base de gadolinium " $\text{Gd}_6\text{Co}_{4.5}$ " qui a par ailleurs fait l'objet de plusieurs études sur ses propriétés magnétiques [138][139][140][141][142].

Nous avons synthétisé les échantillons  $\text{Gd}_6\text{Co}_{4.50}$  (=  $\text{Gd}_4\text{Co}_3$ ),  $\text{Gd}_6\text{Co}_{4.67}$  (=  $\text{Gd}_4\text{Co}_{3.11}$ ),  $\text{Gd}_6\text{Co}_{4.74}$  (=  $\text{Gd}_4\text{Co}_{3.16}$ ) et  $\text{Gd}_6\text{Co}_{4.80}$  (=  $\text{Gd}_4\text{Co}_{3.20}$ ) au four à arc. Pour ceux-ci, un recuit de 1 mois à 873 K a été effectué. Pour identifier les phases présentes dans les échantillons, des diffractogrammes de rayons X ont été réalisés. De plus, leur composition et leur homogénéité ont été analysées à l'aide de la microsonde électronique. Les diffractogrammes s'indexent correctement avec le groupe d'espace  $P6_3/m$  et aucune phase parasite n'apparaît à première vue. En revanche, l'analyse par microsonde de l'échantillon  $\text{Gd}_6\text{Co}_{4.50}$  (fig. 4.11) révèle clairement l'existence de trois phases :  $\text{Gd}_{12}\text{Co}_7$  (en gris clair),  $\text{GdCo}_2$  (en noir) et  $\text{Gd}_6\text{Co}_{4.86(2)}$  (en gris foncé). La phase  $\text{Gd}_{12}\text{Co}_7$  sert de référence interne pour doser la composition chimique de la phase qui nous intéresse. Cela permet de s'affranchir des effets de surface et de matrice.

Lorsque le taux de cobalt augmente avec l'échantillon  $\text{Gd}_6\text{Co}_{4.67}$ , la quantité relative de  $\text{Gd}_{12}\text{Co}_7$  diminue et l'impureté  $\text{GdCo}_2$  est toujours présente (fig. 4.11). La phase largement majoritaire  $\text{Gd}_6\text{Co}_{4.84(2)}$  semble être identique à celle identifiée dans l'échantillon  $\text{Gd}_6\text{Co}_{4.50}$ . Dans le diagramme de phase binaire, cette nouvelle composition est proche de celle de  $\text{Gd}_4\text{Co}_3$  bien que significativement différente, et se situe entre celles de  $\text{Gd}_{12}\text{Co}_7$  et  $\text{GdCo}_2$ . La coexistence des deux impuretés dans ces échantillons, même après un long recuit, prouve leur grande stabilité thermodynamique.

Afin de faire disparaître l'impureté la moins riche en cobalt  $\text{Gd}_{12}\text{Co}_7$ , les échantillons de composition  $\text{Gd}_6\text{Co}_{4.74}$  et  $\text{Gd}_6\text{Co}_{4.80}$  ont été synthétisés. Le premier contient toujours les trois mêmes phases que précédemment. En revanche, l'analyse par microsonde de  $\text{Gd}_6\text{Co}_{4.80}$  montre la coexistence de deux phases seulement :  $\text{GdCo}_2$  et  $\text{Gd}_6\text{Co}_{4.86(2)}$  (fig. 4.11). Pour cet échantillon,

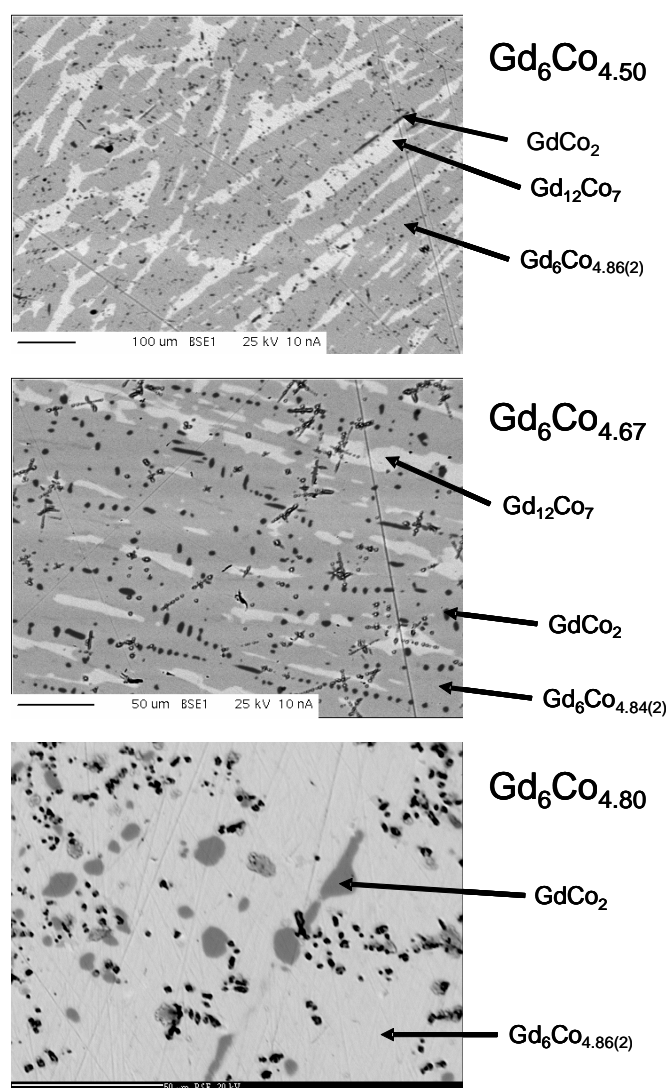


FIGURE 4.11 – Microstructures des échantillons recuits  $Gd_6Co_{4.50}$ ,  $Gd_6Co_{4.67}$  et  $Gd_6Co_{4.80}$  obtenues par analyse microsonde. La phase principale  $Gd_6Co_{4.85}$  est indiquée ainsi que les impuretés  $Gd_{12}Co_7$  et  $GdCo_2$ .

l'analyse du diffractogramme de rayons X sur poudre, a permis d'estimer la quantité de  $GdCo_2$  à environ 5 % massique. Ce diffractogramme est représenté à la figure 4.12 avec l'indexation de la phase hexagonale  $Gd_6Co_{4.85}$  avec le groupe d'espace  $P6_3/m$  et celle de la phase cubique  $GdCo_2$  avec le groupe d'espace  $Fd-3m$  [143]. Les paramètres de maille de la phase principale sont  $a = 11,604(2)$  Å et  $c = 4,0580(7)$  Å.

Nous n'avons donc pas pu obtenir la phase  $Gd_6Co_{4.85}$  pure, mais l'analyse chimique des quatre échantillons en utilisant comme étalons internes les phases  $Gd_{12}Co_7$  ou  $GdCo_2$ , a systématiquement révélé une composition de la phase principale entre  $Gd_6Co_{4.84}$  et  $Gd_6Co_{4.87}$ . Cette étude

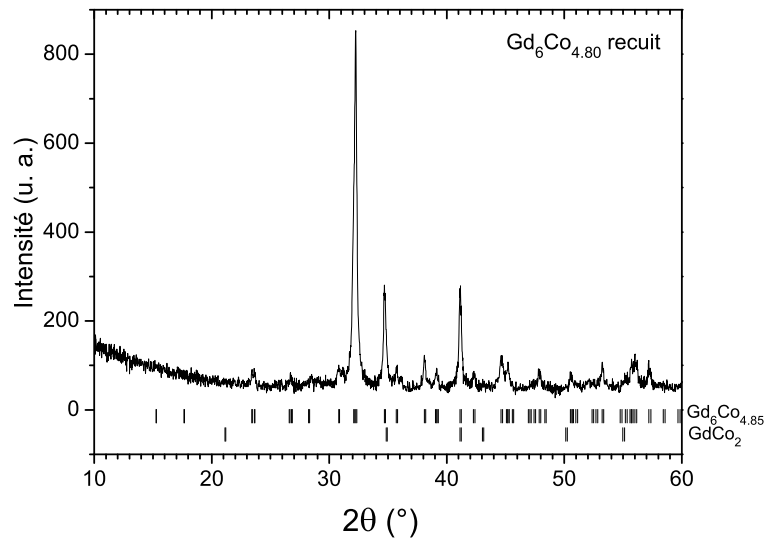


FIGURE 4.12 – *Diffractogramme de rayons X ( $\text{Cu } K_{\alpha 1}$  et  $K_{\alpha 2}$ ) de l'échantillon  $\text{Gd}_6\text{Co}_{4.80}$  après recuit. Les pics de la phase principale  $\text{Gd}_6\text{Co}_{4.85}$  et ceux de la phase parasite  $\text{GdCo}_2$  sont indiqués.*

autour de la composition  $\text{Gd}_4\text{Co}_3$  ( $\text{Gd}_6\text{Co}_{4.50}$ ) permet donc de conclure qu'il n'existe qu'une seule phase entre  $\text{Gd}_{12}\text{Co}_7$  et  $\text{GdCo}_2$  dont la composition est  $\text{Gd}_6\text{Co}_{4.85(2)}$ . **Le composé binaire  $\text{Gd}_4\text{Co}_3$  ( $\text{Gd}_6\text{Co}_{4.50}$ ) n'existe pas et, contrairement à ce que reporte Morozkin *et al.* [137], aucune solution solide autour de cette composition n'est observée.** De plus, par analogie avec  $\text{Gd}_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$ , on s'attendait à obtenir une phase unique de composition  $\text{Gd}_6\text{Co}_{4.67}$ . Or, nous avons clairement montré que la stœchiométrie en cobalt était significativement supérieure à 4,67. L'origine de cet écart entre ces deux structures très voisines n'est pas encore établie. Pour expliquer l'erreur faite sur la composition réelle de  $\text{Gd}_6\text{Co}_{4.5+x}$ , il faut souligner qu'il est difficile d'observer  $\text{Gd}_{12}\text{Co}_7$  et  $\text{GdCo}_2$  sur les diagrammes de diffraction des rayons X. En effet,  $\text{Gd}_{12}\text{Co}_7$  n'est jamais bien cristallisé [144] et les principaux pics de Bragg de  $\text{GdCo}_2$  [143] se superposent avec ceux de  $\text{Gd}_6\text{Co}_{4.85}$  (fig. 4.12).

#### 4.4.2 Structure cristalline

La structure cristalline hexagonale de  $\text{Gd}_6\text{Co}_{4.85}$  a été déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal [145]. Elle est tout à fait similaire à celle décrite dans la section 4.2 pour les siliciures ternaires  $\text{R}_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$ , le cobalt remplaçant ici le silicium. En particulier, des chaînes d'antiprismes à faces communes formés d'atomes de Gd sont partiellement remplies par des atomes de Co. On observe un désordre important dans cette chaîne d'antiprismes, tout comme

Atome	Site	x	y	z	$B_{eq}$ ( $\text{\AA}^2$ )	Occ.
<b>Gd<sub>6</sub>Co<sub>4.83(2)</sub></b>						
Gd1	6h	0.24757(5)	0.22427(5)	1/4	1,15(2)	1
Gd2	6h	0.51549(5)	0.13518(5)	1/4	0,91(2)	1
Co1	6h	0.16181(15)	0.44325(14)	1/4	1,23(5)	1
Co2	2c	1/3	2/3	1/4	1,14(6)	1
Co3	4e	0	0	0.118(2)	4,4(6)	0.414(7)
$a = 11,593(2)$ $\text{\AA}$						
$c = 4,0495(14)$ $\text{\AA}$						

TABLE 4.6 – *Positions atomiques et paramètres de déplacement atomique à température ambiante pour Gd<sub>6</sub>Co<sub>4.83(2)</sub> (diffraction des rayons X sur monocristal [145]).*

dans les composés  $R_6Co_{1.67}Si_3$ . Les paramètres structuraux sont reportés dans le tableau 4.6. L'affinement du taux d'occupation de la position Co3 à la valeur 0,414(7) conduit à la composition  $Gd_6Co_{4.83(2)}$ . Ce résultat est en accord avec l'analyse par microsonde réalisée sur nos quatre échantillons.

Un modèle possible pour expliquer la stoechiométrie de cette phase est de considérer un empilement parfait des atomes de cobalt dans la chaîne d'antiprismes de Gd, sans prendre en compte les positions cristallographiques. Ceci est possible si aucune position n'est privilégiée, ce qui semble être le cas étant donnée la forte délocalisation de la densité électronique dans cette chaîne. A partir de considération stérique, le maximum d'atomes de cobalt que l'on peut empiler est égal à  $c/2r_{Co} = 4,058/2,504 = 1,62$  atomes de Co/maille. Ce calcul simple conduit à la formule unitaire idéale  $Gd_6Co_{4.81}$ , ce qui est très proche de la composition déduite de l'affinement en DRX et de l'analyse par microsonde. Pour expliquer la forte délocalisation de la densité électronique, on peut considérer que les rangées d'atomes de Co empilés sont décalées les unes par rapport aux autres. La moyenne sur tout le volume du cristal aboutit à une configuration complètement désordonnée.

## 4.5 Conclusion

Nous avons introduit la famille de siliciures ternaires  $R_6T_{1.67}Si_3$  que nous avons choisi d'étudier. Pour la famille à base de Ni, la composition limite, en fonction de la terre rare, que nous avons obtenu après recuit est  $Gd_6Ni_{1.67}Si_3$ ,  $Tb_6Ni_{1.67}Si_3$  n'ayant pu être synthétisé. Dans la série à base de Co, les phases  $Ce_6Co_{1.67}Si_3$ ,  $Nd_6Co_{1.67}Si_3$ ,  $Gd_6Co_{1.67}Si_3$  et  $Tb_6Co_{1.67}Si_3$  ont pu être préparées. Cependant, la synthèse de cette dernière nécessite un recuit de un mois et, malgré cela,

---

l'échantillon n'est pas complètement monophasé. Nous avons également synthétisé la solution solide  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x)_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$  correspondant à  $x = 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5$  et  $0.75$ . Comme attendu, plus la quantité de terbium est importante, plus un recuit de l'échantillon est indispensable pour stabiliser la phase.

La structure hexagonale des siliciures  $\text{R}_6\text{T}_{1.67}\text{Si}_3$  présente l'originalité d'avoir des atomes de Co (ou de Si) fortement désordonnés dans la chaîne d'antiprismes [ $R_6$ ]. Cette délocalisation moyenne dans le cristal s'explique par une forte contrainte stérique liée à la faible valeur du paramètre  $c$ . Cette contrainte permet de comprendre pourquoi la stœchiométrie en Co (ou Ni) est inférieure à 2, contrairement à ce qui avait été proposé à l'origine par Bodak *et al.* [120].

Ces conclusions sont aussi valables pour le composé binaire  $\text{Gd}_6\text{Co}_{4.85}$  qui cristallise dans la même structure que les siliciures ternaires  $\text{R}_6\text{T}_{1.67}\text{Si}_3$ . Nos travaux ont mis en évidence l'existence d'une phase unique  $\text{Gd}_6\text{Co}_{4.85}$ . La solution solide  $\text{Gd}_6\text{Co}_{4.5+x}$  n'existe donc pas, contrairement à ce qui est rapporté dans la littérature.

La connaissance de ces structures cristallines sera utilisée pour la suite de l'étude consacrée aux propriétés magnétiques de ces composés, notamment pour la détermination de leurs structures magnétiques. En outre, cela permettra d'établir des relations structure-propriétés pour interpréter les résultats.





Propriétés magnétiques et  
magnétocaloriques des siliciures  
 $\text{Gd}_6\text{T}_{1.67}\text{Si}_3$  et de composés dérivés

---

Dans le chapitre précédent nous avons détaillé les conditions de synthèse et décrit les structures cristallographiques des siliciures ternaires  $\text{R}_6\text{T}_{1.67}\text{Si}_3$  ( $\text{R} =$  terre rare,  $\text{T} = \text{Co}, \text{Ni}$ ) et de quelques composés de structure voisine. L'objectif de la suite de ce travail est de déterminer les propriétés magnétiques et magnétocaloriques de ces composés. En effet, la phase  $\text{Gd}_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$  a été découverte dans un échantillon "GdCoSi" en tant qu'impureté et les mesures d'aimantation sur cet échantillon ont révélé la présence d'une transition de type ferromagnétique à 294 K. Si cette transition est effectivement intrinsèque à la nouvelle phase  $\text{Gd}_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$ , ce composé est alors a priori un bon candidat pour la réfrigération magnétique. A partir de ce constat, il était intéressant d'analyser les propriétés magnétiques de  $\text{Gd}_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$  mais également celles des autres composés de cette famille afin d'établir l'influence de la terre rare sur leurs comportements magnétiques.

Ce chapitre sera consacré aux propriétés magnétiques des composés à base de gadolinium. Ces derniers sont traités à part car, contrairement aux siliciures à base d'autres terres rares, leur structure magnétique est difficilement accessible par diffraction neutronique : en effet, Gd a une section efficace d'absorption des neutrons très élevée, ce qui rend cette technique inutilisable dans les conditions habituelles, notamment de longueur d'onde (la détermination de structures magnétiques simples est cependant envisageable à 0,5 Å). Cette particularité restreint quelque peu l'étude des propriétés magnétiques des composés contenant Gd.

Nous examinerons les propriétés magnétiques et magnétocaloriques des siliciures  $\text{Gd}_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$  et  $\text{Gd}_6\text{Ni}_{1.67}\text{Si}_3$ , puis celles du composé binaire  $\text{Gd}_6\text{Co}_{4.85}$ . Enfin, nous nous intéresserons au comportement magnétique de la solution solide  $(\text{Gd}, \text{Tb})_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$ .

## 5.1 Mesures magnétiques, électriques et thermiques sur $\text{Gd}_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$ et $\text{Gd}_6\text{Ni}_{1.67}\text{Si}_3$

### 5.1.1 Mesures d'aimantation et de résistivité électrique

Les mesures d'aimantation  $M(T)$  en fonction de la température relatives à  $\text{Gd}_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$  et  $\text{Gd}_6\text{Ni}_{1.67}\text{Si}_3$  sont reportées à la figure 5.1. Pour les deux siliciures, on observe une brusque variation de l'aimantation indiquant l'apparition d'un ordre ferromagnétique. Les températures de Curie, correspondant au maximum de la dérivée, sont égales à 294 K pour  $\text{Gd}_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$  et 310 K pour  $\text{Gd}_6\text{Ni}_{1.67}\text{Si}_3$ . Ces températures d'ordre autour de l'ambiante suggèrent que ces composés sont potentiellement intéressants pour la réfrigération magnétique [139].

Au dessus de 320 K, la susceptibilité magnétique inverse  $\chi_m^{-1}(T)$  de  $\text{Gd}_6\text{Ni}_{1.67}\text{Si}_3$ , mesurée

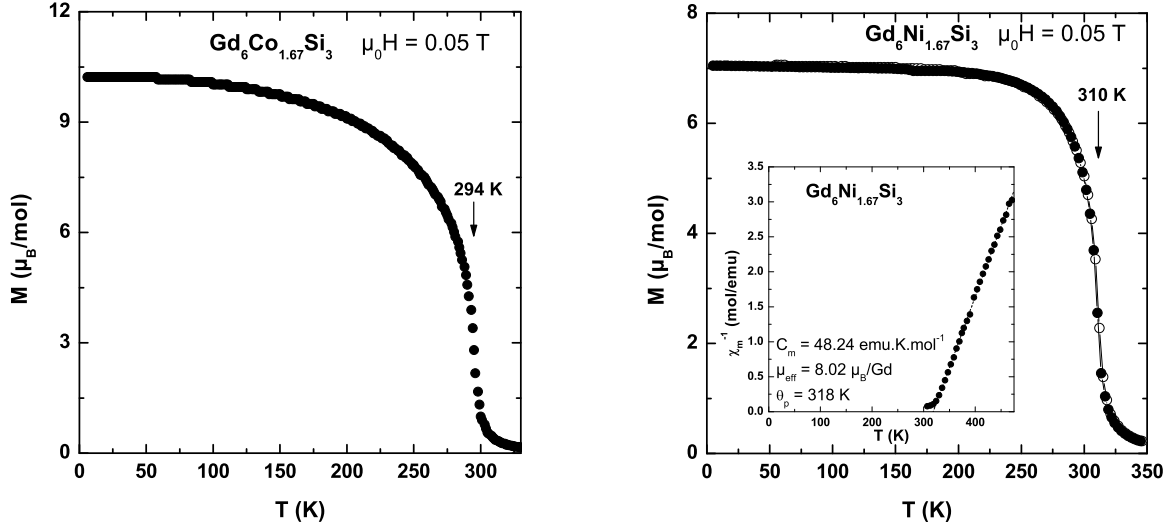


FIGURE 5.1 – Variation thermique de l'aimantation de  $Gd_6Co_{1.67}Si_3$  et de  $Gd_6Ni_{1.67}Si_3$  et inverse de la susceptibilité magnétique de  $Gd_6Ni_{1.67}Si_3$  (encart).

dans un champ magnétique appliqué de 3 T, suit une loi de type Curie-Weiss (voir encart fig. 5.1). La valeur expérimentale du moment magnétique effectif déduite de l'ajustement linéaire est égale à  $\mu_{eff} = 8,02 \mu_B/Gd$ , ce qui est très proche de la valeur théorique de l'ion libre  $Gd^{3+}$  ( $7,94 \mu_B/Gd$ ). Cette valeur suggère que l'atome de nickel n'est pas porteur d'un moment magnétique. Par ailleurs, la température de Curie paramagnétique  $\theta_p$  est égale à 318 K, mettant en évidence la présence d'interactions ferromagnétiques au sein de  $Gd_6Ni_{1.67}Si_3$ .

Les courbes d'isothermes magnétiques de  $Gd_6Co_{1.67}Si_3$  et de  $Gd_6Ni_{1.67}Si_3$  sont reportées à la figure 5.2. En dessous de  $T_C$ , les courbes sont caractéristiques d'un comportement ferromagnétique et ne montrent aucun phénomène de rémanence. Cette observation est en accord avec le caractère isotrope de  $Gd^{3+}$ . Pour  $Gd_6Co_{1.67}Si_3$ , l'isotherme à 6 K est saturée à 4,8 T avec un moment magnétique à saturation de  $40,7(3) \mu_B/mol$ , soit  $6,78 \mu_B/Gd$ . Cette valeur est légèrement inférieure à la valeur théorique de l'ion libre  $Gd^{3+}$  ( $gJ\mu_B = 7,0 \mu_B$ ). Pour  $Gd_6Ni_{1.67}Si_3$ , l'isotherme à 10 K est saturée à 4,8 T avec un moment magnétique de  $7,10 \mu_B/Gd$ , soit à peine plus que la valeur théorique de l'ion libre. Un excès similaire du moment magnétique à saturation a déjà été constaté pour les siliciures  $(Gd_xTb_{5-x})Si_4$  [146]; cet excès était supposé être dû à la contribution des électrons 5d du Gd résultant du transfert de charge entre les sites du Gd et leurs ions voisins. Notons enfin, que l'aimantation au dessus de  $T_C$ , par exemple entre 310 et 335 K, ne varie pas linéairement avec le champ magnétique appliqué. Cette observation indique l'existence de corrélations magnétiques à courte distance au dessus de  $T_C$ .

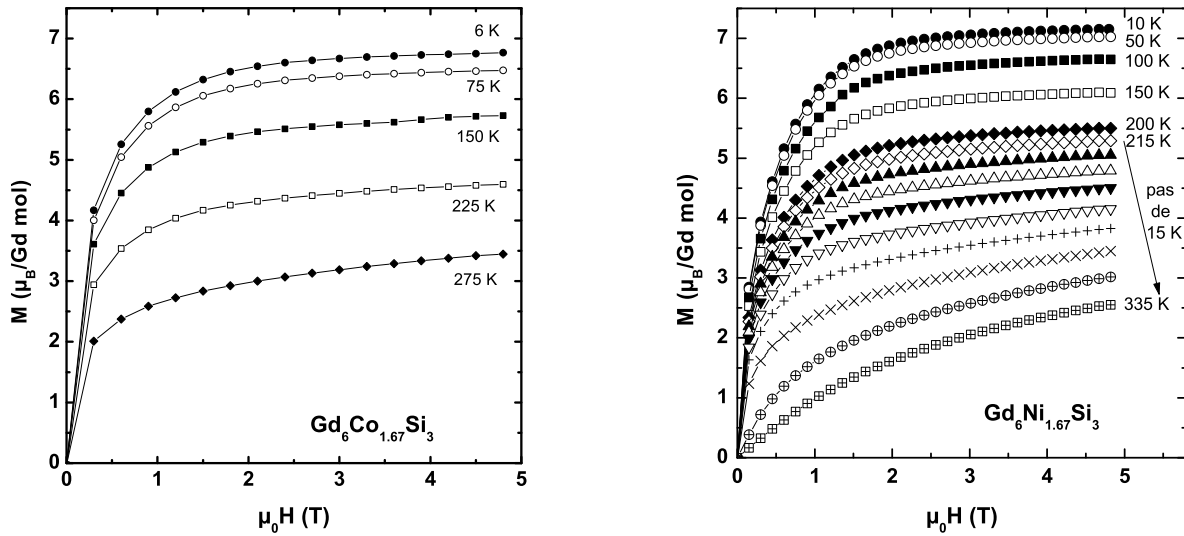


FIGURE 5.2 – Isothermes magnétiques  $M(H)$  de  $Gd_6Co_{1.67}Si_3$  et de  $Gd_6Ni_{1.67}Si_3$  à diverses températures.

L'existence d'une transition ferromagnétique pour  $Gd_6Co_{1.67}Si_3$  est confirmée par l'évolution en température de la résistivité électrique présentée à la figure 5.3. Un brusque changement de pente à 296(2) K est visible, en accord avec la valeur de  $T_C$  déduite des mesures d'aimantation. La diminution de  $\rho$  en dessous de  $T_C$  peut être associée à la baisse de la diffusion magnétique des électrons de conduction due à la mise en ordre ferromagnétique des moments.

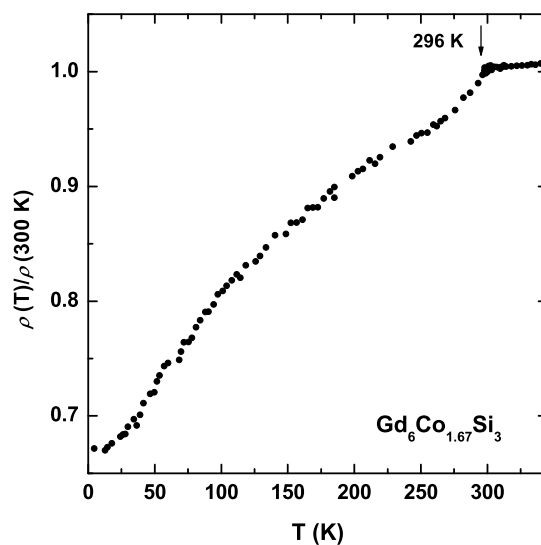


FIGURE 5.3 – Dépendance en température de la résistivité électrique réduite de  $Gd_6Co_{1.67}Si_3$ .

Il est intéressant de remarquer que le siliciure ternaire  $\text{Gd}_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$  présente une température de Curie identique à celle du gadolinium pur ( $T_C = 294 \text{ K}$ )[99], alors qu'il ne contient que 56 % atomique de Gd. L'existence de distances Gd-Gd similaires dans les deux composés peut expliquer ce point commun. En effet, dans le siliciure il y a deux sites pour la terre rare, Gd1 et Gd2. Chaque type d'atome de gadolinium est situé dans un prisme trigonal irrégulier avec des distances Gd-Gd égales à  $d_{\text{Gd1-Gd1}} = 3,449 \text{ \AA}$ ,  $d_{\text{Gd2-Gd2}} = 3,576 \text{ \AA}$ ,  $d_{\text{Gd2-Gd2}} = 3,736 \text{ \AA}$  et  $d_{\text{Gd1-Gd2}} = 3,610 \text{ \AA}$  (fig. 5.4). Plus précisément, les atomes Gd1 sont entourés de 4 atomes Gd1 et 2 atomes Gd2 et les atomes Gd2 sont entourés de 4 atomes Gd2 et deux atomes Gd1. Or dans le gadolinium pur, les atomes de Gd sont situés dans des prismes trigonaux réguliers avec des distances Gd-Gd de  $3,573 \text{ \AA}$  et sont entourés de 6 atomes de Gd avec des distances Gd-Gd de  $3,636 \text{ \AA}$  [147]. La similarité des distances Gd-Gd dans  $\text{Gd}_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$  et dans le gadolinium pur peut donc expliquer que leurs températures de Curie soient identiques. La température de Curie plus élevée pour  $\text{Gd}_6\text{Ni}_{1.67}\text{Si}_3$  (310 K), est peut être liée à la variation du nombre d'électrons de conduction entre les deux siliciures.

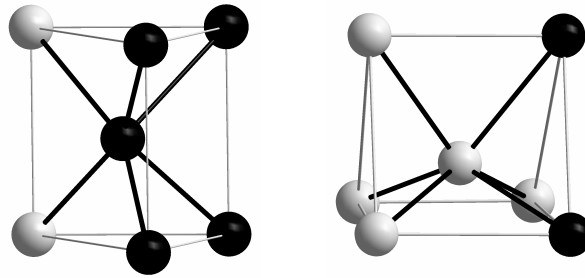


FIGURE 5.4 – *Environnement atomique des atomes Gd1 (noir) à gauche et Gd2 (gris) à droite. Chaque type d'atome de Gd est situé dans un prisme trigonal irrégulier.*

Notons également que la substitution du cobalt par le silicium induit une augmentation de la température de Curie de 220 K pour  $\text{Gd}_6\text{Co}_{4.85}$  à 294 K pour  $\text{Gd}_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$ . Ce comportement est intéressant car, généralement, une substitution similaire induit une diminution de la température de Curie. Par exemple, dans le système  $\text{Gd}(\text{Co}_{1-x}\text{Si}_x)_2$ ,  $T_C$  diminue faiblement de 395 à 385 K quand  $x$  varie de 0 à 0,20 [148].

### 5.1.2 Mesure de chaleur spécifique

La dépendance en température de la chaleur spécifique de  $\text{Gd}_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$  et de  $\text{Gd}_6\text{Ni}_{1.67}\text{Si}_3$  a été mesurée entre 2 et 375 K sans champ magnétique appliqué (fig. 5.5). En dessous de 150 K, les deux courbes sont pratiquement superposées. Au dessus de cette température, on observe des pics de type  $\lambda$  traduisant la mise en ordre ferromagnétique des deux siliciures (encart fig. 5.5).

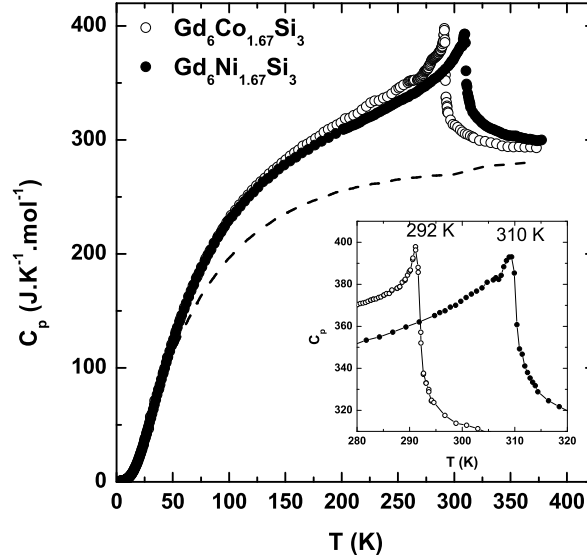


FIGURE 5.5 – Dépendance en température de la chaleur spécifique de  $Gd_6Co_{1.67}Si_3$  et de  $Gd_6Ni_{1.67}Si_3$ . L'encart est un zoom sur les transitions magnétiques. La courbe en pointillés représente la chaleur spécifique de  $La_6Co_{1.67}Si_3$ .

Les températures d'ordre, associées aux points d'inflexion au dessus des maxima, sont égales à 292 K et 310 K pour  $Gd_6Co_{1.67}Si_3$  et  $Gd_6Ni_{1.67}Si_3$  respectivement. Ces valeurs sont en très bon accord avec les mesures d'aimantation.

La chaleur spécifique  $C_p$  peut se décomposer en trois contributions :  $C_p = C_{el} + C_{ph} + C_m$  avec  $C_{el}$ ,  $C_{ph}$  et  $C_m$  les contributions électronique, des phonons et magnétique. Afin d'isoler la contribution magnétique  $C_m$  de la chaleur spécifique du siliciure  $Gd_6Co_{1.67}Si_3$ , nous avons mesuré la chaleur spécifique du composé isotype non magnétique  $La_6Co_{1.67}Si_3$ . La contribution magnétique est alors obtenue par différence  $C_p(Gd_6Co_{1.67}Si_3) - C_p(La_6Co_{1.67}Si_3)$ , en considérant les contributions électronique et phononique similaires pour les deux composés. La différence de masse entre La et Gd n'a pas été corrigée. En utilisant la relation  $S_m(T) = \int_0^T \frac{C_m}{T'} dT'$ , on détermine l'entropie magnétique associée à la mise en ordre ferromagnétique de  $Gd_6Co_{1.67}Si_3$  (fig. 5.6). Elle atteint  $13,6 J.K^{-1}.mol^{-1}Gd$  à  $T_C$  et  $14,5 J.K^{-1}.mol^{-1}Gd$  à 360 K, soit 79 % et 84 % de la valeur théorique  $R \ln(2J+1) = R \ln(8) = 17,3 J.K^{-1}.mol^{-1}Gd$  attendue pour une mole de  $Gd^{3+}$  ( $J=7/2$ ). L'évolution en température de  $S_m$  semble indiquer la persistance de corrélations magnétiques au dessus de  $T_C$ , ce qui est en accord avec les mesures d'aimantation  $M(H)$ .

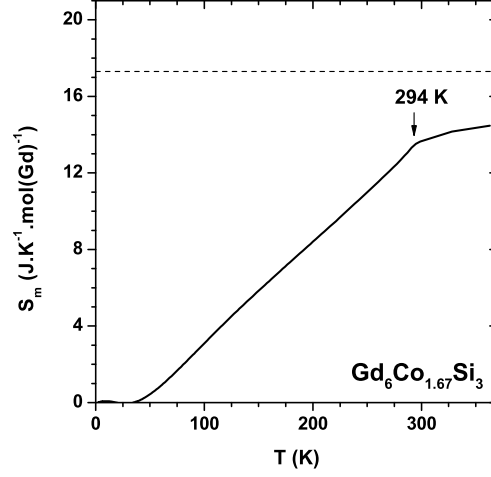


FIGURE 5.6 – Variation de l'entropie magnétique pour  $Gd_6Co_{1.67}Si_3$ . Le trait en pointillé indique la limite théorique  $R \ln(8)$ .

## 5.2 Calcul des propriétés magnétocaloriques de $Gd_6Co_{1.67}Si_3$ et de $Gd_6Ni_{1.67}Si_3$

$Gd_6Co_{1.67}Si_3$  et  $Gd_6Ni_{1.67}Si_3$  étant ferromagnétiques à 294 et 310 K, cela fait à priori deux candidats intéressants pour la réfrigération magnétique autour de l'ambiante. De plus, le caractère isotrope du gadolinium ( $L=0$ ) induit l'absence d'hystérèse magnétique et donc assure une réversibilité complète lors des cycles aimantation-désaimantation adiabatique. A partir de ce constat, il est donc intéressant de déterminer l'effet magnétocalorique de ces deux siliciures. Pour cela, nous avons utilisé la méthode de calcul indirecte présentée dans l'introduction de cette partie consacrée aux composés magnétocaloriques, utilisant les courbes d'isothermes magnétiques.

En utilisant les courbes d'aimantation en fonction du champ  $M(H)$  (fig. 5.2), nous avons calculé la variation d'entropie magnétique isotherme  $\Delta S_m(T)$  à l'aide de la formule de Maxwell :

$$\Delta S_m(T)_{\Delta H} = \int_{H_1}^{H_2} \left( \frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH \quad (5.1)$$

Les résultats obtenus pour des champs appliqués de 1 à 4,8 T, sont reportés à la figure 5.7 pour les deux siliciures ternaires. Comme attendu pour l'effet magnétocalorique dans un matériau ferromagnétique, les courbes présentent des pics centrés autour de la température d'ordre et la variation d'entropie magnétique est négative. Les maxima sont situés à 297 K et 312 K respectivement pour  $Gd_6Co_{1.67}Si_3$  et  $Gd_6Ni_{1.67}Si_3$ , soit légèrement au dessus de leur température de Curie respective. Les deux siliciures possèdent des valeurs  $\Delta S_m(T)$  comparables : pour  $Gd_6Co_{1.67}Si_3$ ,  $\Delta S_m$  atteint les valeurs maximales de  $-2,85 J.K^{-1}.kg^{-1}$  et  $-5,66 J.K^{-1}.kg^{-1}$  pour  $\Delta H = 2$



et 4,8 T et pour  $\text{Gd}_6\text{Ni}_{1.67}\text{Si}_3$ , on obtient des valeurs similaires pour les mêmes champs magnétiques appliqués. Ces résultats sont en accord avec ceux déterminés ultérieurement par Jun *et al.* ( $-2,6 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$  pour  $\Delta H = 2 \text{ T}$ ) [149] et Jammalamadaka *et al.* ( $-3,0 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$  pour  $\Delta H = 2 \text{ T}$ ) [132] pour  $\text{Gd}_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$ . Pour les deux siliciures, la valeur maximale de  $\Delta S_m$  varie bien en  $H^{2/3}$  comme cela a été démontré théoriquement pour les transitions magnétiques du second ordre [150] [151]. En effet, en traçant  $(\Delta S_m)_{max}$  en fonction du champ réduit  $h = \mu_0\mu_B H/k_B T_C$ , on observe une dépendance linéaire du type  $(\Delta S_m)_{max} = -kh^{2/3} - S(0)$ , avec  $k = 128 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$  et  $S(0) = -0,6 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ . Cependant, la signification physique de  $S(0)$  n'est pas encore claire. Ces résultats sont également en accord avec ceux déterminés par Jammalamadaka *et al.* [132].

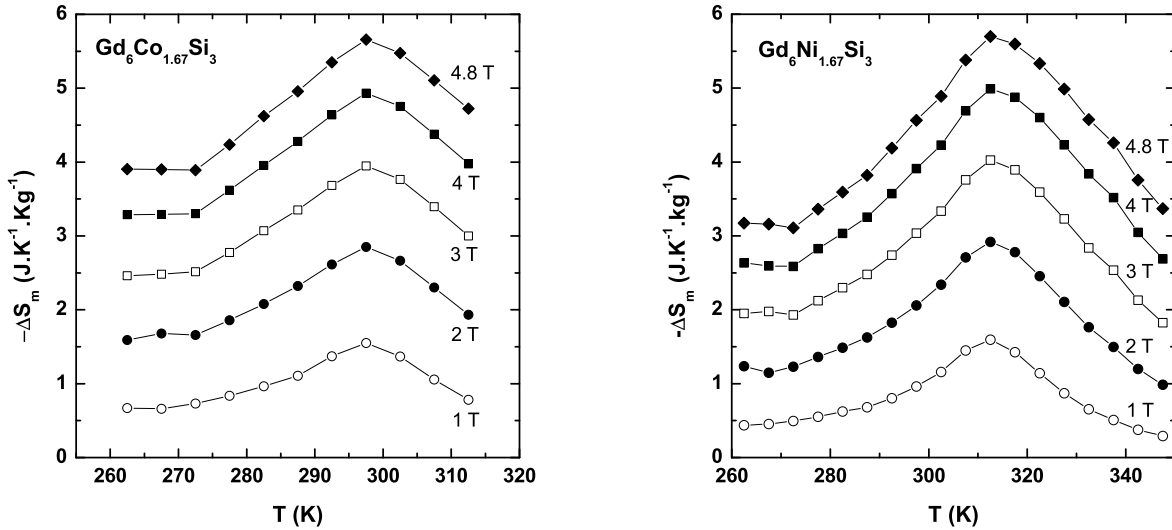


FIGURE 5.7 – Dépendance en température de la variation d'entropie magnétique isotherme de  $\text{Gd}_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$  et de  $\text{Gd}_6\text{Ni}_{1.67}\text{Si}_3$  pour  $\Delta H = 1, 2, 3, 4$  et  $4, 8 \text{ T}$ .

En combinant les mesures d'aimantation et de chaleur spécifique à champ nul (fig. 5.5), la variation de température adiabatique  $\Delta T_{ad}$  a été déterminée. Pour obtenir  $\Delta T_{ad}(T)$ , on calcule l'entropie totale à champ nul  $S(T, H_1 = 0 \text{ T})$  à l'aide de la capacité calorifique  $C_p(H = 0 \text{ T})$  et de l'équation 9, puis on en déduit  $S(T, H_2)$  par la relation  $S(T, H_2) = \Delta S_m(T)_{\Delta H} + S(T, H_1)$  avec  $\Delta H = H_2 - H_1$ . Enfin, on accède à  $\Delta T_{ad}(T)$  par la relation simple  $\Delta T_{ad}(S, H)_{S, \Delta H} = T(S, H_2) - T(S, H_1)$  [100].

L'évolution en température de  $\Delta T_{ad}(T)$  est tracée à la figure 5.8. Finalement, à la transition magnétique et pour des champs appliqués de 2 et 4,8 T,  $\Delta T_{ad}$  est égal à 3,1 et 6,1 K respective-

ment pour  $\text{Gd}_6\text{Ni}_{1.67}\text{Si}_3$ . Des valeurs très proches sont obtenues pour  $\text{Gd}_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$ .

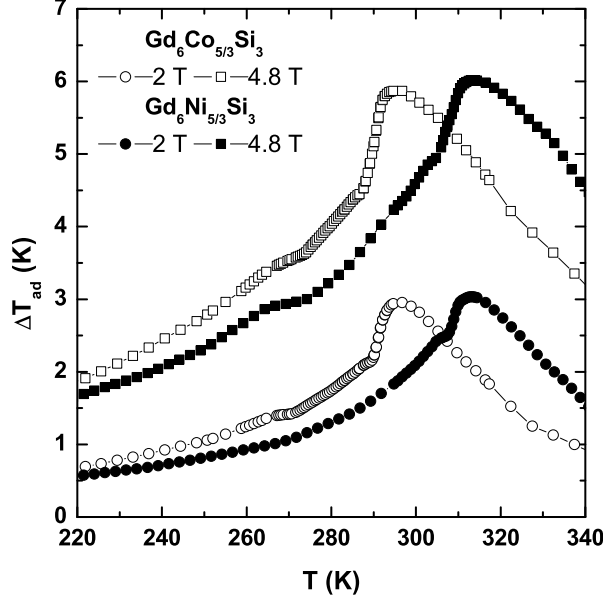


FIGURE 5.8 – Dépendance en température de la variation de température adiabatique de  $\text{Gd}_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$  et de  $\text{Gd}_6\text{Ni}_{1.67}\text{Si}_3$  pour  $\Delta H = 2$  et  $4,8$  T.

A ce stade de l'étude, il est intéressant de comparer les propriétés magnétocaloriques des siliciures  $\text{Gd}_6\text{T}_{1.67}\text{Si}_3$  ( $T = \text{Co}$  ou  $\text{Ni}$ ) avec celles d'autres composés à base de Gd ayant un potentiel pour la réfrigération magnétique. Par exemple, les valeurs  $\Delta S_m$  mesurées pour les deux siliciures ( $-2,9 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$  pour 2 T), restent inférieures à celles relatives au gadolinium pur ( $-5,1 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ ) ou à  $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$  ( $-14,1 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ ) [110]. En revanche, elles sont tout à fait comparables à l'effet magnétocalorique déterminé pour d'autres intermétalliques à base de Gd comme  $\text{Gd}_7\text{Pd}_3$  ( $-2,5 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ ) qui s'ordonne ferromagnétiquement à  $T_C = 318 \text{ K}$  [152]. Notons enfin que, l'EMC dépend fortement de la pureté du Gd utilisé dans ces intermétalliques. Par exemple, pour un échantillon de  $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$  préparé avec du Gd commercial pur à 99 %, la variation d'entropie isotherme atteint  $-7,25 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$  pour  $\Delta H = 5 \text{ T}$  alors qu'elle augmente en valeur absolue jusqu'à  $-18,5 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$  pour une synthèse avec du Gd pur à 99,9 % [153]. On peut donc envisager d'améliorer les propriétés magnétocaloriques de nos siliciures en les préparant avec du gadolinium, du cobalt et du nickel plus purs.

## 5.3 Propriétés magnétiques et magnétocaloriques de $Gd_6Co_{4.85}$

### 5.3.1 Mesures d'aimantation et de chaleur spécifique

Comme cela a été évoqué dans le chapitre précédent, la structure de  $Gd_6Co_{4.85}$  est proche de celle du siliciure ternaire  $Gd_6Co_{1.67}Si_3$ , le cobalt remplaçant notamment le silicium en position  $6h$ . Nous avons vu que la vraie composition est  $Gd_6Co_{4.85}(Gd_4Co_{3.23})$ , et non  $Gd_6Co_{4.5}(Gd_4Co_3)$ , comme annoncé dans la littérature [125]. Du point de vue des propriétés magnétiques, plusieurs études ont montré en particulier l'existence de deux transitions magnétiques à 220 K et 163 K, la seconde correspondant à une réorientation de spins [140][141][142]. Nous avons donc repris cette étude en prenant en compte l'analyse chimique réalisée sur nos échantillons  $Gd_6Co_{4.50}$ ,  $Gd_6Co_{4.67}$  et  $Gd_6Co_{4.80}$ .

Rappelons pour la suite que,  $Gd_6Co_{4.50}$ ,  $Gd_6Co_{4.67}$  et  $Gd_6Co_{4.80}$  désignent des échantillons alors que  $Gd_6Co_{4.85}$  correspond à la phase réelle contenue dans ces échantillons.

La dépendance en température de l'aimantation  $M(T)$  des trois échantillons est représentée à la figure 5.9.

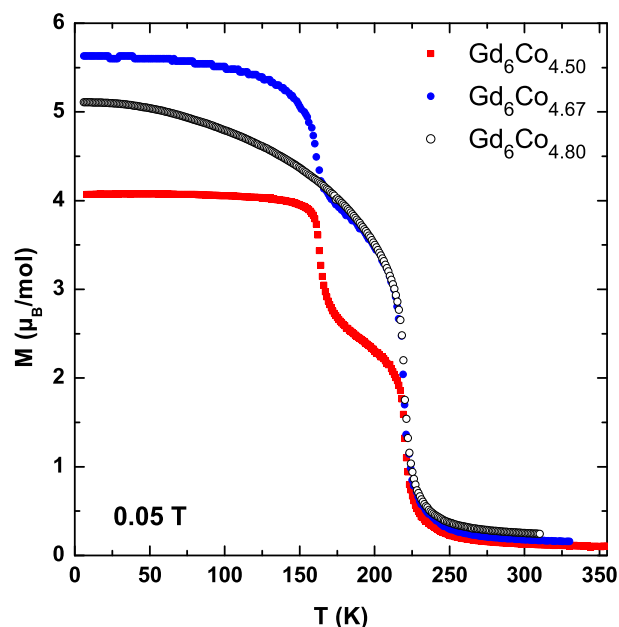


FIGURE 5.9 – Dépendance en température de l'aimantation des échantillons  $Gd_6Co_{4.50}$ ,  $Gd_6Co_{4.67}$  et  $Gd_6Co_{4.80}$ .

Pour chacun d'eux une brusque augmentation de l'aimantation est observée à 219(1) K. Pour

$\text{Gd}_6\text{Co}_{4.50}$  et  $\text{Gd}_6\text{Co}_{4.67}$  un second saut est visible à 163(1) K. Ces courbes montrent clairement que, pour tous les échantillons, les températures des transitions magnétiques de type ferro- ou ferrimagnétique sont les mêmes. Les résultats obtenus sur  $\text{Gd}_6\text{Co}_{4.50}$  sont tout à fait cohérents avec les études menées précédemment sur des échantillons de même composition nominale [140][141][142]. En outre, le saut d'aimantation à 219 K est plus faible pour  $\text{Gd}_6\text{Co}_{4.50}$  que pour  $\text{Gd}_6\text{Co}_{4.67}$  alors que le second saut à 163 K est plus important. Ces observations s'interprètent aisément si l'on considère la présence des impuretés. En effet, la transition magnétique à 163 K correspond à la transition ferromagnétique intrinsèque à  $\text{Gd}_{12}\text{Co}_7$  [144][154]. Or la quantité relative de l'impureté  $\text{Gd}_{12}\text{Co}_7$  est plus élevée dans  $\text{Gd}_6\text{Co}_{4.50}$  que dans  $\text{Gd}_6\text{Co}_{4.67}$  et inversement pour la quantité de la phase principale  $\text{Gd}_6\text{Co}_{4.85}$  (voir chapitre précédent). Cela explique l'évolution de l'intensité des sauts dans les courbes  $M(T)$ . De plus, dans l'échantillon  $\text{Gd}_6\text{Co}_{4.80}$ , la phase parasite  $\text{Gd}_{12}\text{Co}_7$  n'est plus présente d'après l'analyse chimique par microsonde, ce qui explique l'absence de transition magnétique à 163 K. Dans cet échantillon, l'impureté  $\text{GdCo}_2$  n'induit pas d'anomalie dans la courbe d'aimantation en dessous de la température ambiante puisqu'elle s'ordonne ferromagnétiquement à 400 K environ [155]. Cependant, cette présence induit une contribution supplémentaire à l'aimantation totale, ce qui permet de comprendre pourquoi l'aimantation n'est pas quasiment nulle au dessus de 219 K. Finalement,  $\text{Gd}_6\text{Co}_{4.85}$  s'ordonne ferromagnétiquement à 219 K et ne présente pas d'autre transition magnétique au dessus de 5 K comme annoncé précédemment pour  $\text{Gd}_4\text{Co}_3$  [140][141][142].

Pour confirmer les conclusions faites à partir des courbes d'aimantation, des mesures de chaleur spécifique ont été réalisées sur les trois échantillons (fig. 5.10).

Les courbes  $C_p(T)$  mettent en évidence deux pics de type  $\lambda$  aux mêmes températures, 219 K et 162 K, pour chaque échantillon, excepté pour  $\text{Gd}_6\text{Co}_{4.80}$  qui ne présente qu'un seul pic à 219 K. Dans la séquence  $\text{Gd}_6\text{Co}_{4.50} \rightarrow \text{Gd}_6\text{Co}_{4.67} \rightarrow \text{Gd}_6\text{Co}_{4.80}$  le pic à 162 K disparaît progressivement et celui à 219 K est de plus en plus important (encart de la figure 5.10). Cette observation est cohérente avec la diminution de la quantité relative de l'impureté  $\text{Gd}_{12}\text{Co}_7$  quand le taux de cobalt augmente puisque  $\text{Gd}_{12}\text{Co}_7$  s'ordonne à 163 K. Ces résultats sont en excellent accord avec ceux déduits des mesures magnétiques et confirment que  **$\text{Gd}_6\text{Co}_{4.85}$  ne possède qu'une seule transition magnétique, de type ferro- ou ferrimagnétique, à 219(1) K.**

Notons toutefois, que la présence de l'impureté ferromagnétique  $\text{GdCo}_2$  modifie légèrement les mesures de susceptibilité magnétique dans le domaine paramagnétique de  $\text{Gd}_6\text{Co}_{4.85}$ . Il n'a donc pas été possible de déterminer précisément la constante de Curie paramagnétique  $C_m$  et de savoir si les atomes de cobalt sont porteurs ou non d'un moment magnétique (structure ferrimagnétique).

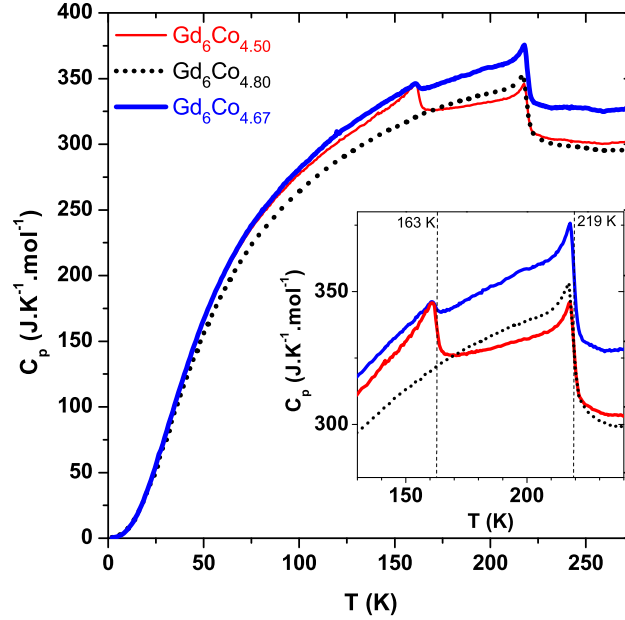


FIGURE 5.10 – Dépendance en température de la chaleur spécifique des échantillons  $Gd_6Co_{4.50}$ ,  $Gd_6Co_{4.67}$  et  $Gd_6Co_{4.80}$ . L'encart est un zoom entre 130 et 240 K.

### 5.3.2 Effet magnétocalorique

Pour déterminer les propriétés magnétocaloriques de  $Gd_6Co_{4.85}$  à l'aide de la relation de Maxwell, des mesures d'aimantation en fonction du champ magnétique ont été entreprises. Nous avons choisi l'échantillon correspondant à la composition  $Gd_6Co_{4.80}$  pour s'affranchir de l'effet magnétocalorique intrinsèque à  $Gd_{12}Co_7$  à 163 K. La figure 5.11 montre les isothermes magnétiques mesurées pour des champs décroissants de 4,5 T à 0 T et pour diverses températures entre 10 et 270 K avec des pas de 10 K autour de la température de Curie  $T_C = 219$  K.

Ces courbes sont caractéristiques d'un comportement ferromagnétique avec une brusque augmentation de l'aimantation à bas champs puis une tendance à la saturation à plus forts champs. En outre, elles ne montrent aucun phénomène de rémanence magnétique en dessous de  $T_C$  et l'aimantation atteint  $38,6 \mu_B$ /unité formulaire à 10 K et 4,5 T, correspondant à un moment magnétique de  $6,4 \mu_B$  par atome de gadolinium. Cette valeur est plus faible que celle attendue pour l'ion libre  $Gd^{3+}$  ( $7 \mu_B$ ), et même si la saturation n'est pas tout à fait atteinte, cela peut être attribué à la présence possible d'un moment porté par l'atome de Co.

Nous avons ensuite déterminé la variation d'entropie magnétique isotherme  $\Delta S_m(T)$  en utilisant la formule de Maxwell  $\Delta S_m(T)_{\Delta H} = \int_{H_1=0}^{H_2} \left( \frac{\partial M(T,H)}{\partial T} \right)_H dH$ . Les résultats obtenus pour

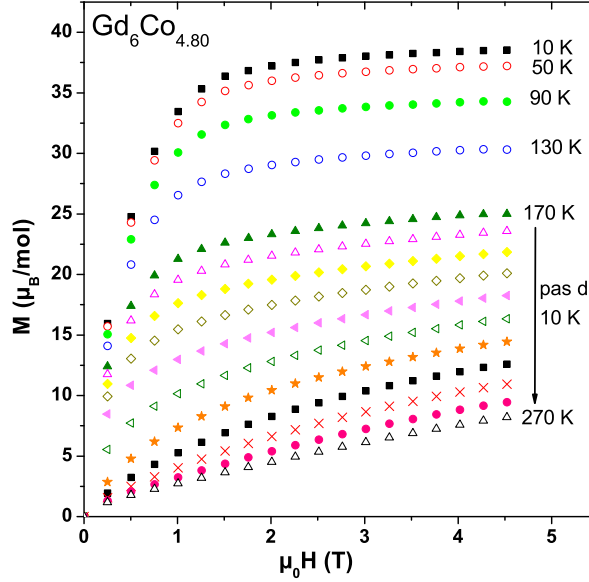


FIGURE 5.11 – Isothermes magnétiques  $M(H)$  de  $Gd_6Co_{4.85}$  à diverses températures (mesures réalisées sur l'échantillon  $Gd_6Co_{4.80}$ ).

$H_2 = 2 T$  et  $4, 5 T$  sont reportés à la figure 5.12 a) pour l'échantillon  $Gd_6Co_{4.80}$ . On observe un pic unique centré entre 215 et 225 K, c'est-à-dire autour de la température de Curie, comme attendu pour l'effet magnétocalorique. La variation d'entropie magnétique atteint la valeur maximale de  $-4,8 J.K^{-1}.kg^{-1}$  à  $4,5 T$  et  $-2,4 J.K^{-1}.kg^{-1}$  à  $2 T$ . Notons que l'influence de l'impureté  $GdCo_2$  est négligeable dans cette mesure puisque l'effet magnétocalorique est attendu principalement autour de 400 K pour ce composé binaire [155]. Ces valeurs de  $\Delta S_m$  sont très proches de celles reportées pour  $Gd_4Co_3$  [141][142], excepté que pour nos mesures le pic de variation d'entropie est plus fin et il n'y a pas de second maximum à 163 K puisque l'impureté  $Gd_{12}Co_7$  n'est plus présente.

En combinant les mesures d'aimantation  $M(H)$  et de chaleur spécifique, on a calculé la variation de température adiabatique  $\Delta T_{ad}$  par la méthode présentée précédemment (paragraphe 5.2) et directement à l'aide de la formule approchée  $\Delta T_{ad}(T) \simeq -\frac{T}{C(T)_{H=0}} \Delta S_m(T)_{\Delta H}$ . L'évolution thermique de  $\Delta T_{ad}$  est reportée à la figure 5.12 b) pour  $\Delta H = 4, 5$  et  $2 T$  : les ronds (ou carrés) vides et pleins correspondent respectivement à la première méthode et à la seconde (plus rapide). On voit que les deux méthodes aboutissent à des résultats similaires, même si le calcul approché sous estime très légèrement  $\Delta T_{ad}$  autour de la température de Curie. Cela signifie que pour cette transition du second ordre la chaleur spécifique n'est pas trop dépendante du champ magnétique. On pourra donc utiliser à nouveau ce calcul approché pour les

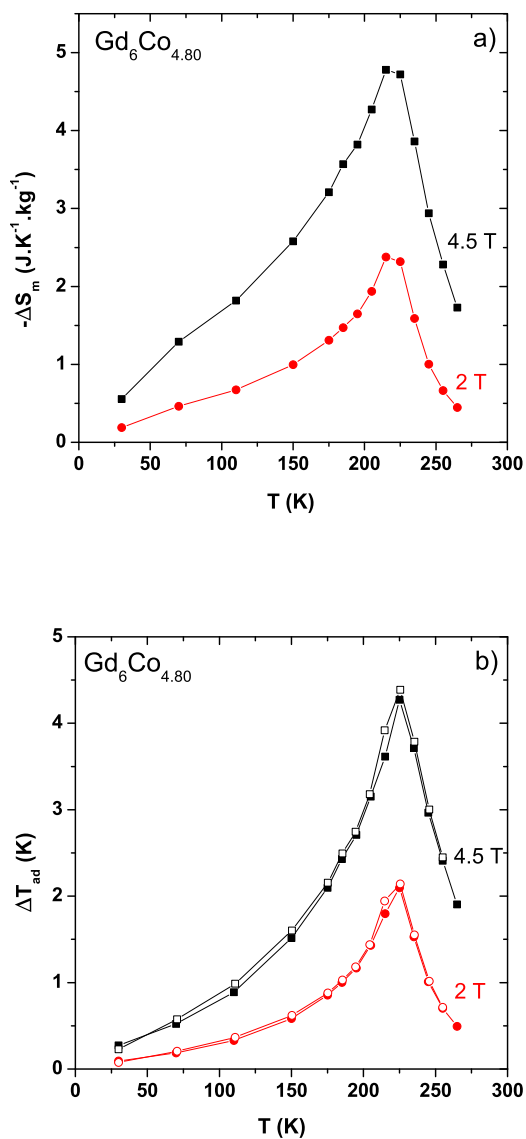


FIGURE 5.12 – Dépendance en température de la variation d'entropie magnétique isotherme (a) et de la variation de température adiabatique (b) de  $Gd_6Co_{4.85}$  pour  $\Delta H = 2$  et  $4,5 T$  (mesures réalisées sur l'échantillon  $Gd_6Co_{4.80}$ ).

composés magnétocaloriques présentant ce même type de transition magnétique. Le maximum de variation de température adiabatique est de  $4,3 K$  pour  $\Delta H = 4,5 T$  et  $2,1 K$  pour  $\Delta H = 2 T$ .

Le tableau 5.1 regroupe les propriétés magnétocaloriques des composés à base Gd que nous avons étudiés, ainsi que celles d'autres composés binaires dans le système Gd-Co. L'unité de  $\Delta S_m$  en  $J.K^{-1}.kg(Gd)^{-1}$  permet de comparer la performance du matériau par rapport à la quantité

de l'élément magnétique. Les valeurs de  $\Delta S_m$  obtenues dans la littérature pour d'autres échantillons  $\text{Gd}_4\text{Co}_3$  sont très proches de nos résultats. On constate également une variation d'entropie magnétique importante pour  $\text{Gd}_{12}\text{Co}_7$  et  $\text{Gd}_3\text{Co}$ , l'EMC élevé pour ce dernier étant dû à une transition antiferromagnétique-ferromagnétique induite par le champ magnétique. Finalement, parmi ces composés magnétocaloriques, le plus performant pour la réfrigération magnétique à l'ambiante reste le gadolinium pur.

	$T_C$ (K)	$\Delta H$ (T)	$\Delta S_m$ ( $J.K^{-1}.kg^{-1}$ )	$\Delta S_m$ ( $J.K^{-1}.kg(\text{Gd})^{-1}$ )	ref.
$\text{Gd}_6\text{Co}_{4.85}$	219	2	-2,4	-3,1	ce travail
$\text{Gd}_4\text{Co}_3$	220	2	-1,9	-2,4	[141]
$\text{Gd}_4\text{Co}_3$	220	2	-2,7	-3,5	[142]
$\text{Gd}_3\text{Co}$	128 ( $T_N$ )	5	-11	-12,4	[156]
$\text{Gd}_{12}\text{Co}_7$	163	2	-4,6	-5,6	[144]
$\text{GdCo}_2$	406	1,5	-2,3	-4,0	[155]
Gd	294	2	-5,5	-5,5	[102]
$\text{Gd}_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$	294	2	-2,9	-3,5	ce travail

TABLE 5.1 – Températures d'ordre et variation d'entropie magnétique isotherme reportées dans la littérature de composés dans le système Gd-Co principalement.

## 5.4 Propriétés magnétiques de la solution solide $(\text{Gd,Tb})_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$

Comme cela a été vu dans le paragraphe 5.1,  $\text{Gd}_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$  s'ordonne ferromagnétiquement à  $T_C = 294$  K. Par ailleurs, comme nous le verrons plus en détails dans le chapitre suivant, le composé isotype à base de terbium  $\text{Tb}_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$  présente deux transitions magnétiques à  $T_C = 186$  K et  $T' = 172$  K. A partir de ce constat, il était intéressant d'étudier la solution solide  $(\text{Gd,Tb})_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$  afin de voir l'influence du mélange de terre rare Gd/Tb sur le comportement magnétique de ces composés et notamment de voir si l'on peut moduler leurs températures de Curie.

Nous avons donc synthétisé la solution solide  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x)_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$  pour  $x = 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5$  et  $0.75$ . Les conditions et les résultats concernant ces synthèses ont été décrits dans le chapitre précédent. L'objectif de cette partie est maintenant de décrire et de commenter les propriétés magnétiques de ces phases.



### 5.4.1 Mesures d'aimantation et de chaleur spécifique

Les courbes d'aimantation  $M(T)$  et de chaleur spécifique  $C_p(T)$  en fonction de la température sont représentées à la figure 5.13 pour les compositions  $x = 0.05, 0.1, 0.3, 0.5$  et  $0.75$  et  $1$ . Nous avons choisi de ne pas présenter  $\text{Gd}_{4.8}\text{Tb}_{1.2}\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$  ( $x = 0.2$ ) car il contient trop d'impureté  $(\text{Gd}, \text{Tb})_5\text{Si}_3$ . Signalons aussi que le cas de  $\text{Tb}_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$  ( $x = 1$ ) sera spécifiquement traité dans le chapitre suivant.

Sur toutes les courbes d'aimantation, on observe un saut très marqué de l'aimantation indiquant l'existence d'une transition de type ferro- ou ferrimagnétique à  $T_C$ , entre 186 et 286 K selon la composition. D'autre part, dès que l'on remplace Gd par Tb, même 5 % seulement, on constate l'apparition d'une deuxième transition magnétique à  $T'$  qui se matérialise par un second saut sur la courbe d'aimantation pour  $x \leq 0.1$  ou par un maximum pour  $x \geq 0.3$ . En particulier, on note que les courbes d'aimantation pour  $x \geq 0.5$  sont très semblables à celle relative à  $\text{Tb}_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$ . De plus, pour  $x \leq 0.1$ , les courbes ZFC<sup>5</sup> diffèrent peu des courbes FC<sup>6</sup> à basse température : le comportement magnétique de ces deux composés se rapproche ainsi de celui de  $\text{Gd}_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$  pour lequel il n'y a pas d'écart entre les mesures ZFC et FC. Cela s'explique par la faible quantité de terbium dans ces échantillons se traduisant par une faible anisotropie magnétocristalline (Gd étant isotrope). A l'inverse, les courbes ZFC et FC se séparent très nettement en dessous de  $T'$  pour  $x \geq 0.3$ , tout comme dans le composé  $\text{Tb}_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$ .

Les mesures de chaleur spécifique  $C_p(T)$  confirment les différentes températures de Curie mises en évidence par les mesures d'aimantation, par la présence de pics de type  $\lambda$  aux mêmes températures  $T_C$  (fig. 5.13). De même, l'existence d'un second pic confirme également la deuxième transition à  $T'$ , ce pic étant de moins en moins intense quand  $x$  diminue jusqu'à disparaître complètement pour  $x \leq 0.1$ . On note pour certains composés, la présence d'anomalies supplémentaires de faible intensité qui sont vraisemblablement attribuables aux phases parasites décelées par l'analyse chimique et la diffraction des rayons X (voir chapitre précédent). Les accidents autour de 62/66 K sont probablement dus aux impuretés  $(\text{Gd}, \text{Tb})_5\text{Si}_3$  sachant que  $\text{Gd}_5\text{Si}_3$  et  $\text{Tb}_5\text{Si}_3$  s'ordonnent antiferromagnétiquement à 55 K [157] et  $\sim 100$  K<sup>7</sup> [131]. Les anomalies autour de 151-159 K sont certainement liées à la présence de la seconde phase parasite détectée par l'analyse chimique. Notons que la présence de ces impuretés est moins visible sur les courbes d'aimantation, ce qui peut se comprendre si ces composés sont antiferromagnétiques alors que la phase principale est ferri- ou ferromagnétique.

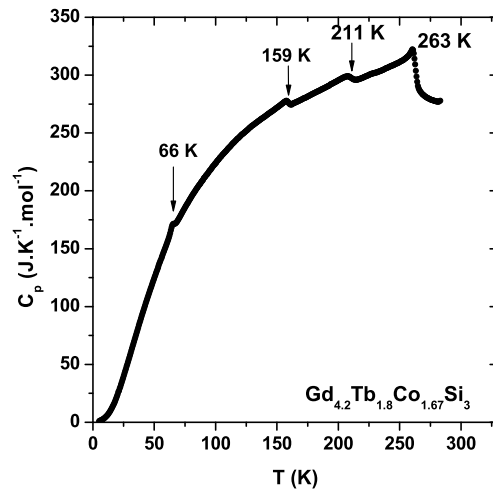
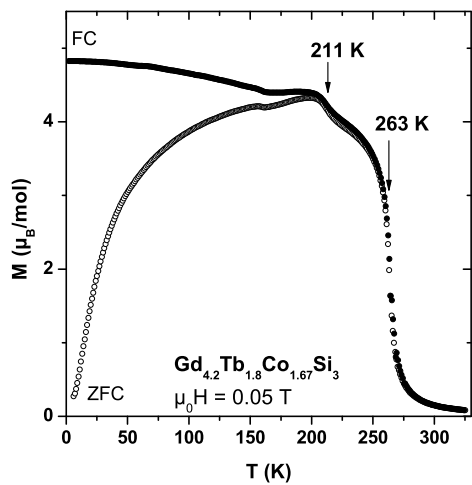
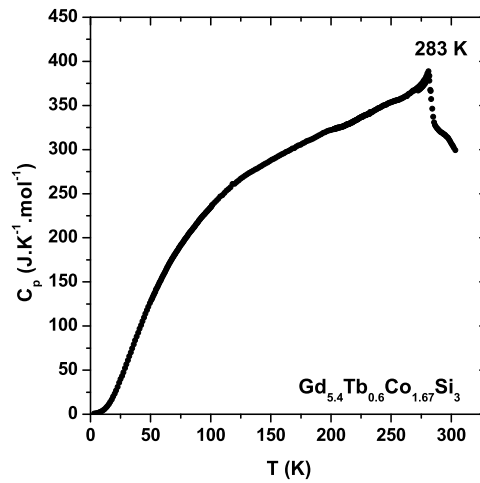
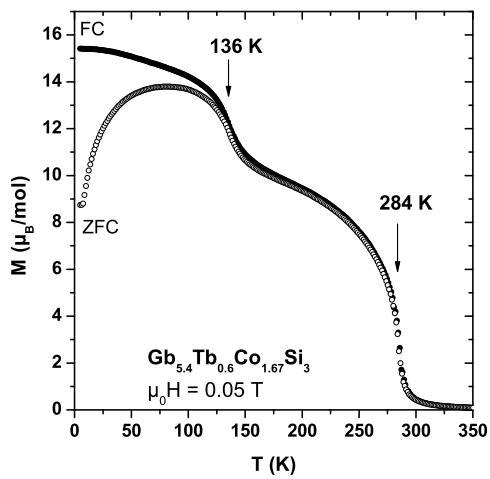
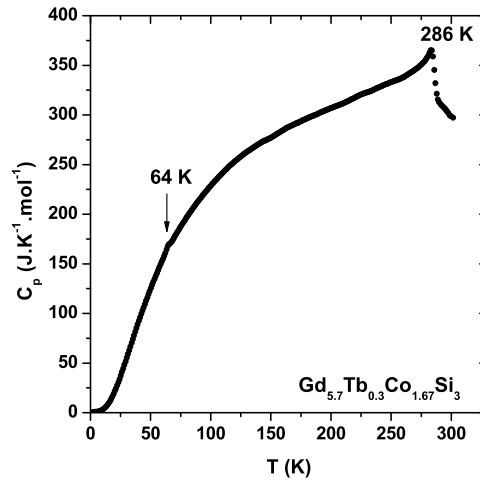
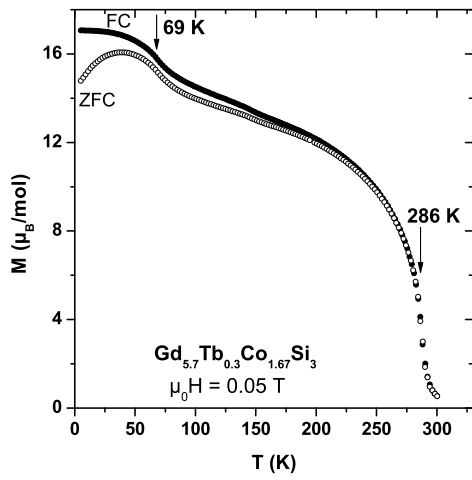
---

5. Zero Field Cooled = échantillon refroidi sans champ magnétique appliqué avant la mesure

6. Field Cooled = échantillon refroidi sous champ magnétique appliqué avant la mesure

7. température déterminée par diffraction neutronique mais, parmi les trois transitions magnétiques observées pour  $\text{Tb}_5\text{Si}_3$ , seules celles à 55 et 72 K sont visibles sur les mesures d'aimantation

5.4. Propriétés magnétiques de la solution solide  $(\text{Gd,Tb})_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$



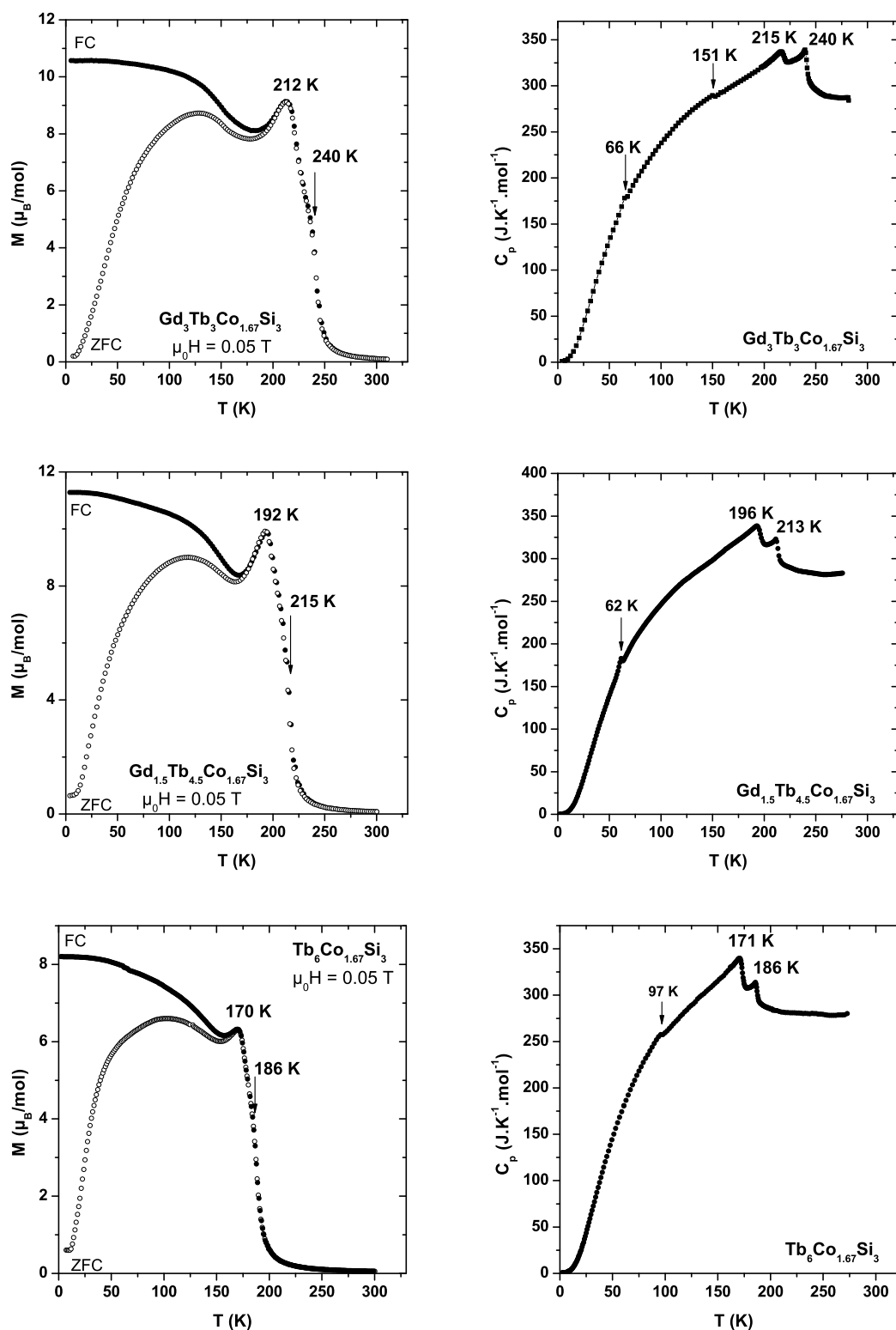


FIGURE 5.13 – Dépendance en température de l'aimantation et de la chaleur spécifique des composés de la solution solide  $(Gd_{1-x}Tb_x)_6Co_{1.67}Si_3$  pour  $x = 0.05, 0.1, 0.3, 0.5, 0.75$  et  $1$ .

L'ensemble de ces températures de transition  $T_C$  et  $T'$  sont rassemblées dans le tableau 5.2 et sont tracées en fonction de  $x$  sur la figure 5.14.

$x$	0	0.05	0.1	0.3	0.5	0.75	1
$T_C$ (K)	294(1)	286(1)	283(1)	263(1)	240(1)	213(2)	186(1)
$T'$ (K)	-	69(5)	136(5)	211(3)	215(3)	196(4)	171(3)

TABLE 5.2 – Températures d'ordre  $T_C$  et  $T'$  pour la solution solide  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x)_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$ .

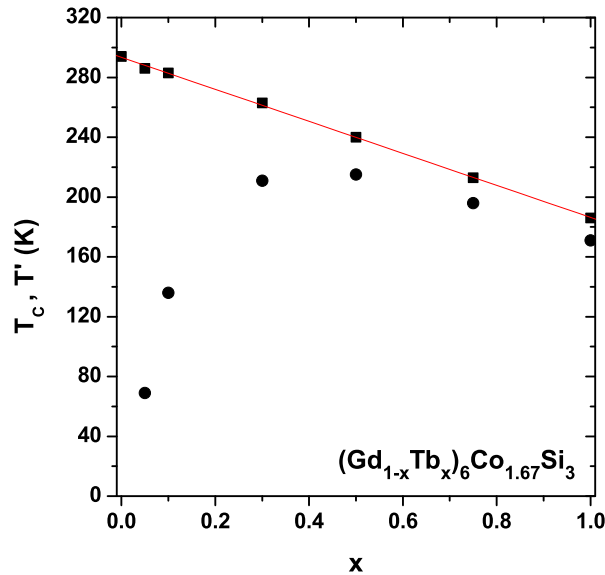


FIGURE 5.14 – Evolution des températures d'ordre  $T_C$  et  $T'$  en fonction de  $x$  pour les composés de la solution solide  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x)_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$ . Le trait continu correspond à l'ajustement linéaire de  $T_C$  en fonction de  $x$ .

On constate une évolution linéaire de  $T_C$  en fonction de  $x$  entre les deux composés ternaires  $\text{Gd}_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$  et  $\text{Tb}_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$ . Il est donc tout à fait possible de moduler la température de Curie entre 294 et 186 K pour ce système. L'évolution de  $T'$  est plus originale avec un écart  $T_C - T'$  qui diminue exponentiellement quand  $x$  augmente. Cette seconde transition, inexistante pour  $\text{Gd}_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$ , est donc liée à la présence de terbium ; elle correspond vraisemblablement à une réorientation de spins induite par l'anisotropie magnétique liée aux orbitales 4f du terbium ( $S = 1/2$  et  $L = 3 \neq 0$ ), comme on le verra dans le chapitre suivant pour  $x = 1$ . La dilution du

sous-réseau de Tb quand  $x$  décroît, diminue l'influence de celui-ci par rapport à l'influence du sous-réseau de Gd et explique la diminution de  $T'$  jusqu'à sa disparition pour  $x = 0$ . Il faut noter que la nature de la transition à  $T'$  pour les composés faiblement riches en terbium ( $x \leq 0.1$ ) est probablement différente de celle relative aux composés correspondant à  $x \geq 0.3$  du fait de leurs comportements magnétiques non semblables à  $T'$ . Malheureusement, la présence de Gd, qui a une section efficace d'absorption des neutrons trop élevée même lorsqu'il est en faible quantité, ne permet pas de déterminer les structures magnétiques de ces composés. Cette technique aurait permis de confirmer les valeurs des températures d'ordre et de comprendre exactement l'origine de la transition à  $T'$ . En revanche, une étude par diffraction neutronique sera possible pour  $\text{Tb}_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$ , ce qui sera détaillé dans le chapitre suivant.

Des mesures d'aimantation en fonction du champ magnétique ont également été réalisées sur  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x)_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$  pour  $x = 0.1, 0.5, 0.75$  et  $1$ . Les cycles d'hystérésis complets entre  $4,6$  et  $-4,6$  T sont reportés à la figure 5.15.

Pour tous ces composés, on observe pour  $T > 50$  K un comportement typique d'un matériau ferromagnétique sans rémanence magnétique. A plus basse température, on constate une ouverture de cycle, très faible à  $50$  K, qui devient significative à  $5$  K sauf pour  $\text{Gd}_{5.4}\text{Tb}_{0.6}\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$ . Plus précisément, l'ouverture de cycle et le champ coercitif sont d'autant plus importants que le composé est riche en terbium, ce qui va dans le sens d'une augmentation de l'anisotropie magnétique induite par le terbium. Rappelons que  $\text{Gd}_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$  ne présente aucune rémanence magnétique du fait du caractère isotrope du gadolinium (fig. 5.2). Pour tous ces composés, on constate que la saturation n'est pas complètement atteinte à  $5$  K et  $4,6$  T. L'évolution en fonction de  $x$  du rapport entre l'aimantation maximale mesurée (à  $5$  K et  $4,6$  T) et l'aimantation maximale que l'on obtiendrait si tous les spins étaient alignés (configuration ferromagnétique) est tracée à la figure 5.16. Les résultats montrent que plus les phases sont riches en terbium plus ce rapport est faible, confirmant ainsi que le champ à appliquer pour atteindre la saturation est d'autant plus élevé que la quantité de Tb est importante. Rien n'indique clairement sur cette courbe que la transition magnétique à  $T'$  pour  $\text{Gd}_{5.4}\text{Tb}_{0.6}\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$  est de nature différente de celles observées dans les composés plus riches en Tb. Seule l'absence d'hystérésis à basse température différencie les composés riches en Gd des autres siliciures ternaires.

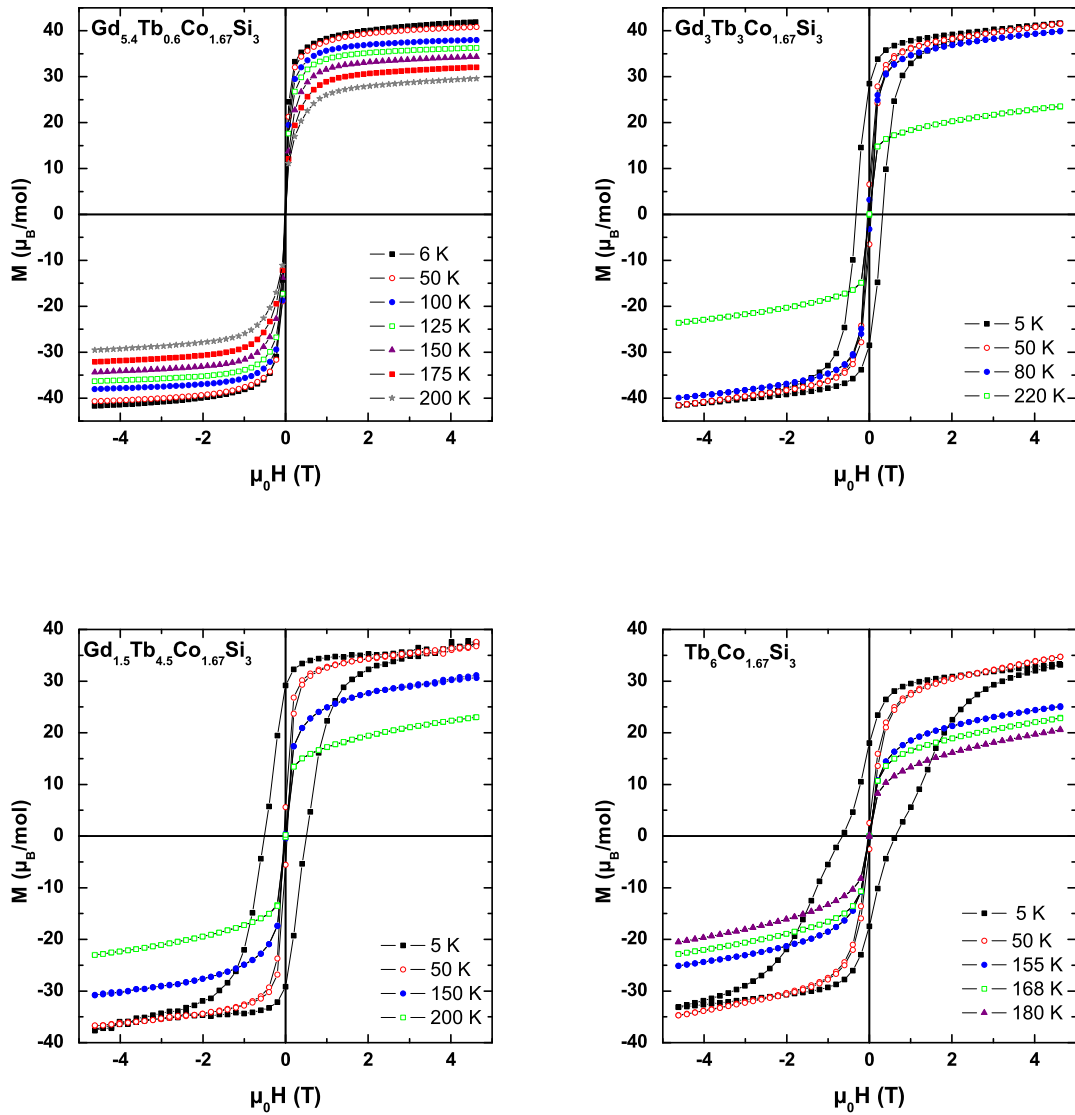


FIGURE 5.15 – Cycles d’aimantation  $M(\mu_0 H)$  pour diverses températures pour les composés de la solution solide  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x)_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$  correspondant à  $x = 0.1, 0.5, 0.75$  et  $1$ .

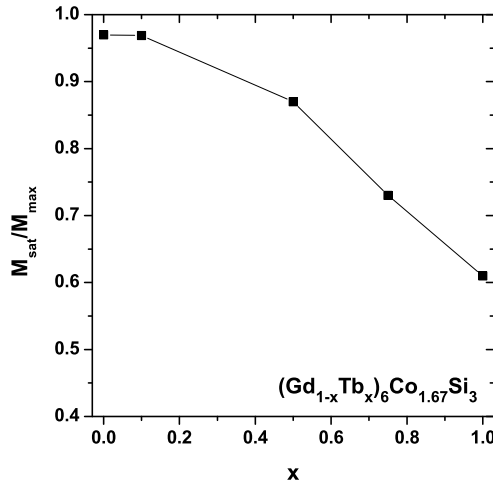


FIGURE 5.16 – Evolution en fonction de  $x$  du rapport entre l'aimantation maximale mesurée et l'aimantation maximale que l'on obtiendrait si tous les spins étaient alignés, pour la solution solide  $(Gd_{1-x}Tb_x)_6Co_{1.67}Si_3$  ( $x = 0.1, 0.5, 0.75$  et  $1$ ). Le trait continu est un guide pour les yeux.

### 5.4.2 Effet magnétocalorique

A partir des courbes d'isothermes magnétiques, nous avons mesuré l'effet magnétocalorique relatif aux composés  $Gd_3Tb_3Co_{1.67}Si_3$  ( $x = 0,5$ ) et  $Tb_6Co_{1.67}Si_3$  ( $x = 1$ ) afin d'évaluer l'évolution de l'EMC en fonction de  $x$  dans la solution solide. La méthode utilisée pour calculer la variation d'entropie magnétique isotherme  $\Delta S_m$  et la variation de température adiabatique  $\Delta T_{ad}$  est identique à celle décrite précédemment pour  $Gd_6Co_{1.67}Si_3$  et  $Gd_6Co_{4.85}$ . L'évolution de l'effet magnétocalorique en fonction de la température est représenté à la figure 5.17 pour des champs appliqués de 2 et 4,6 T.

L'effet magnétocalorique est maximal à 240 K pour  $Gd_3Tb_3Co_{1.67}Si_3$  et autour de 180 K pour  $Tb_6Co_{1.67}Si_3$ . On note que les pics sont larges par rapport à ceux calculés pour  $Gd_6Co_{1.67}Si_3$ , surtout pour le composé  $Gd_3Tb_3Co_{1.67}Si_3$ , car la seconde transition magnétique à 215 K pour  $x = 0.5$  et 171 K pour  $x = 1$ , induit également un effet magnétocalorique. Le tableau 5.3 regroupe les valeurs maximales de  $\Delta S_m$  et de  $\Delta T_{ad}$  pour les trois composés  $Gd_6Co_{1.67}Si_3$ ,  $Gd_3Tb_3Co_{1.67}Si_3$  et  $Tb_6Co_{1.67}Si_3$ . On remarque que les valeurs de variation d'entropie magnétique sont très proches pour les trois composés. En effet, même si les structures magnétiques des composés contenant du terbium ne sont pas purement ferromagnétiques (comme on le verra pour  $Tb_6Co_{1.67}Si_3$ ), cas moins favorable pour l'EMC, la valeur du moment magnétique du terbium ( $9 \mu_B$ ) est supérieure à celle du gadolinium ( $7 \mu_B$ ). On peut donc supposer que ces deux effets antagonistes sur

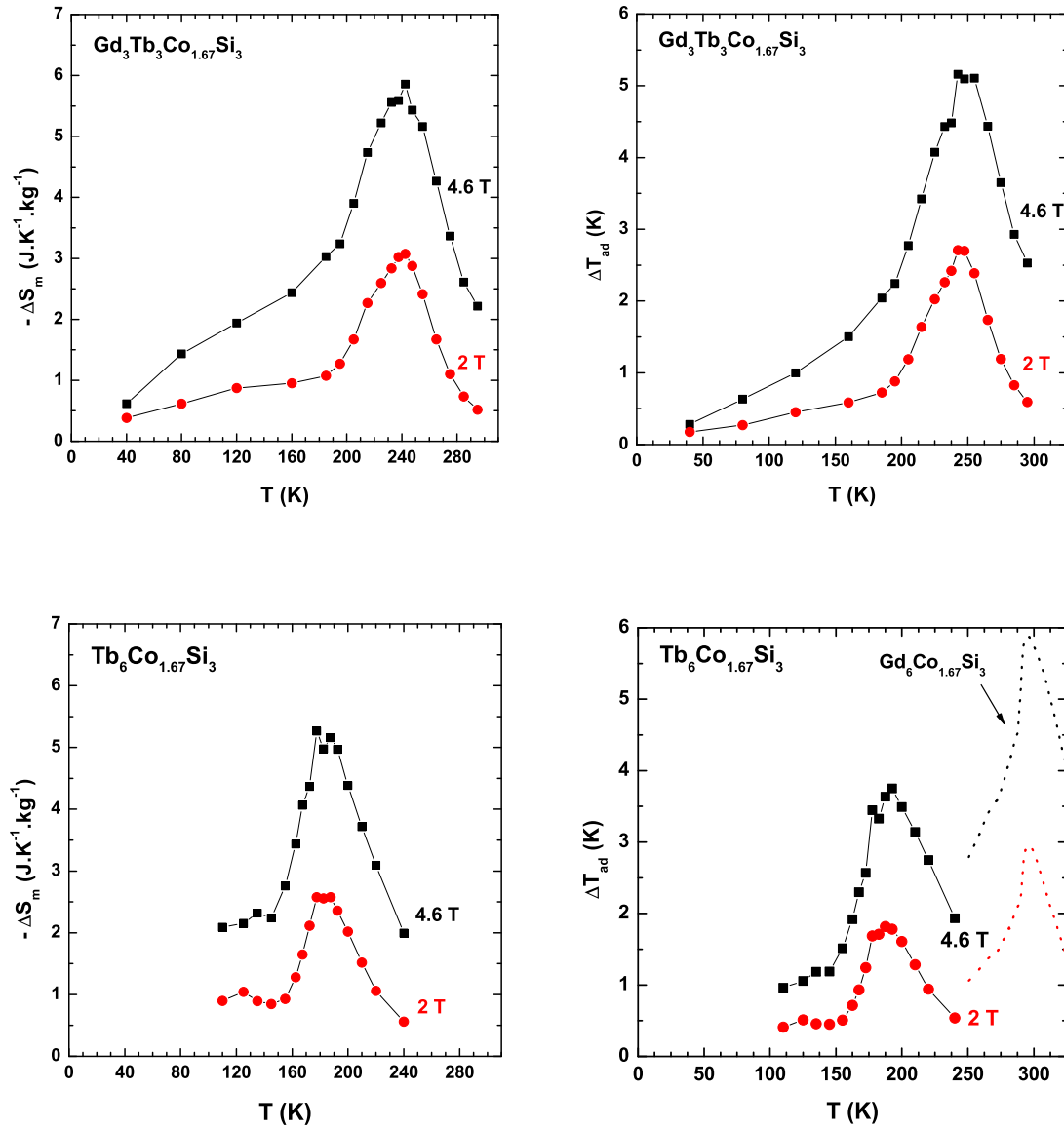


FIGURE 5.17 – Dépendance en température de la variation d'entropie magnétique isotherme  $\Delta S_m$  et de la variation de température adiabatique  $\Delta T_{ad}$  de  $\text{Gd}_3\text{Tb}_3\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$  et de  $\text{Tb}_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$  pour  $\Delta H = 2$  et  $4,6$  T. La variation de  $\Delta T_{ad}$  pour  $\text{Gd}_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$  est représenté en pointillés à titre comparatif.

l'EMC se compensent en partie. Concernant la variation de température adiabatique maximale, elle diminue lorsque la quantité relative de Tb augmente car  $\Delta S_m$  reste à peu près constant alors que la température d'ordre diminue (Rappelons que  $\Delta T_{ad}(T) \simeq -\frac{T}{C(T)_{H=0}} \Delta S_m(T)_{\Delta H}$ ). Finalement, le composé ternaire  $\text{Gd}_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$  reste le plus intéressant du point de vue de l'effet magnétocalorique, en vue d'applications autour de la température ambiante (réfrigération, climatisation...).



	$\Delta S_m$ (2 T) ( $J.K^{-1}.kg^{-1}$ )	$\Delta S_m$ (4,8 T) ( $J.K^{-1}.kg^{-1}$ )	$\Delta T_{ad}$ (K) (2 T)	$\Delta T_{ad}$ (K) (4,8 T)
$Gd_6Co_{1.67}Si_3$	- 2,9	-5,7	3,1	6,1
$Gd_3Tb_3Co_{1.67}Si_3$	-3,1	-5,9	2,7	5,2
$Tb_6Co_{1.67}Si_3$	-2,6	-5,3	1,8	3,8

TABLE 5.3 – *Effet magnétocalorique maximal de  $Gd_6Co_{1.67}Si_3$ ,  $Gd_3Tb_3Co_{1.67}Si_3$  et  $Tb_6Co_{1.67}Si_3$ .*

## 5.5 Conclusion

L'analyse des propriétés magnétiques des siliciures ternaires  $Gd_6Co_{1.67}Si_3$  et  $Gd_6Ni_{1.67}Si_3$  a révélé une mise en ordre ferromagnétique autour de la température ambiante et un effet magnétocalorique significatif même s'il reste inférieur à celui du gadolinium pur.

Par ailleurs, nos travaux de synthèse et de caractérisation des phases autour de la composition  $Gd_4Co_3$  a permis d'établir l'existence d'une phase unique de composition  $Gd_6Co_{4.85}$  qui possède une seule transition magnétique, de type ferro- ou ferrimagnétique, à 219(1) K. Il n'existe donc pas de solution solide autour de cette composition ni de seconde transition magnétique comme cela a pu être reporté dans la littérature à plusieurs reprises. En élargissant ce travail à d'autres terres rares, il serait intéressant de vérifier la stoechiométrie des composés binaires de composition nominale  $R_4Co_3$ .

Enfin, l'étude menée sur plusieurs phases de la solution solide  $(Gd_{1-x}Tb_x)_6Co_{1.67}Si_3$  a montré un comportement magnétique assez original avec notamment la présence de deux transitions magnétiques dès que l'on remplace Gd par Tb. Cependant la nature de ces transitions qui dépend a priori de la composition, reste mal comprise. D'autre part, la présence d'impuretés dans ces échantillons rend délicate l'analyse des propriétés magnétiques intrinsèques à la solution solide. Mais il apparaît clairement que la température de Curie peut être linéairement modulée entre 294 K et 186 K. Cela pourrait permettre d'élargir le domaine d'application de l'effet magnétocalorique de  $Gd_6Co_{1.67}Si_3$  autour de l'ambiante (294 K-260 K) tout en maintenant ce dernier quasiment constant et réversible.

Propriétés et structures magnétiques  
des siliciures  $R_6T_{1.67}Si_3$  et  $Ce_5Ni_{1.85}Si_3$   
( $R = Ce, Nd, Tb$  et  $T = Co, Ni$ )

---

Dans le cadre de notre étude des composés de type  $R_6T_{1.67}Si_3$ , nous avons analysé dans le chapitre 5 les propriétés magnétiques et magnétocaloriques des composés à base de gadolinium de cette famille ainsi que de la solution solide  $(Gd, Tb)_6Co_{1.67}Si_3$ .

Ce dernier chapitre est maintenant consacré aux siliciures ternaires  $R_6T_{1.67}Si_3$  à base de Ce, Nd et Tb. En particulier, l'essentiel de ce travail est consacré à la détermination des structures magnétiques de ces composés.

Une première partie sera dédiée à l'étude comparative des structures magnétiques des siliciures  $Nd_6Co_{1.67}Si_3$  et  $Nd_6Ni_{1.67}Si_3$  qui montrera l'effet de la substitution du cobalt par le nickel, puis, nous nous intéresserons au siliciure  $Tb_6Co_{1.67}Si_3$ . En effet, les propriétés magnétiques originales à basse température de ces phases suscitent beaucoup d'intérêt au sein de la communauté scientifique ces dernières années [158] [159] [133] [132].

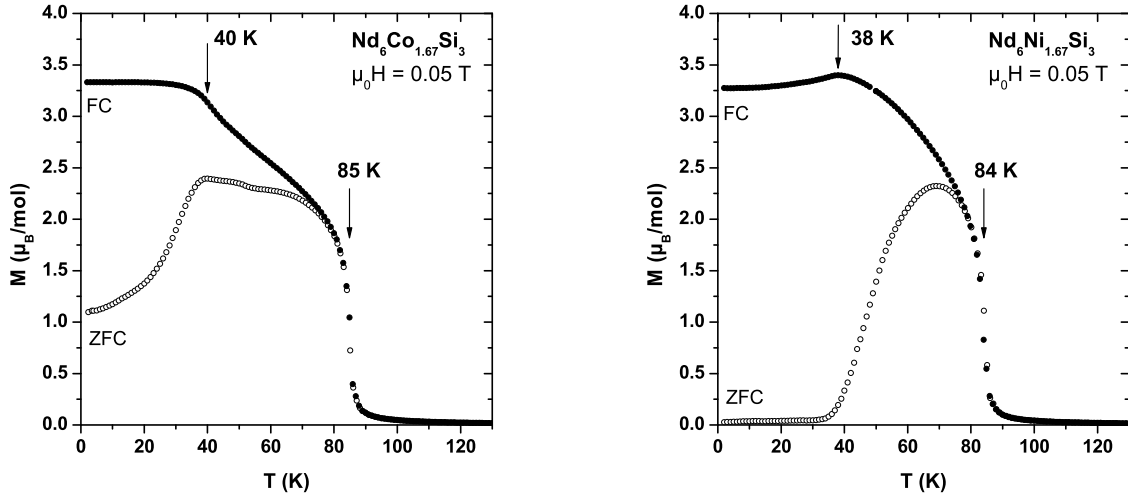
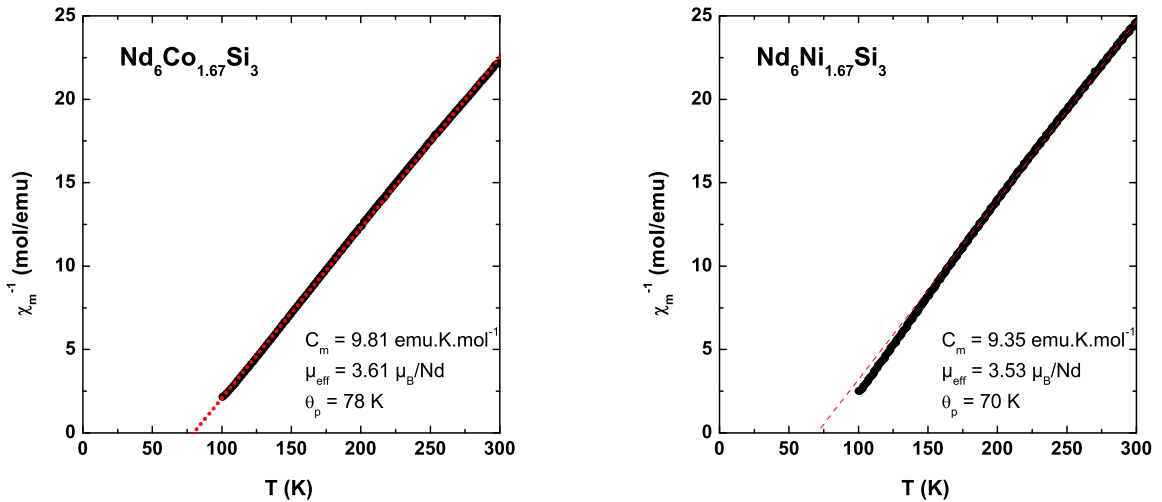
Enfin, nous présenterons les différents types d'ordre magnétiques existant dans les composés  $Ce_6Co_{1.67}Si_3$ ,  $Ce_6Ni_{1.67}Si_3$  et  $Ce_5Ni_{1.85}Si_3$  pour lesquels plusieurs travaux antérieurs ont montré qu'il s'agissait de systèmes Kondo modérés [160] [161] [126].

## 6.1 $Nd_6Co_{1.67}Si_3$ et $Nd_6Ni_{1.67}Si_3$

### 6.1.1 Propriétés magnétiques

L'aimantation en fonction de la température de  $Nd_6Co_{1.67}Si_3$  et de  $Nd_6Ni_{1.67}Si_3$  a été mesurée (fig. 6.1). Les courbes d'aimantation réalisées après avoir refroidi l'échantillon sans champ magnétique appliqué (courbe ZFC) et sous champ appliqué (courbe FC) sont très différentes à basse température, indiquant que l'aimantation  $M(T)$  est fortement dépendante de l'histoire magnétique de l'échantillon. L'irréversibilité entre les courbes FC et ZFC apparaît au voisinage de 84-85 K. Pour  $Nd_6Co_{1.67}Si_3$ , la courbe ZFC révèle un maximum à  $T' = 40(3)$  K puis une forte diminution à  $T_C = 85(1)$  K (point d'inflexion de  $M(T)$ ). En revanche, lorsque la température décroît, deux sauts sont observés à  $T_C$  et  $T'$  sur la courbe FC. Ces résultats suggèrent l'existence de deux transitions magnétiques pour ce siliciure, dont une de type ferro- ou ferrimagnétique à  $T_C$ . Pour  $Nd_6Ni_{1.67}Si_3$ , on constate également deux transitions à  $T_C = 84(1)$  K et  $T' = 38(3)$  K. Mais la transition à 38 K se matérialise par un maximum sur la courbe FC et un point d'inflexion sur la courbe ZFC. Finalement, bien que les deux siliciures aient une structure cristalline très proche, leurs comportements magnétiques en dessous de 84 K sont significativement différents.

La figure 6.2 présente l'inverse de la susceptibilité paramagnétique  $\chi_m^{-1}(T)$  pour les deux

FIGURE 6.1 – Variation thermique de l'aimantation de  $\text{Nd}_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$  et de  $\text{Nd}_6\text{Ni}_{1.67}\text{Si}_3$ .FIGURE 6.2 – Susceptibilité paramagnétique inverse de  $\text{Nd}_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$  et de  $\text{Nd}_6\text{Ni}_{1.67}\text{Si}_3$  (champ appliqué  $\mu_0H = 4$  et  $3$  T respectivement). Le trait discontinu correspond à l'ajustement par une loi de type Curie-Weiss.

siliciures. Ces courbes suivent une loi de type Curie-Weiss  $\chi_m^{-1}(T) = (T - \theta_p)/C_m$  respectivement au dessus de 120 et 150 K environ. Leurs ajustements fournissent les paramètres suivants :  $\theta_p = 78$  K,  $C_m = 9,81 \text{ emu.K.mol}^{-1}$  et  $\mu_{eff} = 3,61 \mu_B/\text{Nd}$  pour  $\text{Nd}_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$ , et  $\theta_p = 70$  K,  $C_m = 9,35 \text{ emu.K.mol}^{-1}$  et  $\mu_{eff} = 3,53 \mu_B/\text{Nd}$  pour  $\text{Nd}_6\text{Ni}_{1.67}\text{Si}_3$ . Le signe positif des températures de Curie paramagnétiques confirment la prédominance d'interactions ferromagnétiques

au dessus de la température d'ordre. D'autre part, les valeurs des moments effectifs, proches de la valeur théorique attendue pour l'ion  $Nd^{3+}$  ( $3,62 \mu_B$ ), indiquent que les atomes Co et Ni ne sont pas porteurs de moment magnétique. Ce résultat est cohérent avec le faible pourcentage atomique d'élément de transition dans ces structures.

Les courbes  $C_p(T)$  de chaleur spécifique des deux siliciures ternaires (fig. 6.3) mettent clairement en évidence un pic de type  $\lambda$  à 84 K, confirmant ainsi l'existence d'une transition magnétique à cette température. Aucune anomalie n'apparaît clairement autour de 40 K pour les deux composés, cependant, on observe une légère rupture de pente autour de 36 K pour  $Nd_6Ni_{1.67}Si_3$ . Ce résultat indique que l'entropie associée à cette seconde transition est assez faible pour les deux siliciures. Notons que la courbe obtenue pour  $Nd_6Co_{1.67}Si_3$  est en très bon accord avec celle référencée dans la littérature par Mohapatra *et al.* [159].

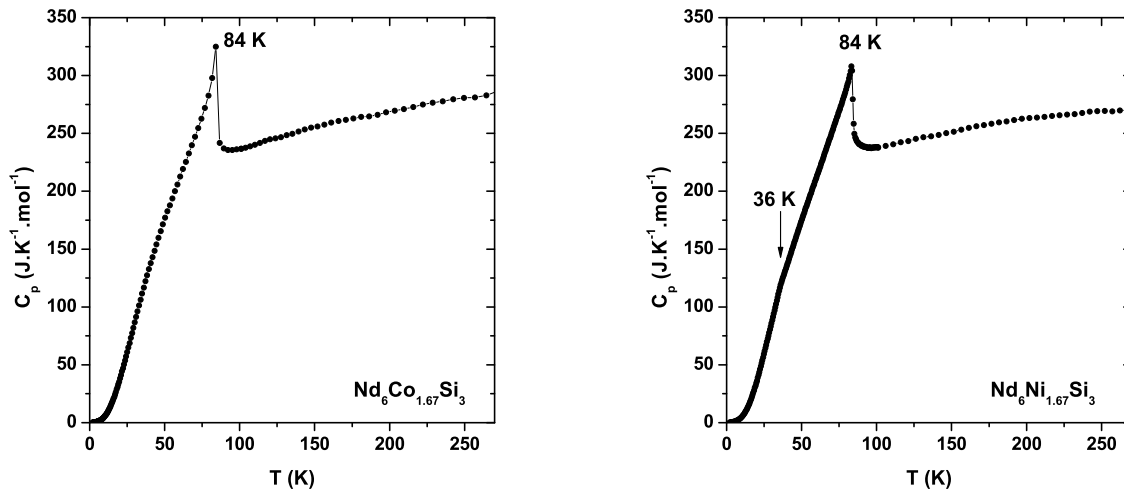


FIGURE 6.3 – Dépendance en température de la chaleur spécifique à champ nul de  $Nd_6Co_{1.67}Si_3$  et de  $Nd_6Ni_{1.67}Si_3$ .

Afin de mieux comprendre ce qui se passe en dessous de la première transition magnétique à 84 K, l'évolution de l'aimantation en fonction du champ a été mesurée pour les deux siliciures. Les cycles magnétiques entre -4,6 et 4,6 T sont donnés à la figure 6.4 pour  $T = 6, 38$  et 60 K. A 60 et 38 K, on observe pour les deux siliciures un comportement caractéristique d'un composé ferromagnétique avec une brusque augmentation de l'aimantation avec le champ puis une tendance à la saturation (à 38 K). La rémanence magnétique augmente quand la température décroît. En dessous de 38 K, le comportement magnétique des deux siliciures diffère. Pour  $Nd_6Ni_{1.67}Si_3$ , le cycle à 6 K présente une coercivité importante proche de 1,7 T et révèle une transition méta-

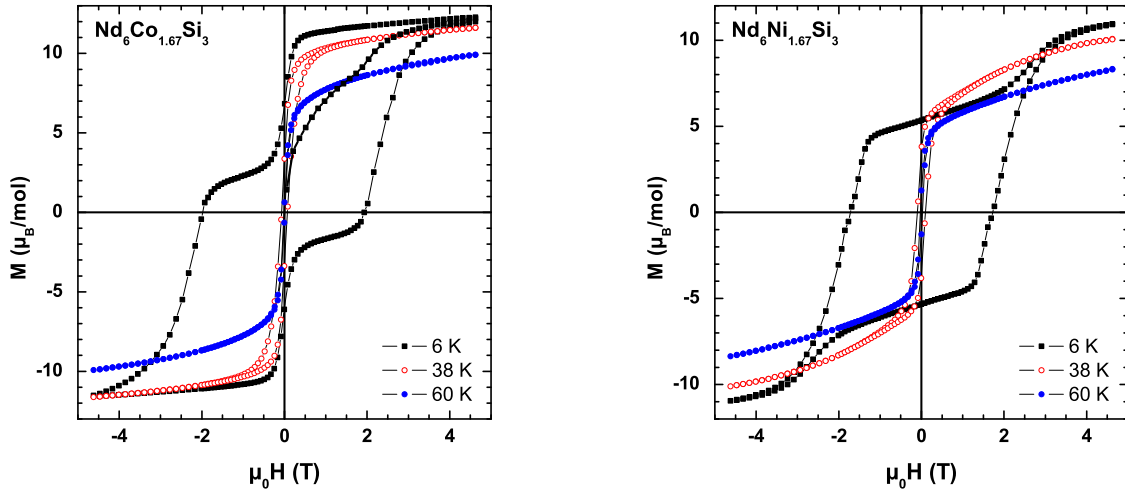


FIGURE 6.4 – Dépendance en fonction du champ magnétique de l'aimantation de  $\text{Nd}_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$  et de  $\text{Nd}_6\text{Ni}_{1.67}\text{Si}_3$  pour  $T = 60, 38$  et  $6$  K. La courbe de première aimantation à  $6$  K est également représentée pour le composé à base de Co.

magnétique induite par un champ critique d'environ  $2,6$  T. Une faible hystérèse est associée à cette transition métamagnétique. Par ailleurs, l'aimantation mesurée à  $4,6$  T,  $1,82 \mu_B/\text{Nd}$ , est notablement plus faible que celle attendue pour le moment magnétique de l'ion  $\text{Nd}^{3+}$ , soit  $3,27 \mu_B$ . Ces résultats suggèrent un comportement non purement ferromagnétique pour  $\text{Nd}_6\text{Ni}_{1.67}\text{Si}_3$ , avec un effet important d'accrochage des parois de domaines magnétiques dans les cristallites à basse température. La faible valeur de l'aimantation peut aussi s'expliquer par des effets de champ cristallin.

Concernant  $\text{Nd}_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$ , le comportement magnétique à  $6$  K est plus complexe : le cycle d'hystérésis met également en évidence une forte rémanence ( $0,98 \mu_B/\text{Nd}$ ) mais présente deux transitions de nature différente de celles observées pour le composé à base de nickel. En particulier, une forte hystérèse est associée à ces transitions. On observe un saut sur la courbe de première aimantation à  $2$  T environ. L'aimantation à  $4,6$  T et  $6$  K atteint  $1,93 \mu_B/\text{Nd}$ , soit légèrement plus que celle relative à  $\text{Nd}_6\text{Ni}_{1.67}\text{Si}_3$ , mais reste nettement inférieure à la valeur théorique de  $3,27 \mu_B$ . Finalement, comme pour  $\text{Nd}_6\text{Ni}_{1.67}\text{Si}_3$ , la structure magnétique du composé à base de cobalt à basse température semble plus complexe que celle d'un composé ferromagnétique pur. Notons que d'après Mohapatra *et al.*, les isothermes magnétiques mesurées en dessous de  $6$  K révèlent l'existence de transitions du premier ordre induites par le champ, notamment sur les courbes de première aimantation [159]. Ces données supplémentaires confirment un comportement magnétique complexe à très basse température lorsqu'un champ est appliqué.

Afin de mieux comprendre la nature de ces transitions magnétiques, les deux siliciures à base de Nd ont été étudiés par diffraction neutronique sur poudre pour déterminer leurs structures magnétiques.

### 6.1.2 Structures magnétiques de $Nd_6Co_{1.67}Si_3$ et $Nd_6Ni_{1.67}Si_3$

#### Structure magnétique de $Nd_6Co_{1.67}Si_3$

Pour déterminer la structure magnétique de  $Nd_6Co_{1.67}Si_3$  en fonction de la température, une série de diffractogrammes de neutrons sur poudre a été enregistrée sur le spectromètre G4.1 à 290 K puis entre 102 et 1,5 K (fig. 6.5).

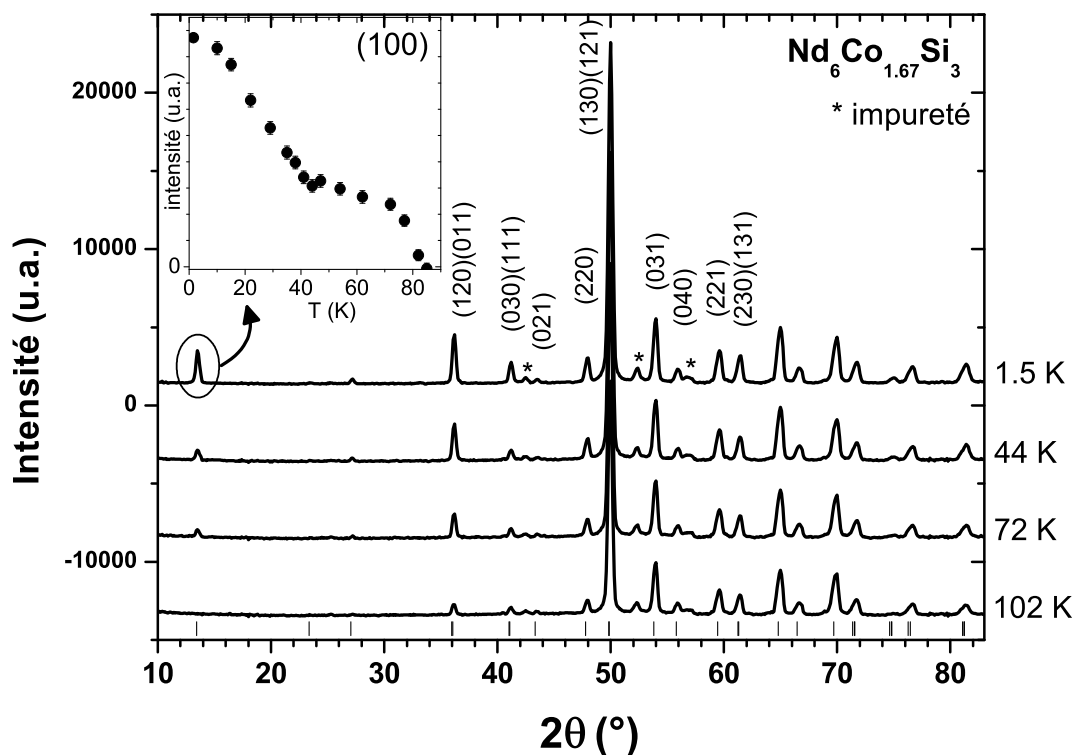


FIGURE 6.5 – Diagrammes de diffraction de neutrons de  $Nd_6Co_{1.67}Si_3$  à 102, 72, 44 et 1,5 K. Les indices de Miller sont indiqués pour  $2\theta < 64^\circ$  et les barres correspondent aux positions de Bragg nucléaires. L'encart représente l'intensité intégrée du pic (100) en fonction de la température.

A 102 K, comme à 290 K, les contributions sont toutes d'origine nucléaire et s'indexent avec le groupe d'espace  $P6_3/m$ . Cependant, quelques pics de faible intensité ne sont pas indexés, essentiellement trois pics à  $2\theta = 42,2^\circ$ ,  $52,2^\circ$  et  $56,6^\circ$ , indiquant la présence d'une impureté. Cette phase parasite correspond à la phase Nd<sub>5</sub>Co<sub>1.0(2)</sub>Si<sub>2.0(2)</sub> qui a été révélée auparavant par analyse chimique et des rayons X (voir chapitre 4). En effet, ces pics s'indexent avec le groupe d'espace  $I4/mcm$  avec les paramètres cristallins  $a = 7,72 \text{ \AA}$  et  $c = 13,76 \text{ \AA}$  à 290 K. Ces résultats sont donc en accord avec ceux issus de la diffraction des rayons X. Concernant la phase principale, l'affinement du diagramme est en très bon accord ( $R_B = 4,8\%$ ) avec les paramètres structuraux déduits de la diffraction sur monocristal. Ces paramètres seront utilisés pour la suite de cette étude. Notons que les paramètres cristallins sont égaux à  $a = 11,975(1) \text{ \AA}$  et  $c = 4,245(1) \text{ \AA}$  à 290 K.

En dessous de 85 K, des contributions d'origine magnétique apparaissent sur les pics nucléaires, indiquant une mise en ordre ferro- ou ferrimagnétique en accord avec les mesures d'aimantation et de chaleur spécifique ( $T_C = 84 \text{ K}$ ). De plus, aucun pic supplémentaire n'apparaît jusqu'à 1,5 K (fig. 6.5). Les réflexions d'origine magnétique s'indexent donc avec le vecteur de propagation  $\vec{k} = (000)$  entre 1,5 K et  $T_C$ , ce qui signifie que la maille magnétique est équivalente à la maille nucléaire dans ce domaine de température. Cependant, la dépendance en température de l'intensité des contributions magnétiques ne varie pas classiquement : on observe la saturation de l'intensité de certains pics magnétiques autour de 40 K suivie par une nouvelle augmentation en dessous de cette température. Par exemple, la variation thermique de l'intensité intégrée du pic (100) (encart fig. 6.5), montre une saturation à 40 K environ. Ce résultat indique un changement dans le comportement magnétique de Nd<sub>6</sub>Co<sub>1.67</sub>Si<sub>3</sub> autour de 40 K. Ceci est cohérent avec les mesures d'aimantation qui révèlent une seconde transition magnétique à  $T' = 40 \text{ K}$ .

Pour déterminer la structure magnétique de Nd<sub>6</sub>Co<sub>1.67</sub>Si<sub>3</sub>, il faut donc connaître les moments magnétiques portés par les 12 atomes magnétiques de la maille puisque les atomes Nd occupent 2 sites  $6h$ . Rappelons que d'après les mesures de susceptibilité, Co n'est pas magnétique dans cette structure. Étant donné le nombre important d'atomes magnétiques dans la maille, il est utile d'effectuer une analyse de symétrie en utilisant la théorie des groupes [162]. Cette analyse fournit des relations entre les moments magnétiques des atomes de Nd pour chaque site  $6h$  (Nd1 et Nd2). Ces relations dépendent des éléments de symétrie du sous groupe d'espace qui laissent  $\vec{k}$  invariant. Le programme BASIREPS fournit 6 représentations irréductibles (R.I.) associées au groupe d'espace  $P6_3/m$  et au vecteur de propagation  $\vec{k} = (000)$  pour chaque site  $6h$  [163]. Les vecteurs de base de ces représentations irréductibles sont détaillés dans le tableau 6.1. La structure magnétique peut alors correspondre à l'une de ces R.I. ou à une combinaison linéaire de plusieurs de ces R.I.. Pour chaque R.I., les composantes des moments des atomes M4 ( $-x -y \ 3/4$ ),



M5 ( $y -x+y \ 3/4$ ) et M6 ( $x-y \ x \ 3/4$ ) sont identiques ou opposées à celles des atomes M1 ( $x \ y \ 1/4$ ), M2 ( $-y \ x-y \ 1/4$ ) et M3 ( $-x+y \ -x \ 1/4$ ) respectivement. Comme souvent dans les structures hexagonales, les R.I. correspondent à des moments qui sont soit parallèles soit perpendiculaires à l'axe  $c$ . Par exemple, les solutions qui décrivent des moments magnétiques réels et parallèles à l'axe hexagonal mettent en jeu  $\Gamma 1$  (solution  $+++$ ) ou  $\Gamma 3 + \Gamma 5$  (solutions de type  $+ - -$ ). Notons dans ce dernier cas, que le moment magnétique  $+$  est du point de vue valeur absolue, deux fois plus grand que chacun des deux moments notés  $-$ . De même, les solutions associées à des moments réels perpendiculaires à l'axe hexagonal font intervenir  $2\Gamma 2$  (moments à  $120^\circ$ ) d'une part et  $2\Gamma 4 + 2\Gamma 6$  (moments à  $60^\circ$  et  $120^\circ$ ) d'autre part. Mis à part avec  $\Gamma 1$  et  $\Gamma 2$ , pour obtenir des solutions réelles avec des moments de même norme, il faut combiner plusieurs R.I. entre elles puisque les R.I. de  $\Gamma 3$  à  $\Gamma 6$  sont complexes. On peut par exemple obtenir une solution avec des moments de même norme à  $60^\circ$  les uns des autres, en combinant linéairement  $\Gamma 2$ ,  $\Gamma 4$  et  $\Gamma 6$ .

R.I.	M1 ( $x \ y \ 1/4$ )	M2 ( $-y \ x-y \ 1/4$ )	M3 ( $-x+y \ -x \ 1/4$ )
$\Gamma 1$	(0 0 w)	(0 0 w)	(0 0 w)
$2\Gamma 2$	(u v 0)	(-v u-v 0)	(-u+v -u 0)
$\Gamma 3$	(0 0 w)	$-\beta$ (0 0 w)	$-\beta^*$ (0 0 w)
$2\Gamma 4$	(u v 0)	$-\beta$ (-v u-v 0)	$-\beta^*$ (-u+v -u 0)
$\Gamma 5$	(0 0 w)	$-\beta^*$ (0 0 w)	$-\beta$ (0 0 w)
$2\Gamma 6$	(u v 0)	$-\beta^*$ (-v u-v 0)	$-\beta$ (-u+v -u 0)
<hr/>			
	$\beta = \exp(\frac{2i\pi}{6})$	$\beta^* = \exp(-\frac{2i\pi}{6})$	

TABLE 6.1 – Vecteurs de base des représentations irréductibles pour un atome de Nd en position  $6h$ , associé au groupe d'espace  $P6_3/m$  et au vecteur de propagation  $\mathbf{k} = (000)$ . Pour chaque R.I. les composantes des moments des atomes  $M_4$  ( $-x -y \ 3/4$ ),  $M_5$  ( $y -x+y \ 3/4$ ) et  $M_6$  ( $x-y \ x \ 3/4$ ) sont identiques ou opposées à celles des atomes  $M_1$  ( $x \ y \ 1/4$ ),  $M_2$  ( $-y \ x-y \ 1/4$ ) and  $M_3$  ( $-x+y \ -x \ 1/4$ ) respectivement.

A 44 K, soit juste au dessus de  $T'$ , le meilleur affinement est obtenu avec la représentation  $\Gamma 1$  ( $R_{B-mag} = 4,6 \%$ ) et correspond à une structure ferromagnétique avec les moments des atomes de Nd parallèles à l'axe  $c$ . Les deux atomes Nd1 et Nd2 portent chacun un moment magnétique mais de valeur différente puisque  $\mu_1 = 1,45(8) \mu_B$  et  $\mu_2 = 2,74(8) \mu_B$  pour Nd1 et Nd2 respectivement. Cet affinement est représenté à la figure 6.6.

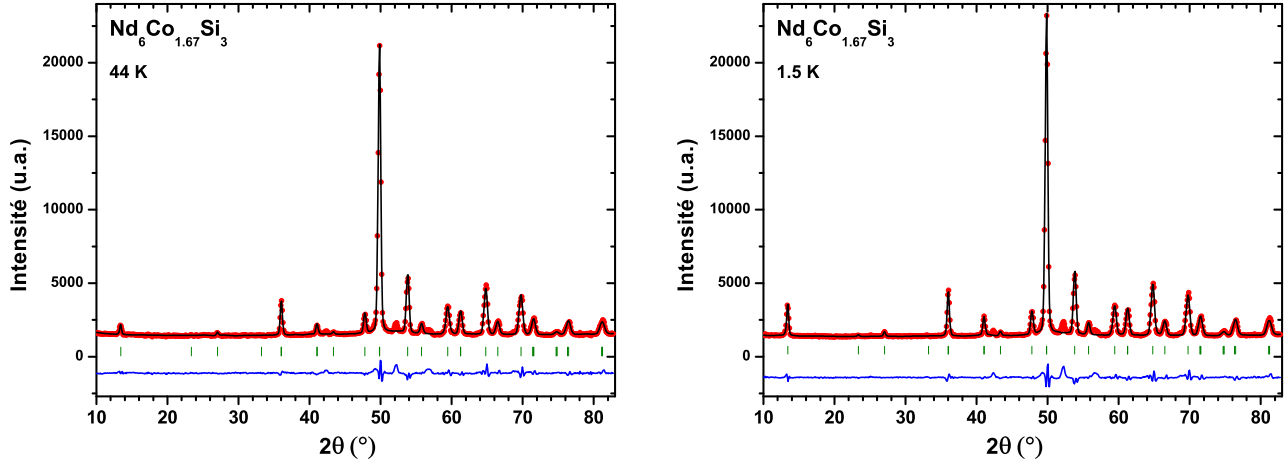


FIGURE 6.6 – Affinement des diagrammes de diffraction neutronique à 44 K (gauche) et 1,5 K (droite) de  $\text{Nd}_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$ . Les barres verticales correspondent aux positions de Bragg des phases nucléaire et magnétique.

A 1,5 K, soit en dessous de  $T'$ , le meilleur affinement des intensités magnétiques mettant en jeu une seule R.I., est également obtenu avec la représentation  $\Gamma 1$  ( $R_{B-mag} = 8,8 \%$ ). Cependant, on note que le facteur d'accord se dégrade par rapport celui obtenu à 44 K ce qui se traduit par un écart entre les intensités calculées et mesurées pour certains pics comme les pics (111) et (030) en  $2\theta = 41^\circ$ . Par conséquent, nous avons cherché une solution proche de celle-ci et nous avons testé des solutions ferromagnétiques non colinéaires en ajoutant à la composante ferromagnétique suivant l'axe  $c$  une composante dans le plan  $(a, b)$ . Toutes ces solutions ont été testées à l'aide de recuits simulés pour explorer un maximum de configurations possibles. Le meilleur affinement ( $R_{B-mag} = 3,6 \%$ ), présenté à la figure 6.6, est obtenu avec la structure magnétique dessinée à la figure 6.7 : pour chaque site Nd, les atomes M1, M2 et M3 ont une composante ferromagnétique commune parallèle à l'axe  $c$  et une composante dans le plan  $(a, b)$  à  $60^\circ$  les unes des autres ; plus exactement, l'angle entre les moments de M1 et de M2 et entre les moments de M2 et de M3 est de  $60^\circ$  et donc l'angle entre les moments de M1 et de M3 est de  $120^\circ$ . Les moments magnétiques de M4, M5 et M6 sont identiques à ceux de M1, M2 et M3 respectivement, comme à  $T > T'$ . Cet arrangement induit donc l'existence d'une composante ferromagnétique résultante dans le plan  $(a, b)$ . Cette structure est représentée à la figure 6.7a avec sa projection dans le plan  $(a, b)$  à la figure 6.7b. A 1,5 K, les valeurs des moments des atomes de néodyme sont égaux à  $\mu_1 = 2,06(10) \mu_B$  et  $\mu_2 = 3,14(9) \mu_B$  pour Nd1 et Nd2 respectivement et les angles de canting (angle entre le moment magnétique et l'axe  $c$ ) valent  $\theta_1 = 20(6)^\circ$  et  $\theta_2 = 21(3)^\circ$ , soit la même valeur compte tenu des barres d'erreurs. L'ensemble des paramètres de cet affinement est regroupé dans le tableau 6.2. On note que  $\mu_2$  atteint quasiment la valeur

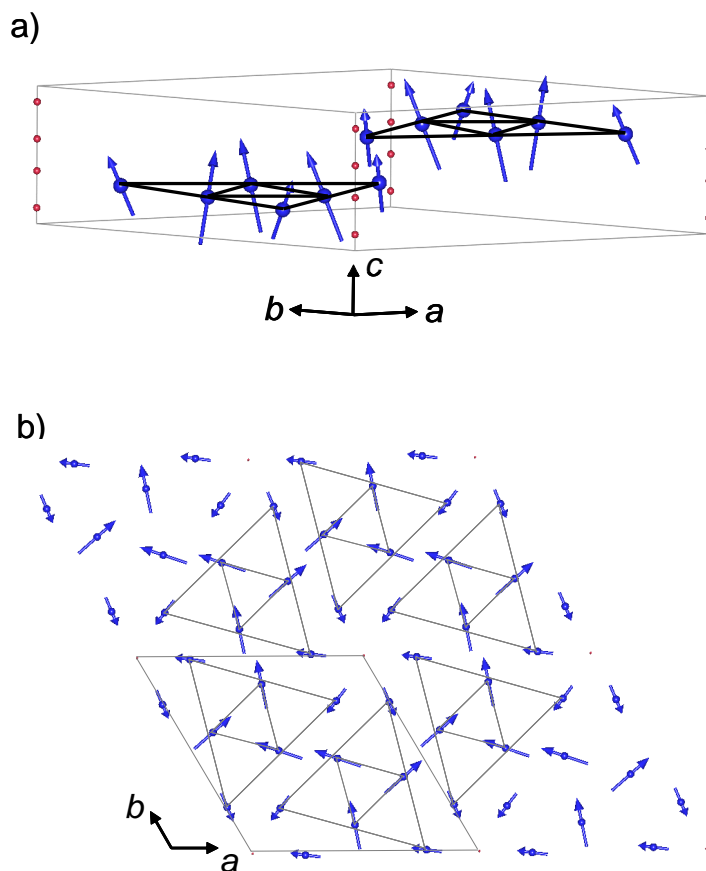


FIGURE 6.7 – Structure magnétique de  $Nd_6Co_{1.67}Si_3$  à 1,5 K (a) avec sa projection dans le plan (a, b) (b).

	a(Å)	c(Å)	atome	$\mu$ ( $\mu_B$ )	$\theta$ ( $^\circ$ )	$\gamma$ ( $^\circ$ )	$R_{B-mag}$
modèle 60°	11,961(1)	4,2363(3)	Nd1	2,06(10)	20(6)	-127(14)	3,6%
			Nd2	3,14(9)	21(3)	162(23)	
modèle 120°	11,961(1)	4,2363(3)	Nd1	1,73(9)	10(7)	15(14)	3,8 %
			Nd2	3,24(8)	20(2)	25(16)	

TABLE 6.2 – Paramètres des affinements de la structure magnétique de  $Nd_6Co_{1.67}Si_3$  à 1,5 K.  $\theta$  et  $\gamma$  sont les angles entre le moment magnétique et les axes c et a respectivement.

théorique attendue pour l'ion Nd<sup>3+</sup> (3,27  $\mu_B$ ) alors que  $\mu_1$  est plus faible. Ceci est probablement dû aux effets de champ cristallin ; en particulier, le fait que l'atome Nd1 se situe autour de la chaîne désordonnée d'atomes de Co peut expliquer la faible valeur de  $\mu_1$  (*voir chapitre 4*).

Le modèle ferromagnétique canté avec les moments dans le plan ( $a$ ,  $b$ ) à 120° les uns des autres (nommé "modèle 120°" dans le tableau 6.2) conduit à un affinement à peine moins bon ( $R_{B-mag} = 3,8\%$ ) détaillé dans le tableau 6.2. Ce modèle peut donc être également une solution à 1,5 K décrivant la structure magnétique de Nd<sub>6</sub>Co<sub>1.67</sub>Si<sub>3</sub>. Mais deux arguments penchent en faveur du modèle détaillé ci-dessus (nommé "modèle 60°") :

- la différence entre les deux affinements provient essentiellement du pic (021) en  $2\theta = 43,3^\circ$ . Dans le modèle 120°, l'intensité calculée de ce pic est supérieure de 40 % à la valeur observée ;
- la transition à T' d'une structure ferromagnétique pure à une structure cantée avec les moments à 120° dans le plan ( $a$ ,  $b$ ) induirait l'apparition d'une composante antiferromagnétique dans le plan ( $a$ ,  $b$ ). On s'attendrait donc à la présence d'un maximum à T' sur la courbe d'aimantation. Or, on observe un saut sur la courbe d'aimantation à cette température, comme pour une transition de type ferro- ou ferrimagnétique. L'émergence d'une composante résultante ferromagnétique dans le plan ( $a$ ,  $b$ ) pourrait davantage expliquer le comportement de l'aimantation à T'.

Nous avons donc choisi de garder le modèle 60° pour l'étude en température. La variation en température de  $\mu_1$  et  $\mu_2$ , déterminée à l'aide des différents diagrammes enregistrés entre 1,5 et 102 K, est représentée à la figure 6.8. Sur cette figure sont également tracées les évolutions de l'angle de canting, qui reste commun au deux atomes de Nd, et des composantes des moments suivant  $c$  et dans le plan ( $a$ ,  $b$ ). On constate que le passage entre les deux structures se fait continûment à T' = 40 K ; en particulier  $\theta$  décroît avec la température et s'annule à 40(2) K environ, ce qui est en accord avec l'apparition d'une structure ferromagnétique colinéaire à plus haute température. En outre, la variation de  $\mu_2(T)$  est "classique" alors que  $\mu_1(T)$  montre un comportement inhabituel :  $\mu_1$  semble saturer autour de T' puis augmente à nouveau en dessous de T' lorsque la structure ferromagnétique devient cantée. Par exemple, un comportement similaire a été reporté pour le composé antiferromagnétique frustré TbNiAl ( $T_N = 47$  K) qui contient 2 sites pour le Tb et qui présente une seconde transition magnétique à 23 K. Le moment relatif au sous-réseau frustré du Tb augmente fortement en dessous de 23 K alors que celui relatif au sous-réseau non frustré du Tb augmente plus régulièrement en dessous de  $T_N$ . Dans Nd<sub>6</sub>Co<sub>1.67</sub>Si<sub>3</sub>, le désordre statistique dans la colonne d'atomes de cobalt autour de laquelle se situent les atomes Nd1, joue un rôle certain dans l'évolution en température de  $\mu_1$  et expliquer ce résultat.

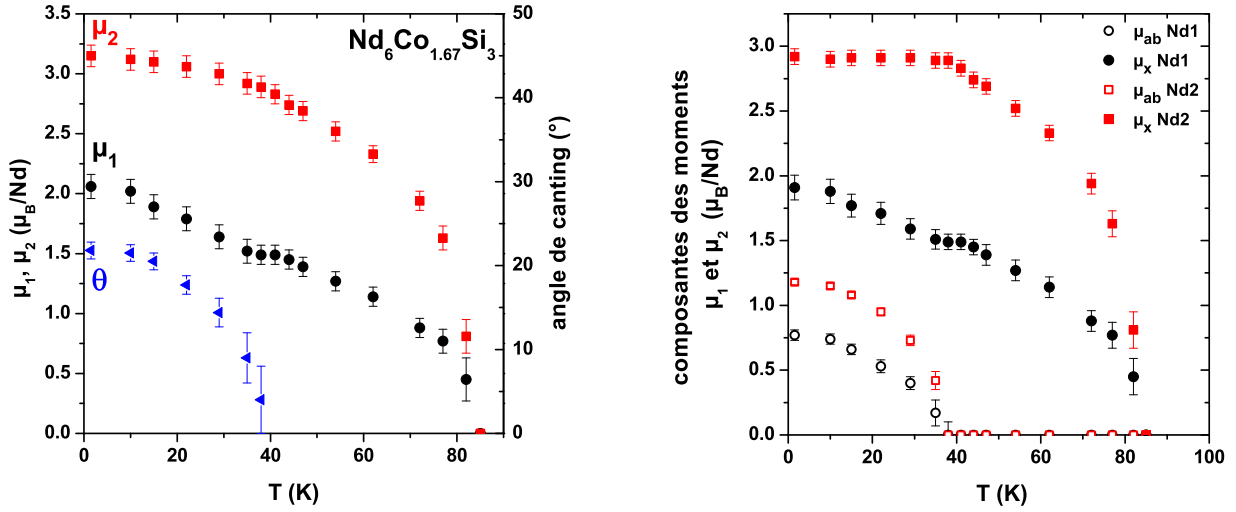


FIGURE 6.8 – *Dépendance en température de la valeur des moments  $\mu_1$  et  $\mu_2$  des atomes Nd1 et Nd2 et de l'angle de canting  $\theta$  (gauche). Évolution des composantes des moments suivant l'axe  $c$  et dans le plan  $(a, b)$  (droite).*

Nous allons comparer cette structure magnétique à celle relative à  $Nd_6Ni_{1.67}Si_3$  que nous allons maintenant déterminer.

### Structure magnétique de $Nd_6Ni_{1.67}Si_3$

Pour suivre l'évolution en température de la structure magnétique de  $Nd_6Ni_{1.67}Si_3$ , des diagrammes de diffraction de neutrons ont été enregistrés sur G4.1 entre 100 et 1,5 K. Ceux correspondants à  $T = 100, 40, 30$  et 1,5 K ainsi que la différence 1,5 - 40 K sont représentés à la figure 6.9.

A 100 K, soit au dessus de  $T_C = 84$  K, seules les contributions d'origine nucléaire sont présentes. Elles s'indexent avec le groupe d'espace  $P6_3/m$  avec les paramètres de maille suivants :  $a = 11,922(1)$  Å et  $c = 4,2644(7)$  Å. Deux pics de faible intensité ne sont pas indexés en  $2\theta = 25^\circ$  et  $57^\circ$ , ils appartiennent vraisemblablement à la phase d'impureté détectée par l'analyse chimique (*voir chapitre 4*). Rappelons que cette impureté n'a pu être identifiée. L'affinement du diagramme ( $R_{B-mag} = 3,5\%$ ) est en très bon accord avec les paramètres structuraux issus de la diffraction des rayons X sur monocristaux [123]. Ces derniers paramètres ont été conservés pour la suite de l'étude en température.

Entre 100 et 80 K, des contributions magnétiques apparaissent sur certains pics de Bragg d'origine nucléaire, indiquant une mise en ordre de type ferro- ou ferrimagnétique comme pour

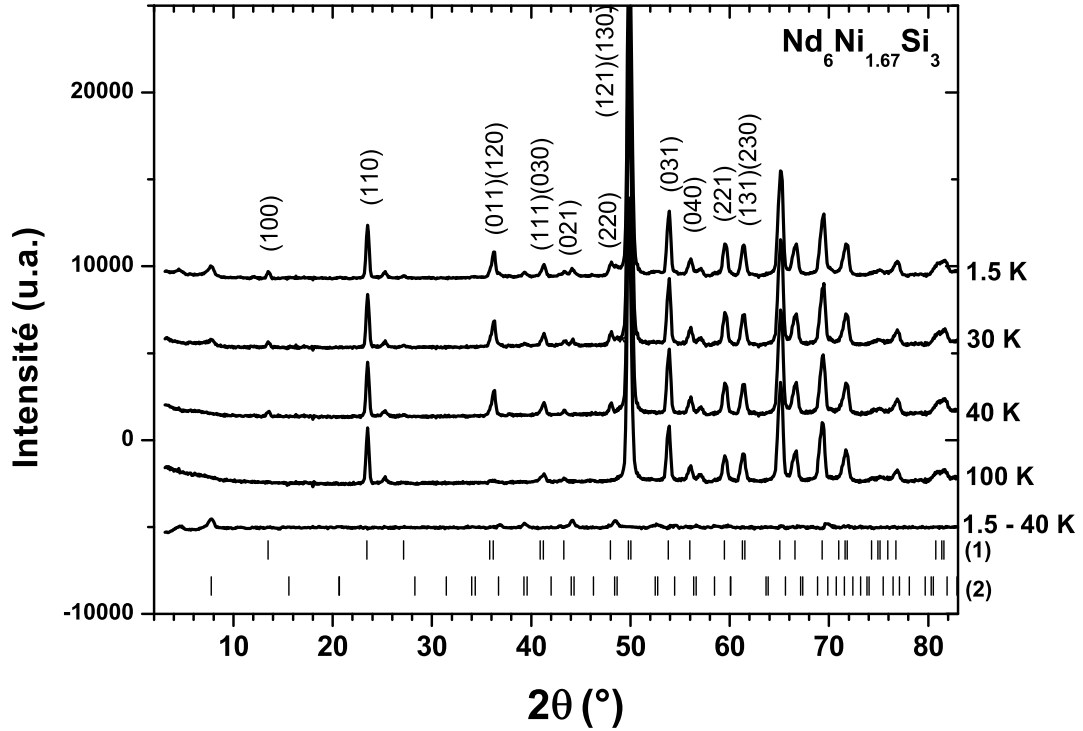


FIGURE 6.9 – Diagrammes de diffraction de neutrons de  $\text{Nd}_6\text{Ni}_{1.67}\text{Si}_3$  à 100, 40, 30, 1,5 K et diagramme différence 1.5-40 K. Les indices de Miller sont indiqués pour  $2\theta < 64^\circ$  et les barres correspondent aux positions de Bragg (1) nucléaires et magnétiques associées à  $\mathbf{k} = (0\ 0\ 0)$  et (2) magnétiques associées à  $\mathbf{k} = (1/3\ 1/3\ 0)$ .

le composé isotype au cobalt. Cette observation est en accord avec les mesures d'aimantation et de chaleur spécifique. Aucun pic magnétique n'est visible en dehors des contributions nucléaires jusqu'à 40 K (fig. 6.9). Les pics magnétiques s'indexent donc avec le vecteur de propagation  $\vec{k} = (000)$  entre  $T_C$  et 40 K, ce qui signifie que la structure magnétique peut être décrite dans la maille nucléaire dans ce domaine de température. L'analyse de symétrie réalisée précédemment pour  $\text{Nd}_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$  s'avère donc identique dans ce cas puisque les conditions d'utilisation sont les mêmes. A 40 K, le meilleur affinement des données expérimentales est obtenu avec la représentation  $\Gamma_1$  ( $R_{B\text{-nucl}} = 3,9\%$  et  $R_{B\text{-mag}} = 4,8\%$ ) et correspond à un ordre ferromagnétique avec les moments parallèles à l'axe  $c$  pour les deux atomes de néodyme. Il s'agit donc de la même structure magnétique que celle déterminée pour  $\text{Nd}_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$ , ce qui est cohérent avec leur comportement magnétique similaire entre 40 et 84 K. Cet affinement est représenté à la figure 6.10. Les valeurs affinées des moments magnétiques sont égales à  $\mu_1 = 1,58(5)\ \mu_B$  et  $\mu_2 = 2,48(5)\ \mu_B$  pour Nd1 et Nd2 respectivement à 40 K.

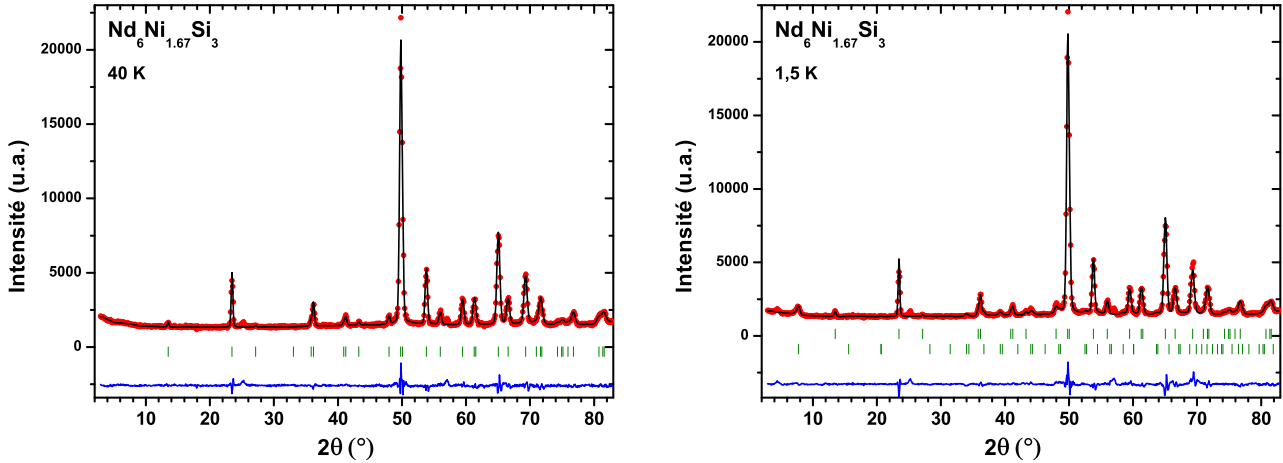


FIGURE 6.10 – Affinement des diagrammes de diffraction neutronique à 40 K (gauche) et 1,5 K (droite) de  $Nd_6Ni_{1.67}Si_3$ . Les barres verticales correspondent aux positions de Bragg des phases nucléaire et magnétique.

En dessous de 40 K, les contributions d'origine magnétique indexées avec  $\vec{k} = (0\ 0\ 0)$  n'évo-  
luent quasiment plus alors que, parallèlement, quelques pics de Bragg supplémentaires appa-  
raissent en dehors des raies nucléaires (fig. 6.9). Ces derniers révèlent l'apparition d'une nouvelle  
composante magnétique dont la résultante est nulle. Ces pics additionnels s'indexent avec le  
vecteur de propagation  $\vec{k} = (1/3\ 1/3\ 0)$ . La maille magnétique correspondante ( $3a \times 3b \times c$ )  
est donc 3 fois plus grande que la maille nucléaire le long des axes  $a$  et  $b$ . Notons qu'un pic de  
très faible intensité en  $2\theta = 4,5^\circ$  ne pousse qu'en dessous de 30 K (fig.6.9) et ne s'indexe pas  
avec le vecteur de modulation  $\vec{k} = (1/3\ 1/3\ 0)$  mais pourrait s'indexer avec  $\vec{k} = (1/3\ 0\ 0)$ .  
Il semble donc indépendant de la famille de pics associés à  $\vec{k} = (1/3\ 1/3\ 0)$ . Étant donné le  
peu d'informations liées à cette troisième composante magnétique (un seul pic et d'intensité très  
faible), il ne nous a pas paru raisonnable de le prendre en considération dans l'affinement global.

Du point de vue de l'analyse de symétrie, les R.I. associées au groupe d'espace  $P6_3/m$ , au  
vecteur de modulation  $\vec{k} = (1/3\ 1/3\ 0)$  et au site  $6h$ , sont les mêmes que celles décrites précé-  
demment dans le tableau 6.1. Cependant le sous groupe  $G_k$  dont les éléments de symétrie laisse  
 $\vec{k}$  invariant, sépare les atomes de chaque site  $6h$  en deux "orbites" distinctes : la première est  
constituée des atomes M1, M2 et M3 en  $z=1/4$  et la seconde de M4, M5 et M6 en  $z=3/4$ , aucune  
opération de symétrie du groupe  $G_k$  ne permettant d'obtenir un atome d'une orbite à partir  
d'un atome de l'autre. Rien au niveau de la théorie des représentations ne permet donc de lier  
les paramètres  $u, v, w$  associés à une même R.I. entre les deux orbites.

A 1,5 K, parmi toutes les configurations testées notamment par recuits simulés, un seul modèle magnétique associé à  $\vec{k} = (1/3 \ 1/3 \ 0)$  aboutit à un bon affinement des pics indexés avec ce vecteur  $\vec{k}$  ( $R_{B-mag} = 13,3 \%$  pour cette composante)(fig. 6.10). Il est obtenu avec un modèle de type spirale plane (cycloïde) qui est représenté à la figure 6.11 et résulte d'une combinaison linéaire des quatre vecteurs de base de  $2\Gamma_4 + 2\Gamma_6$ . Les moments magnétiques des atomes dans chaque orbite sont à  $120^\circ$  les uns des autres et tournent d'un angle de  $120^\circ$  le long de la direction de propagation étant donné la période de la maille magnétique ( $3a \times 3b \times c$ ). Le long de la direction  $\vec{k}$ , les moments des atomes situés dans le plan  $z = 1/4$  (pointillés rouges sur la figure 6.11) tournent en sens opposé de ceux situés dans le plan  $z = 3/4$  (traits pleins noirs). En prenant en compte la composante ferromagnétique parallèle à l'axe hexagonal associée à  $\vec{k} = (0 \ 0 \ 0)$  et la composante cycloïdale dans le plan  $(a, b)$  associée à  $\vec{k} = (1/3 \ 1/3 \ 0)$ , on obtient donc une structure conique.

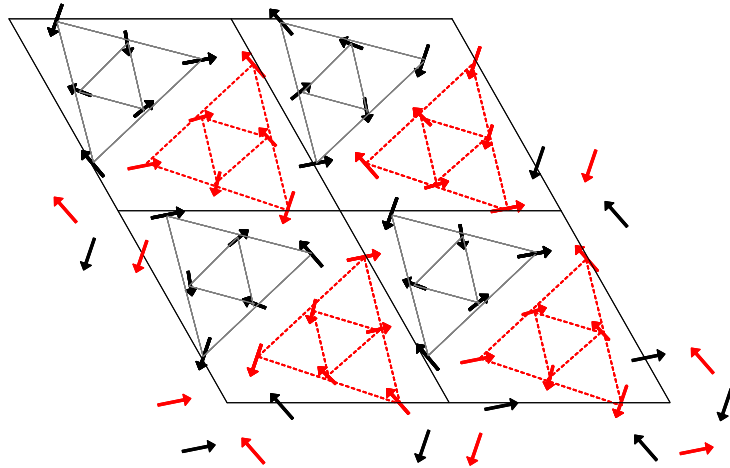


FIGURE 6.11 – *Projection dans le plan  $(a, b)$  de la structure magnétique conique de  $\text{Nd}_6\text{Ni}_{1.67}\text{Si}_3$ . Quatre mailles nucléaires sont représentées.*

A 1,5 K, les valeurs des moments sont égales à  $\mu_1 = 2,28(10) \mu_B$  et  $\mu_2 = 2,72(11) \mu_B$  pour Nd1 et Nd2 respectivement et les angles d'ouverture du cône valent  $\theta_1 = 48(3)^\circ$  et  $\theta_2 = 19(4)^\circ$ . Donc, comme observé précédemment pour  $\text{Nd}_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$ ,  $\mu_2$  est plus élevé que  $\mu_1$  et ces deux valeurs restent inférieures à celle de l'ion libre  $\text{Nd}^{3+}$  ( $3,27 \mu_B$ ). L'ensemble de ces paramètres d'affinement sont rassemblés dans le tableau 6.3.

L'affinement des diagrammes de diffraction enregistrés entre 1,5 et 100 K permet alors de tracer l'évolution des moments  $\mu_1$  et  $\mu_2$  et des angles  $\theta_1$  et  $\theta_2$  (voir fig. 6.12). Cette figure montre en particulier que les deux sous réseaux de Nd s'ordonnent à la même température, à savoir à



	$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	atome	$\mu (\mu_B)$	$\theta (^{\circ})$	$\gamma (^{\circ})$	$R_{B-mag}$
composante ferromagnétique	11,921(1)	4,2602(6)	Nd1	1,52(5)	0		3,3%
			Nd2	2,57(5)	0		
composante cycloïdale			Nd1(M1)	1,7(1)	90	-109(15)	13,3 %
			Nd1(M4)	1,7(1)	90	131(15)	
			Nd2(M'1)	0,9(2)	90	134(15)	
			Nd2(M'4)	0,9(2)	90	17(20)	
composante totale			Nd1	2,28(10)	48(3)		
			Nd2	2,72(11)	19(4)		

TABLE 6.3 – Paramètres de l’affinement de la structure magnétique de  $Nd_6Ni_{1.67}Si_3$  à 1,5 K.  $\theta$  et  $\gamma$  sont les angles entre le moment magnétique et les axes  $c$  et  $a$  respectivement.

85 K environ par extrapolation de  $\mu_1(T)$  et  $\mu_2(T)$ . D’autre part,  $\mu_1(T)$  et  $\mu_2(T)$  ont des allures similaires à celles relatives à  $Nd_6Co_{1.67}Si_3$ , avec notamment une tendance à la saturation de  $\mu_1(T)$  autour de 40 K. Concernant les angles d’ouverture de cône,  $\theta_1(T)$  et  $\theta_2(T)$  atteignent rapidement leur valeur limite en dessous T’, valeurs qui sont significativement différentes pour les deux atomes de Nd.

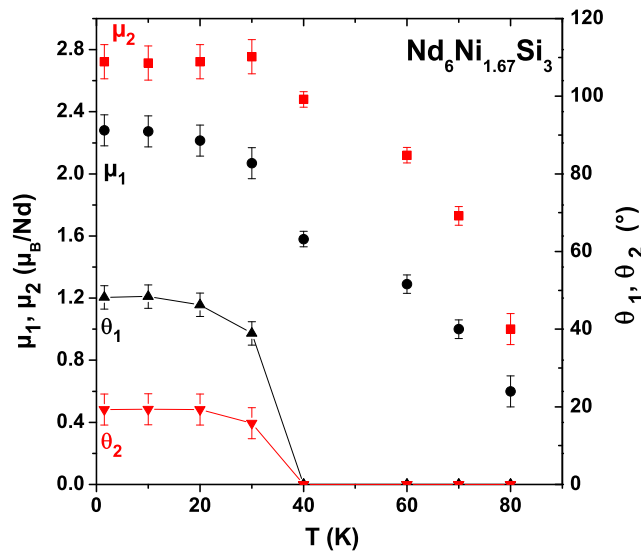


FIGURE 6.12 – Evolution thermique de la valeur des moments magnétiques  $\mu_1$  et  $\mu_2$  et des angles d’ouverture du cône  $\theta_1$  et  $\theta_2$  des moments des atomes Nd1 et Nd2 pour  $Nd_6Ni_{1.67}Si_3$ . Les traits continus sont des guides pour l’œil.

En résumé, la transition à  $T_C = 84$  K correspond à une mise en ordre ferromagnétique avec les moments parallèles à l'axe hexagonal et la transition à  $T' = 38$  K à l'établissement d'une structure conique.

Il est intéressant de faire le parallèle entre ces résultats et ceux établis pour le composé isotype à base de Pr,  $\text{Pr}_6\text{Ni}_{1.67}\text{Si}_3$  : ce siliciure présente deux transitions magnétiques, à 39,6 K et à  $\sim 32$  K. Or, à partir de mesures d'aimantation et de chaleur spécifique sur monocristal, les auteurs ont montré que la structure de ce siliciure devait posséder une composante ferromagnétique suivant l'axe  $c$  et une composante antiferromagnétique dans le plan (a, b) induisant des transitions de type "spin-flop" avec le champ [164]. Toutes ces observations sont donc également vérifiées pour  $\text{Nd}_6\text{Ni}_{1.67}\text{Si}_3$ . Cependant, la structure magnétique de  $\text{Pr}_6\text{Ni}_{1.67}\text{Si}_3$  reste à déterminer plus précisément par diffraction neutronique.

## Discussion

Les structures magnétiques de  $\text{Nd}_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$  et  $\text{Nd}_6\text{Ni}_{1.67}\text{Si}_3$  sont similaires au dessus de 40 K, à savoir ferromagnétiques avec les moments parallèles à l'axe hexagonal. Ce résultat est en accord avec l'allure identique de leur aimantation  $M(T)$  et la forme des cycles d'hystérésis, caractéristique de composés ferromagnétiques, dans ce domaine de température. Notons que la transition à la température de Curie s'accompagne également d'un effet magnétostrictif puisque le paramètre cristallin  $c$  se contracte (fig. 6.13 (gauche) pour  $\text{Nd}_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$ ).

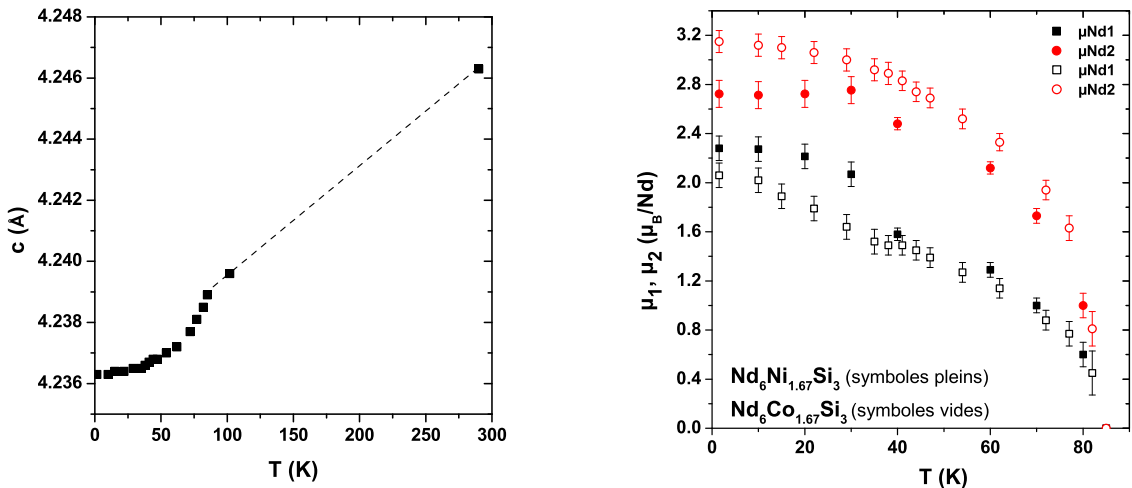


FIGURE 6.13 – Evolution thermique du paramètre cristallin  $c$  pour  $\text{Nd}_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$  (gauche). Le trait discontinu est un guide pour l'œil. Comparaison des moments magnétiques  $\mu_1(T)$  et  $\mu_2(T)$  entre  $\text{Nd}_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$  et  $\text{Nd}_6\text{Ni}_{1.67}\text{Si}_3$  (droite).

On remarque également que  $\mu_2(T)$  est supérieur pour  $Nd_6Co_{1.67}Si_3$  et inversement pour  $\mu_1(T)$  (fig. 6.13 (droite)). La valeur réduite de  $\mu_1$  à 1,5 K pour les deux siliciures, est probablement due à son environnement structural et notamment au désordre statistique dans la chaîne d'atomes Co ou Ni autour de laquelle se situent les atomes Nd1. Enfin, les valeurs  $\mu_1$  et  $\mu_2$  à basse température sont cohérentes avec l'aimantation obtenue par extrapolation linéaire de  $M$  à haut champ ( $15,6 \mu_B/mol$  (neutrons) versus  $13,8 \mu_B/mol$  (aimantation) [159] pour  $Nd_6Co_{1.67}Si_3$ ).

En dessous de 38 K, les deux structures deviennent ferromagnétiques non colinéaires mais de façons différentes : pour  $Nd_6Ni_{1.67}Si_3$ , l'apparition d'une composante cycloïdale supplémentaire dans le plan (a, b) dont la résultante est nulle se matérialise par un maximum sur la courbe  $M(T)(FC)$  comme pour une transition antiferromagnétique. De plus, l'apparition de cette structure conique s'accompagne d'une ouverture de cycle  $M(T)$  importante traduisant une forte anisotropie magnétique. La présence d'une transition métamagnétique pour  $H_C = 2,6$  T environ peut alors s'interpréter comme une réorientation des spins qui tendent à s'aligner parallèlement au champ. Le saut à cette transition est d'environ  $3 \mu_B$ , ce qui correspond en effet approximativement à la différence ( $2,73 \mu_B/Nd$ ) entre le moment total et la composante suivant z.

Concernant  $Nd_6Co_{1.67}Si_3$ , l'apparition d'un angle de canting induit également une forte ouverture du cycle d'hystérésis. Mais du fait de l'orientation relative des moments, la composante magnétique dans le plan (a, c) implique l'existence d'une résultante ferromagnétique non nulle. Cela se traduit par un saut sur la courbe d'aimantation  $M(T)(FC)$  à T'. Les cycles d'hystérésis sont plus compliqués à interpréter : en effet, le fait que la structure ne soit pas colinéaire permet d'envisager des réorientations de spins qui peuvent être différentes entre les deux sites Nd. Mais ce type de transition induite par le champ n'explique pas de tels sauts dans la courbe  $M(H)$  à 6 K. D'autres paramètres sont certainement à prendre en compte (déplacements de parois, nucléation...) et des mesures de diffraction neutronique sous champ seraient nécessaires pour comprendre ces résultats. En particulier, elles pourraient expliquer les transitions du premier ordre induites par le champ en dessous de 6 K [159]. L'anomalie assez large visible sur la courbe de susceptibilité  $ac$  autour de 30 K [159] est probablement due à la réorientation continue des moments de  $0^\circ$  à  $21^\circ$  entre 40 et 1,5 K. Cela permet aussi de comprendre pourquoi cette transition est très peu visible sur la courbe de chaleur spécifique  $C_p(T)$  (fig. 6.3). Pour  $Nd_6Ni_{1.67}Si_3$ , la réorientation des spins à T' est plus brutale, ce qui explique pourquoi cette transition est davantage visible sur la courbe  $C_p(T)$ .

Finalement, la structure magnétique de  $Nd_6Co_{1.67}Si_3$  à basse température est assez originale avec les composantes des moments dans le plan (a, b) orientées à  $60^\circ$  et  $120^\circ$  les unes des autres. En général, dans les composés géométriquement frustrés formés de réseaux triangulaires, les moments sont orientés à  $120^\circ$  entre eux. Les couplages entre moments sont alors négatifs ( $J < 0$ ). Dans  $Nd_6Co_{1.67}Si_3$ , les interactions sont principalement ferromagnétiques du fait de la

présence de la composante principale ferromagnétique parallèle à l'axe  $c$  (en accord avec le signe positif de la température de Curie paramagnétique  $\theta_p$ ). Mais si on regarde les interactions dans le plan  $(a, b)$ , la configuration triangulaire des atomes de Nd avec des moments magnétiques à  $60^\circ$  impliquent des interactions mixtes : parmi les interactions entre premiers voisins Nd1-Nd1 et Nd2-Nd2,  $2/3$  ont un  $J > 0$  (moments à  $60^\circ$ ) et  $1/3$  ont un  $J < 0$  (moments à  $120^\circ$ ). En outre, les interactions Nd1-Nd2 jouent certainement aussi un rôle important dans l'arrangement des moments, ce qui rend l'interprétation de cette structure magnétique assez complexe.

### 6.1.3 Effet magnétocalorique de Nd<sub>6</sub>Ni<sub>1.67</sub>Si<sub>3</sub>

Étant donné le comportement magnétique assez complexe de Nd<sub>6</sub>Co<sub>1.67</sub>Si<sub>3</sub> et Nd<sub>6</sub>Ni<sub>1.67</sub>Si<sub>3</sub> à basse température avec l'existence d'une réorientation de spins à  $T'$ , il est intéressant de regarder l'évolution en température de l'effet magnétocalorique. La mesure de l'EMC pour le siliciure à base de cobalt a déjà été effectuée par Mohapatra *et al.* [159] et Shen *et al.* [165]. Nous avons donc déterminé l'EMC du siliciure Nd<sub>6</sub>Ni<sub>1.67</sub>Si<sub>3</sub>. Pour cela, nous avons calculé la variation d'entropie magnétique isotherme  $\Delta S_m(T)$  à l'aide de la formule de Maxwell et des courbes d'aimantation en fonction du champ  $M(H)$ . Une sélection de ces isothermes magnétiques est représentée à la figure 6.14. Étant donné la rémanence magnétique à basse température, nous avons réchauffé au dessus de  $T_C$  puis refroidi en champ nul l'échantillon entre chaque mesure d'isotherme. Entre 80 et 40 K, l'aimantation  $M(H)$  augmente très rapidement puis plus doucement au dessus de 0,1 T, ce qui est cohérent avec le caractère ferromagnétique du composé dans ce domaine de température. En revanche, en dessous de 40 K, un changement de comportement est visible avec notamment la présence de ruptures de pente. Par exemple, à 20 et 10 K, on observe une transition de type métamagnétique, induite par un champ critique  $H_C = 2,3$  T pour les deux isothermes.

Les résultats obtenus pour  $\Delta S_m(T)$  à partir de ces isothermes magnétiques sont reportés à la figure 6.14 pour  $\Delta H = 2$  et 4,6 T. Comme attendu pour l'effet magnétocalorique,  $|\Delta S_m|$  est maximal autour de 83 K, soit à la température de Curie. Par ailleurs, un second minimum est observé à 45 K environ, c'est-à-dire à une température proche de  $T'$ . L'originalité de cette courbe  $\Delta S_m(T)$  provient du changement de signe qui a lieu à 30-40 K selon le champ appliqué. En effet, au dessus de 30-40 K,  $\Delta S_m(T)$  est négatif, ce qui est typique pour les systèmes ferromagnétiques, alors qu'en dessous de cette température  $\Delta S_m(T)$  devient positif. Ces résultats sont très semblables à ceux obtenus pour Nd<sub>6</sub>Co<sub>1.67</sub>Si<sub>3</sub> [159]. Ce changement de signe peut être lié à l'apparition d'une composante résultante nulle (cycloïdale) dans le plan  $(a, b)$  en plus de la composante ferromagnétique principale. Cependant, il serait intéressant de confirmer ce changement de signe en déterminant  $\Delta S_m(T)$  à l'aide de la méthode basée sur les mesures calorifiques

$C_p(T)$  réalisées à divers champs.

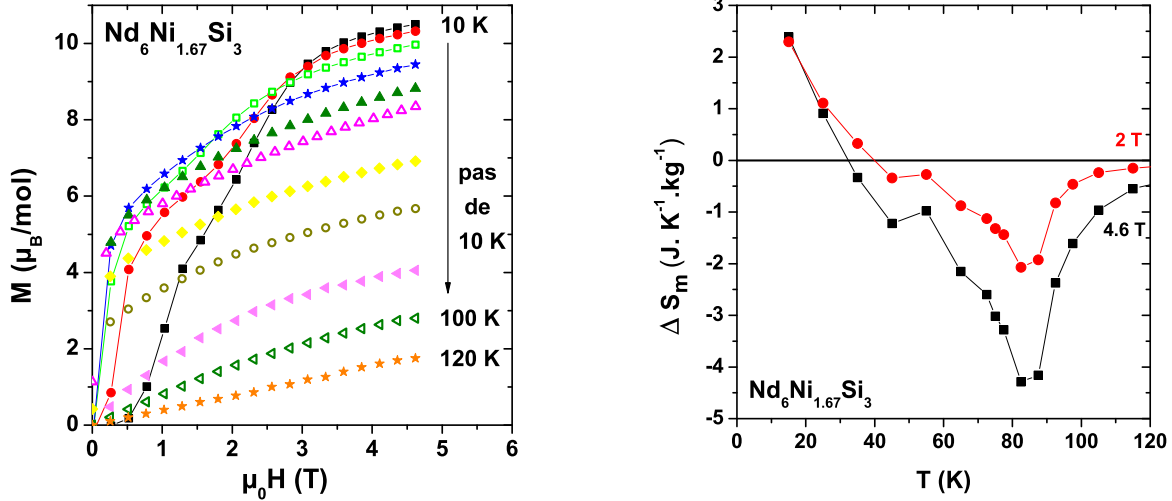


FIGURE 6.14 – Courbes d’isothermes magnétiques pour  $Nd_6Ni_{1.67}Si_3$  entre 10 et 120 K (gauche). Dépendance en température de la variation d’entropie magnétique isotherme pour  $\Delta H = 2$  et  $4,6$  T (droite).

## 6.2 $Tb_6Co_{1.67}Si_3$

### 6.2.1 Rappel sur les propriétés magnétiques de $Tb_6Co_{1.67}Si_3$

Les propriétés magnétiques de  $Tb_6Co_{1.67}Si_3$  ont déjà été évoquées rapidement lors de l’étude de la solution solide  $(Gd_{1-x}Tb_x)_6Co_{1.67}Si_3$  au chapitre précédent. Nous allons maintenant les détailler davantage. Les dépendances thermiques des courbes d’aimantation  $M(T)$  et de chaleur spécifique  $C_p(T)$  sont reportées à la figure 6.15. La courbe  $M(T)$  met clairement en évidence deux transitions magnétiques : une à  $T_C = 186(1)$  K de type ferromagnétique et une à  $T' = 170(3)$  K matérialisée par un maximum. Ces résultats sont en accord avec ceux menés récemment par Jammalamadaka *et al.* et Shen *et al.* [132][133]. Ces deux transitions sont confirmées par la mesure de chaleur spécifique qui révèle deux pics de type  $\lambda$  à  $186(1)$  K et  $171(1)$  K. On observe également une petite anomalie vers  $97(5)$  K qui peut être attribuée aux phases d’impuretés  $Tb_5Si_3$  et  $Tb_5CoSi_2$ . Rappelons que la phase  $Tb_6Co_{1.67}Si_3$  est difficile à préparer puisqu’elle n’est pas à fusion congruente. Dans cet échantillon le pourcentage massique des différentes phases a été estimé à partir des données de diffraction des rayons X sur poudre :  $Tb_6Co_{1.67}Si_3$  (84 %),  $Tb_5Si_3$  (8 %),  $Tb_5CoSi_2$  (6 %) et  $TbSi$  (2 %).

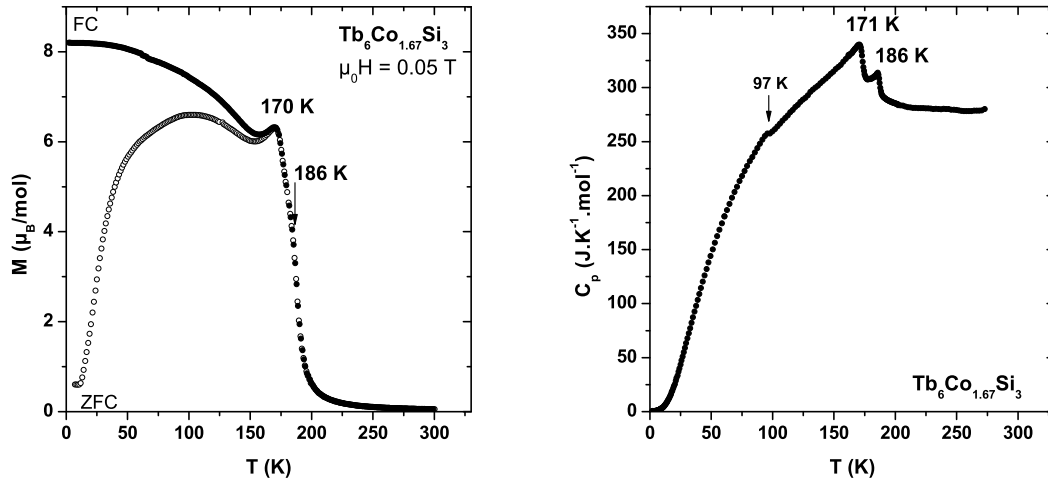


FIGURE 6.15 – *Dépendance en température de l'aimantation et de la chaleur spécifique pour  $Tb_6Co_{1.67}Si_3$ .*

L'inverse de la susceptibilité magnétique (fig. 6.16) suit une loi de Curie-Weiss dans le domaine paramagnétique. L'ajustement linéaire de la courbe conduit aux paramètres  $\theta_p = 193\text{ K}$  et  $\mu_{eff} = 9,3\ \mu_B/Tb$ . La valeur positive de  $\theta_p$  indique la présence d'interactions ferromagnétiques au dessus de  $T_C$  et la valeur du moment effectif proche de celle de l'ion libre ( $9,72\ \mu_B$ ) semble prouver que le cobalt n'est pas magnétique. L'écart par rapport à la valeur théorique est probablement due à la non pureté de l'échantillon. Les travaux de Jammalamaka *et al.* [132] et Shen *et al.* [165] ont abouti récemment aux mêmes conclusions.

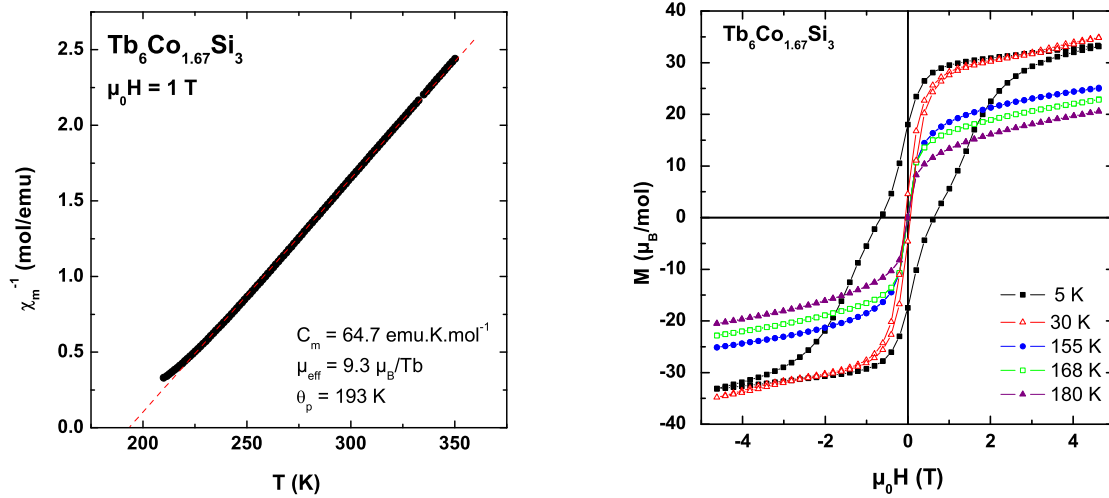


FIGURE 6.16 – *Inverse de la susceptibilité paramagnétique de  $Tb_6Co_{1.67}Si_3$  (gauche) et cycles d'hystérésis à diverses températures (droite).*

Les cycles d'hystérésis mesurés entre -4,6 et 4,6 T et pour  $T = 180, 168, 155, 30$  et 5 K sont représentés à la figure 6.16.

Ces courbes sont caractéristiques d'un comportement ferro- ou ferrimagnétique. On constate qu'à 4,6 T la saturation n'est pas atteinte quelque soit la température et ceci reste vrai jusqu'à 8 T d'après les travaux de Jammalamadaka *et al.* [132]. De plus, on ne remarque pas de différence de comportement entre 180 et 155 K, soit au dessus et en dessous de  $T = 171$  K, qui aurait pu indiquer un changement d'état magnétique important à cette température. L'apparition d'une aimantation rémanente et d'un champ coercitif n'a lieu qu'à basse température. Sur la courbe à 30 K on constate une rupture de pente à 3,7 T. A 6 K le cycle d'hystérésis adopte une forme assez particulière avec deux points d'inflexion sur chaque demi cycle indiquant la présence de transitions induites par le champ à 0 et  $\pm 1,4$  T. D'après Jammalamadaka *et al.*, le comportement magnétique de  $Tb_6Co_{1.67}Si_3$  se complexifie encore davantage en dessous de 5 K avec l'existence de transitions du premier ordre induites par le champ dans les cycles complets et sur les courbes de première aimantation à 1,8 K [132]. Il est également reporté que ces multiples transitions métamagnétiques dépendent fortement des conditions expérimentales de mesures de  $M(H)$ .

Toutes ces indications suggèrent donc l'existence d'une structure magnétique relativement complexe à basse température pour  $Tb_6Co_{1.67}Si_3$  que nous allons maintenant déterminer.

### 6.2.2 Structure magnétique de $Tb_6Co_{1.67}Si_3$

Pour déterminer la structure magnétique de  $Tb_6Co_{1.67}Si_3$ , une série de diagrammes de diffraction de neutrons a été enregistrée dans un domaine de température allant de 1,5 à 220 K (spectromètre G4.1,  $\lambda = 2,4226$  Å). La figure 6.17 montre une sélection de ces diagrammes pour  $T = 220, 175, 125$  et 1,5 K.

A 220 K, au dessus de la température de Curie de  $Tb_6Co_{1.67}Si_3$ , le diagramme de diffraction de l'échantillon révèle la présence de la phase principale  $Tb_6Co_{1.67}Si_3$  s'indexant avec le groupe d'espace  $P6_3/m$ , coexistant avec deux phases d'impureté :  $Tb_5Si_3$  associée au groupe d'espace hexagonal  $P6_3/mcm$  avec les paramètres cristallins  $a = 8,46$  Å et  $c = 6,32$  Å et  $Tb_5CoSi_2$  indexée avec le groupe d'espace quadratique  $I4/mcm$  avec les paramètres  $a = 7,52$  Å et  $c = 13,42$  Å. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus par DRX et par analyse chimique (voir 4.1.4). Notons que la phase  $TbSi$  n'est pas clairement visible dans le domaine paramagnétique.

A 220 K, les intensités des pics de Bragg associés à la phase principale  $Tb_6Co_{1.67}Si_3$  sont en accord avec la structure cristalline déterminée par diffraction de rayons X sur monocristal ( $R_{B-nucl} = 5,7$  %). Les paramètres de maille affinés sont égaux à  $a = 11,675(1)$  Å et  $c = 4,1275(4)$  Å.

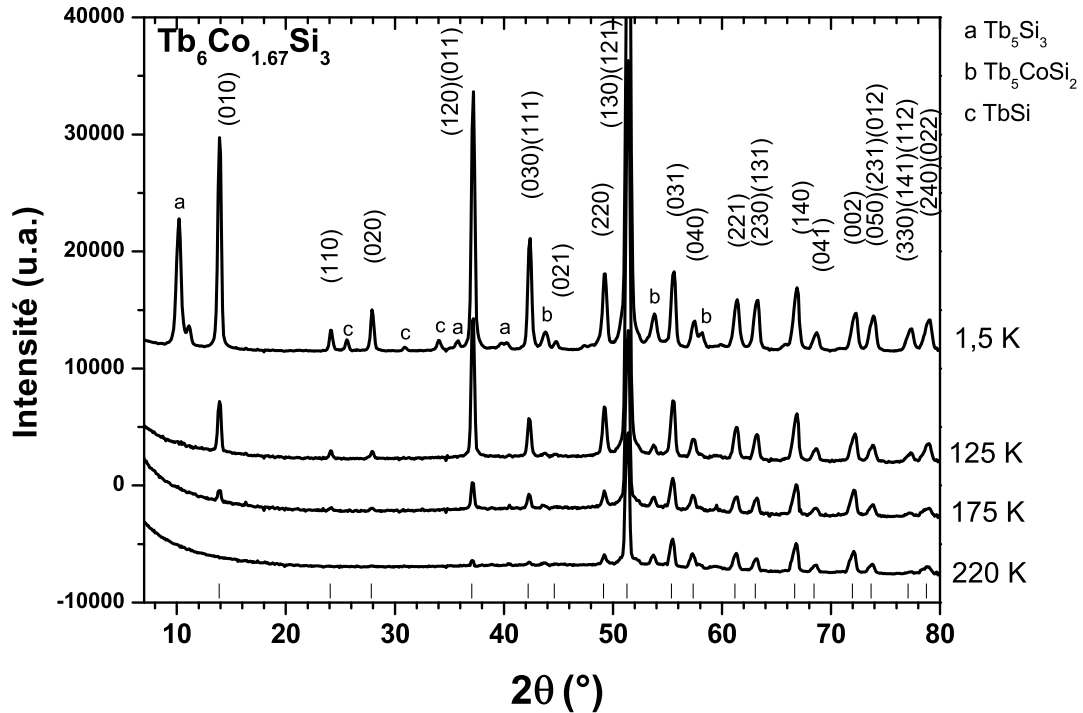


FIGURE 6.17 – *Diffractogrammes de neutrons de  $Tb_6Co_{1.67}Si_3$  à 220, 175, 125 et 1,5 K. Les indices de Miller sont indiqués et les barres correspondent aux positions de Bragg nucléaires et magnétiques. Les pics relatifs aux trois impuretés sont signalés. La remontée du bruit de fond diffus aux bas angles autour de  $T_C$  révèle la présence de corrélations ferromagnétiques à courte portée.*

En dessous de  $T_C = 186$  K, aucun pic n'apparaît en dehors des réflexions d'origine nucléaire, mais des contributions magnétiques se superposent aux raies nucléaires (fig. 6.17). Cette observation est cohérente avec l'apparition d'un ordre ferri- ou ferromagnétique en dessous de 186 K mis en évidence par les mesures de susceptibilité. Le vecteur de propagation est donc  $\vec{k} = (0\ 0\ 0)$  et la structure magnétique peut être décrite dans la maille nucléaire.

En dessous de  $T' = 171$  K, les contributions magnétiques continuent à se superposer aux contributions nucléaires, indiquant que  $\vec{k}$  reste identique en dessous de  $T'$  et jusqu'à 1,5 K.

Le diagramme à 1,5 K (fig.6.17) révèle la présence de pics supplémentaires de faible intensité (sauf celui à  $2\theta \sim 10^\circ$ ) non indexés avec le vecteur  $\vec{k} = (0\ 0\ 0)$ . Ces contributions d'origine magnétique n'apparaissent pas en dessous de  $T_C$  ou de  $T'$  mais en dessous de 105 K environ. Par ailleurs, tous ces pics de Bragg magnétiques correspondent à ceux des phases  $Tb_5Si_3$  et  $TbSi$



d'après les références [131][166][167]. Par exemple, le pic intense situé à  $2\theta \sim 10^\circ$  et qui apparaît autour de 60 K présente les mêmes caractéristiques que celles du pic magnétique principal de  $Tb_5Si_3$ . Notons que les pics magnétiques principaux de la phase  $TbSi$  sont plus intenses que les réflexions d'origine nucléaire de cette même phase, d'où la différence de visibilité de cette impureté entre les domaines paramagnétique et magnétique [167]. Concernant  $Tb_5CoSi_2$ , ses contributions magnétiques se superposent à ses pics nucléaires et en dessous de 100 K également (voir fig. 6.17 pour le détail de l'attribution de ces pics magnétiques liés aux impuretés). Finalement, on considérera que les réflexions magnétiques intrinsèques à  $Tb_6Co_{1.67}Si_3$  s'indexent toutes avec le vecteur de modulation  $\vec{k} = (0\ 0\ 0)$  jusqu'à 1,5 K.

Les mesures de susceptibilité ayant révélé que le cobalt n'est pas magnétique, déterminer la structure magnétique de  $Tb_6Co_{1.67}Si_3$  revient à connaître les caractéristiques des moments des 12 atomes de Tb présents dans la maille. La structure cristalline et le vecteur de propagation étant identiques à ceux relatifs à  $Nd_6Co_{1.67}Si_3$ , l'analyse de symétrie est donc la même. Par conséquent, les représentations irréductibles à considérer sont celles rassemblées dans le tableau 6.1. A 1,5 K, aucune de ces R.I. testées par recuits simulés n'aboutit à un affinement satisfaisant des données. C'est pourquoi nous avons utilisé des combinaisons linéaires de R.I. pour obtenir des solutions mixtes avec une composante parallèle à  $c$  et une composante dans le plan de base  $(a, b)$ . Donc, en accord avec les mesures d'aimantation, des modèles ferromagnétiques cantés ont été testés. Le meilleur affinement, correspondant à un facteur d'accord  $R_{B-mag} \approx 3\%$  en excluant les pics d'impuretés, est obtenu avec le même type de modèle que celui décrivant la structure magnétique de  $Nd_6Co_{1.67}Si_3$  à basse température (fig. 6.18). Les atomes M1, M2 et M3 ont une composante ferromagnétique identique suivant l'axe  $c$  et une composante dans le plan  $(a, b)$  à  $60^\circ$  les uns des autres. Les atomes M4, M5 et M6 portent des moments égaux en norme et en direction à ceux de M1, M2 et M3 respectivement. Pour ce modèle, deux structures magnétiques similaires mais non équivalentes conduisent à des facteurs de confiance comparables, avec des valeurs de moments et d'angles de canting<sup>8</sup> très proches. Il s'agit des structures 1 et 2 représentées à la figure 6.19a-b et 6.19c respectivement. La différence provient de l'agencement des composantes des moments dans le plan  $(a, b)$  et plus précisément du choix relatif entre les deux sites de l'atome parmi les 3 dont la direction du moment est celle de la résultante ferromagnétique. Les paramètres associés à ces deux affinements sont collectés dans le tableau 6.4. Les phases magnétiques des impuretés n'ont pas été prises en compte dans l'affinement mais exclues car la plupart des pics magnétiques d'impuretés sont bien distincts des pics magnétiques de la phase principale. En outre, les structures magnétiques de  $Tb_5Si_3$  et  $TbSi$  sont complexes et celle relative à  $Tb_5CoSi_2$  n'est pas connue.

---

8. angle entre la direction du moment magnétique et l'axe hexagonal

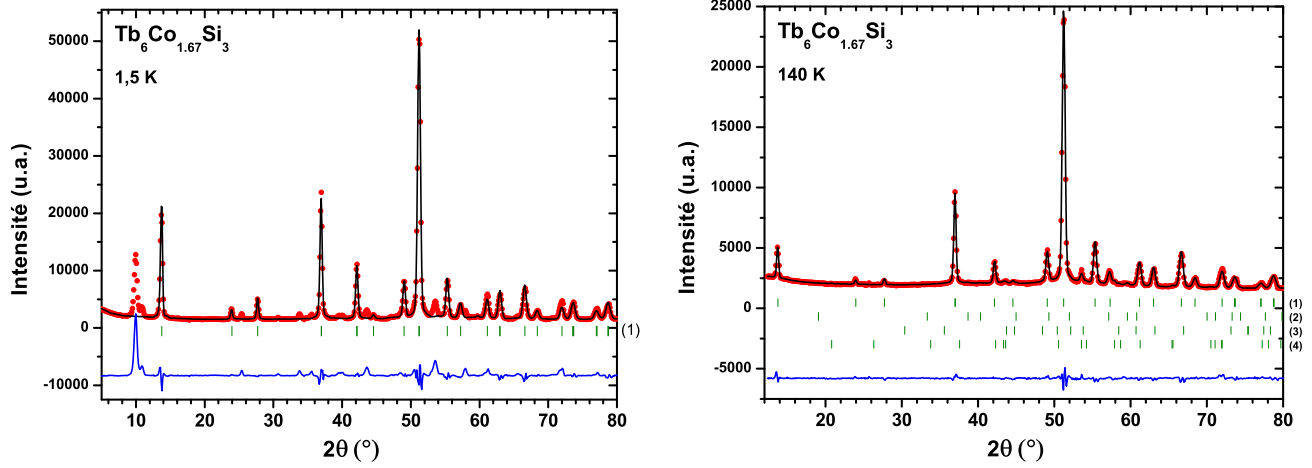


FIGURE 6.18 – Affinement des diagrammes de diffraction neutronique à 1,5 K (gauche) et à 140 K (droite) de  $Tb_6Co_{1.67}Si_3$ . Les barres verticales correspondent aux positions de Bragg des phases (1) nucléaire et magnétique de  $Tb_6Co_{1.67}Si_3$  et des phases nucléaires de (2)  $Tb_5Si_3$ , (3)  $Tb_5CoSi_2$  et (4)  $TbSi$ .

	a(Å)	c(Å)	atome	$\mu$ ( $\mu_B$ )	$\theta$ ( $^\circ$ )	$\gamma$ ( $^\circ$ )	$R_{B-mag}$
structure			Tb1	7,9(2)	43(3)	-89(3)	3,3%
magnétique 1 (60°)			Tb2	8,9(2)	15(3)	-69(13)	
	11,671(1)	4,122(1)					
structure			Tb1	8,0(2)	45(3)	-108(4)	2,8 %
magnétique 2 (60°)			Tb2	9,0(2)	19(3)	163(11)	

TABLE 6.4 – Paramètres des affinements de la structure magnétique de  $Tb_6Co_{1.67}Si_3$  à 1,5 K.  $\theta$  et  $\gamma$  sont les angles entre le moment magnétique et les axes  $c$  et  $a$  respectivement.

A 1,5 K, pour la structure 1, la valeurs des moments portés par les atomes de terbium Tb1 et Tb2 sont  $\mu_1 = 7,9(2) \mu_B$  et  $\mu_2 = 8,9(2) \mu_B$  et les angles de canting  $\theta_1 = 43^\circ(3)$  et  $\theta_2 = 15^\circ(3)$ . Comme pour  $Nd_6Co_{1.67}Si_3$  et  $Nd_6Ni_{1.67}Si_3$ ,  $\mu_2$  est proche de la valeur de l'ion libre de  $9,0 \mu_B$  alors que  $\mu_1$  est sensiblement inférieure. Ceci est probablement lié aux caractéristiques structurales communes de ces trois siliciures, comme le désordre atomique des atomes de cobalt autour

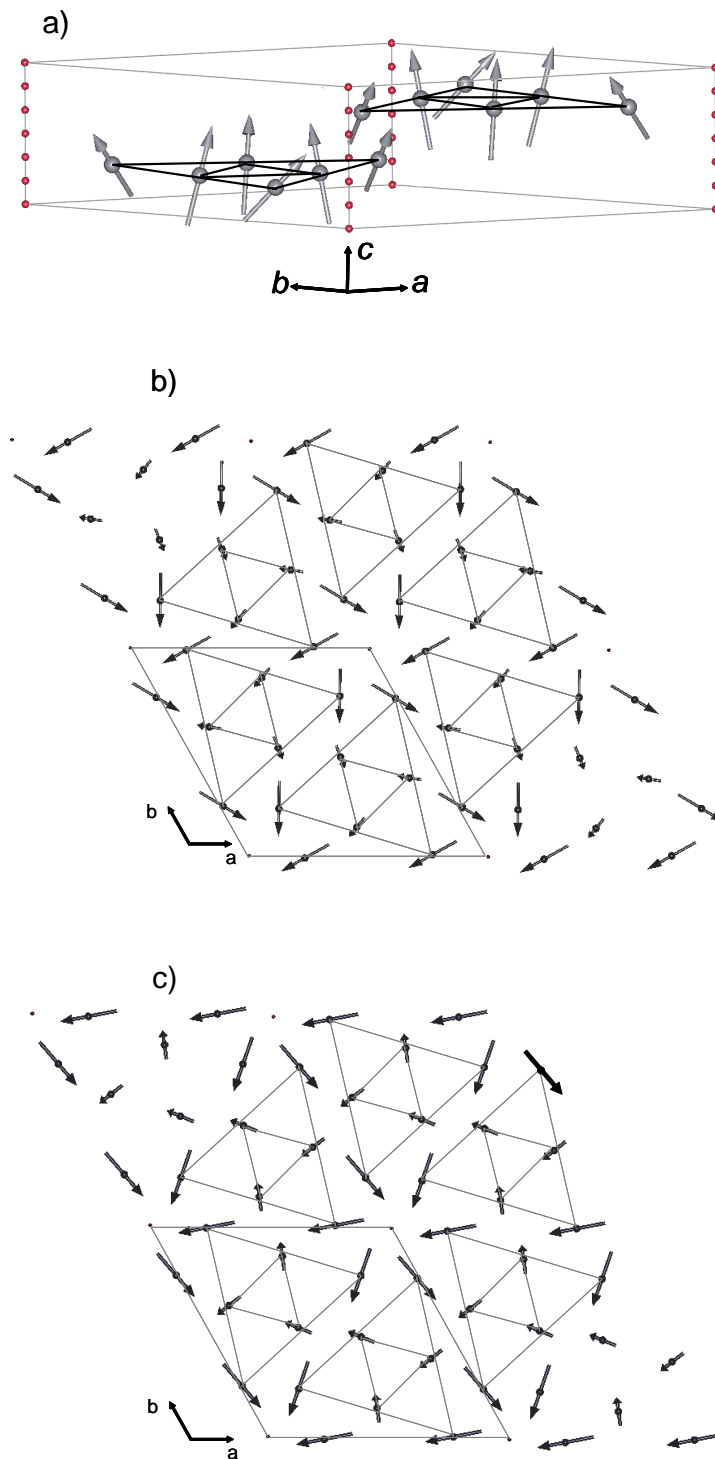


FIGURE 6.19 – Structure magnétique de  $Tb_6Co_{1.67}Si_3$  : a) structure 1 avec b) sa projection dans le plan  $(a, b)$  et c) projection dans le plan  $(a, b)$  de la structure 2.

de la position R1. De plus, les moments  $\mu_1$  et  $\mu_2$  à 1,5 K ( $8,4 \mu_B/\text{Tb}$  en moyenne) sont clairement supérieurs à la valeur déduite des mesures d'aimantation à hauts champs ( $6,2 \mu_B/\text{Tb}$  à 4 K et pour  $\mu_0 H = 7 \text{ T}$  [132]). Ce résultat suggère que la saturation est loin d'être atteinte à 7 T comme cela a été observé précédemment pour le composé hexagonal  $\text{TbPtIn}$  [168]. Pour cet intermétallique, si le champ est appliqué dans la direction [120] du monocristal et jusqu'à 14 T, l'aimantation à 14 T extrapolée à 0 T conduit à la valeur de  $6,13 \mu_B/\text{Tb}$ . La différence entre cette valeur et celle de l'ion libre  $\text{Tb}^{3+}$  est expliquée par un arrangement des spins dans le plan  $(a, b)$  à  $60^\circ$  les uns des autres qui induit un non alignement des moments à 14 T. Il s'agit donc du même type de structure magnétique que celui déterminé pour  $\text{Tb}_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$  à champ nul.

Il est à noter que l'affinement basé un modèle ferromagnétique canté avec les moments orientés à  $120^\circ$  les uns des autres dans le plan  $(a, b)$  conduit à un facteur de confiance plus élevé,  $R_{B\text{-mag}} = 7,3 \%$ . Ce type de modèle ne convient pas aussi bien que celui décrit ci-dessus : on observe d'importants écarts entre les intensités mesurées et calculées, en particulier sur les pics à  $2\theta = 27,7^\circ, 37,0^\circ$  et  $43,1^\circ$ , ce qui nous permet de rejeter cette solution.

Quand la température augmente, on peut suivre l'évolution en température des paramètres des affinements en conservant le même modèle magnétique, y compris au dessus de  $T' = 171 \text{ K}$ . Les variations des valeurs des moments magnétiques  $\mu_1$  et  $\mu_2$  ainsi que des angles de canting  $\theta_1$  et  $\theta_2$  sont tracées à la figure 6.20. On constate que les deux sous réseaux de terbium s'ordonnent

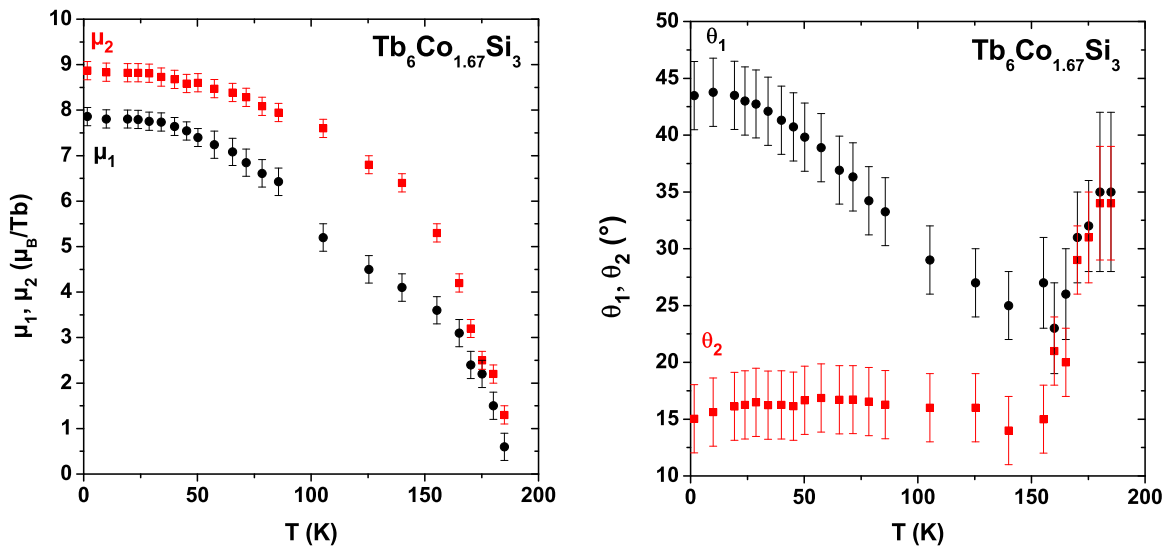


FIGURE 6.20 – Evolution thermique de la valeur des moments magnétiques  $\mu_1$  et  $\mu_2$  et des angles de canting  $\theta_1$  et  $\theta_2$  des atomes  $\text{Tb}_1$  et  $\text{Tb}_2$  pour  $\text{Tb}_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$ .

à la même température, à savoir à 186 K, et que  $\mu_2$  est supérieur à  $\mu_1$  dans tout le domaine de température en dessous de  $T_C$  comme pour  $Nd_6Co_{1.67}Si_3$  et  $Nd_6Ni_{1.67}Si_3$ . Concernant les angles de canting,  $\theta_2$  est quasiment constant ( $\approx 15^\circ$ ) entre 1,5 K et 160 K alors que  $\theta_1$  diminue continûment de  $43(3)^\circ$  à  $23(4)^\circ$  dans ce même domaine de température. Au dessus de 160 K, l'évolution des angles de canting indiquent une brutale réorientation des spins, notamment pour Tb2 puisque  $\theta_2$  croît de  $15(3)^\circ$  à  $34(5)^\circ$ . Cette réorientation est moins prononcée pour l'atome Tb1. Par ailleurs, au dessus de 165 K, les deux atomes de Tb semblent avoir des angles de canting sensiblement égaux avec une évolution comparable. Notons que dans ce même domaine de température les valeurs des moments sont également proches et évoluent de façon similaire. En dessous de 165 K, la différence entre les deux valeurs augmente rapidement jusqu'à un maximum atteint autour de 100 K. Finalement, la température de réorientation des spins correspond bien à la température de la seconde transition  $T'=171$  K mise en évidence par les mesures magnétiques et thermiques. **En résumé, la première transition à  $T_C = 186$  K correspond à une mise en ordre ferromagnétique non colinéaire des sous réseaux de Tb et la seconde à  $T' = 171$  K à une réorientation des spins.**

Il est important de garder à l'esprit que la présence des trois impuretés magnétiques rend la détermination de la structure magnétique très délicate à basse température. Mais cela n'affecte pas les conclusions quant au modèle magnétique au dessus de 100 K, en particulier cela ne remet pas en cause l'interprétation de la nature des transitions à  $T_C$  et  $T'$ . Par exemple, à 140 K (fig. 6.18), en prenant en compte les phases nucléaires des impuretés en plus des contributions nucléaire et magnétique de  $Tb_6Co_{1.67}Si_3$ , on obtient un très bon affinement des données pour lequel tous les pics sont correctement indexés ( $R_{B-mag} = 3,7\%$ ).

La difficulté dans ce travail est de préparer un échantillon pur car la phase  $Tb_6Co_{1.67}Si_3$  n'est pas à fusion congruente et qu'elle n'est obtenue qu'après recuit de 1 mois. Il est donc très difficile d'éliminer complètement la phase parasite  $Tb_5Si_3$  obtenue après fusion et d'après la littérature personne n'a réussi jusque là à synthétiser  $Tb_6Co_{1.67}Si_3$  sans impureté [132][133].

Ayant déterminé la structure magnétique de  $Tb_6Co_{1.67}Si_3$ , on peut maintenant revenir sur l'étude de la solution solide  $(Gd_{1-x}Tb_x)_6Co_{1.67}Si_3$  pour la commenter davantage (*voir chapitre 5*). Nous avons remarqué que celle-ci présentait deux transitions magnétiques très similaires pour  $x > 0,3$  à celles observées pour  $Tb_6Co_{1.67}Si_3$ . Par analogie, cela suggère que la première transition n'est peut-être pas associée à une mise en ordre purement ferromagnétique et que la seconde correspond probablement à une réorientation de spins.

### 6.3 Etude des siliciures à base de cérium : $\text{Ce}_6(\text{Co,Ni})_{1.67}\text{Si}_3$ et $\text{Ce}_5\text{Ni}_{1.85}\text{Si}_3$

Nous avons vu précédemment (chapitre 4) que le siliciure ternaire " $\text{Ce}_6\text{Ni}_2\text{Si}_3$ " n'existait pas et que la synthèse de cette composition conduisait à l'obtention de deux nouvelles phases :  $\text{Ce}_6\text{Ni}_{1.67}\text{Si}_3$  et  $\text{Ce}_5\text{Ni}_{1.85}\text{Si}_3$ . Par ailleurs, nous avons également mis en évidence l'existence de  $\text{Ce}_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$ . Nous allons donc maintenant décrire les propriétés magnétiques de ces siliciures ternaires.

#### 6.3.1 $\text{Ce}_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$ et $\text{Ce}_6\text{Ni}_{1.67}\text{Si}_3$

Une étude préliminaire sur les propriétés magnétiques de  $\text{Ce}_6\text{Ni}_{1.67}\text{Si}_3$  et  $\text{Ce}_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$  a été réalisée par Gaudin *et al.* [126]. Ces travaux ont montré que le cérium est trivalent dans ces deux composés et que ni le nickel ni le cobalt ne sont magnétiques. En outre, les fortes valeurs négatives des températures de Curie-Weiss ( $\theta_p = -36$  K pour  $\text{Ce}_6\text{Ni}_{1.67}\text{Si}_3$  et  $-77$  K pour  $\text{Ce}_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$ ) suggèrent un comportement de type Kondo, en particulier pour  $\text{Ce}_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$ .

Du point de vue des mesures d'aimantation, aucun ordre magnétique n'est détecté au dessus de 1,8 K pour  $\text{Ce}_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$ . En revanche, pour le composé isotype à base de Ni, on observe une saturation de l'aimantation en dessous de  $T_t = 3,8$  K (température définie par le maximum de la dérivée de l'aimantation) qui dépend du champ magnétique appliqué (fig. 6.21). Cela suggère l'établissement de corrélations magnétiques à longue portée en dessous de 3,8 K.

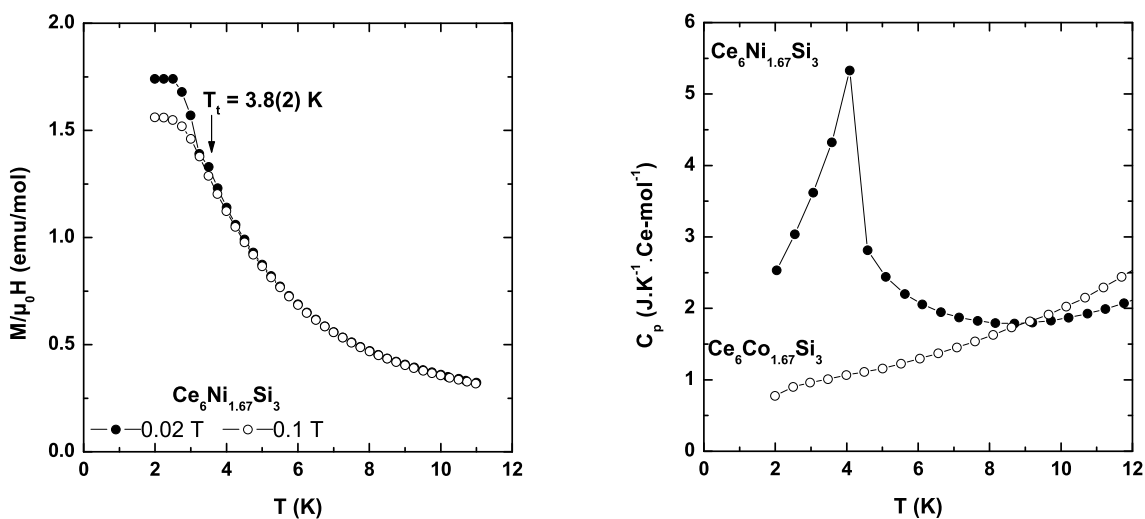


FIGURE 6.21 – Dépendance en température de l'aimantation et de la chaleur spécifique relative à  $\text{Ce}_6\text{Ni}_{1.67}\text{Si}_3$ . La courbe  $C_p(T)$  est également indiquée pour le composé isotype  $\text{Ce}_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$ .

Les mesures de chaleur spécifique confirment ces conclusions (fig. 6.21) : en effet, la courbe  $C_p(T)$  relative à  $Ce_6Co_{1.67}Si_3$  ne montre aucune anomalie au dessus de 2 K alors que la courbe relative à  $Ce_6Ni_{1.67}Si_3$  révèle la présence d'un pic à 4,1 K. Cette température est comparable à celle correspondant au maximum de la dérivée de l'aimantation  $M/\mu_0H(T)$ . On peut ajuster ces courbes avec la formule  $\frac{C_p}{T}(T) = \gamma + \beta T^2$ ,  $\gamma T$  et  $\beta T^3$  étant les contributions électronique et des phonons à la chaleur spécifique totale. Pour  $Ce_6Ni_{1.67}Si_3$ , l'ajustement est réalisé entre 10 et 22 K pour s'affranchir de la contribution magnétique à  $C_p$ . On obtient alors les valeurs  $\gamma = 162$  et  $144 \text{ mJ.K}^{-2}.\text{Ce-mol}^{-1}$  pour  $Ce_6Co_{1.67}Si_3$  et  $Ce_6Ni_{1.67}Si_3$  respectivement. Compte tenu de ces valeurs de  $\gamma$ , on peut considérer que ces deux siliciures sont des systèmes fermion lourd modérés, avec un effet Kondo plus marqué pour le composé à base de cobalt.

Afin de mieux comprendre l'origine de la transition à  $T_t = 3,8$  K, nous avons étudié le composé  $Ce_6Ni_{1.67}Si_3$  par diffraction neutronique sur poudre.

Une étude par diffraction neutronique a donc été entreprise sur G4.1 à 290 K et dans un domaine de température allant de 50 à 1,6 K. La figure 6.22 présente les diagrammes de diffraction à  $T = 50$  K, 1,6 K, ainsi que le diagramme différence entre ces deux températures.

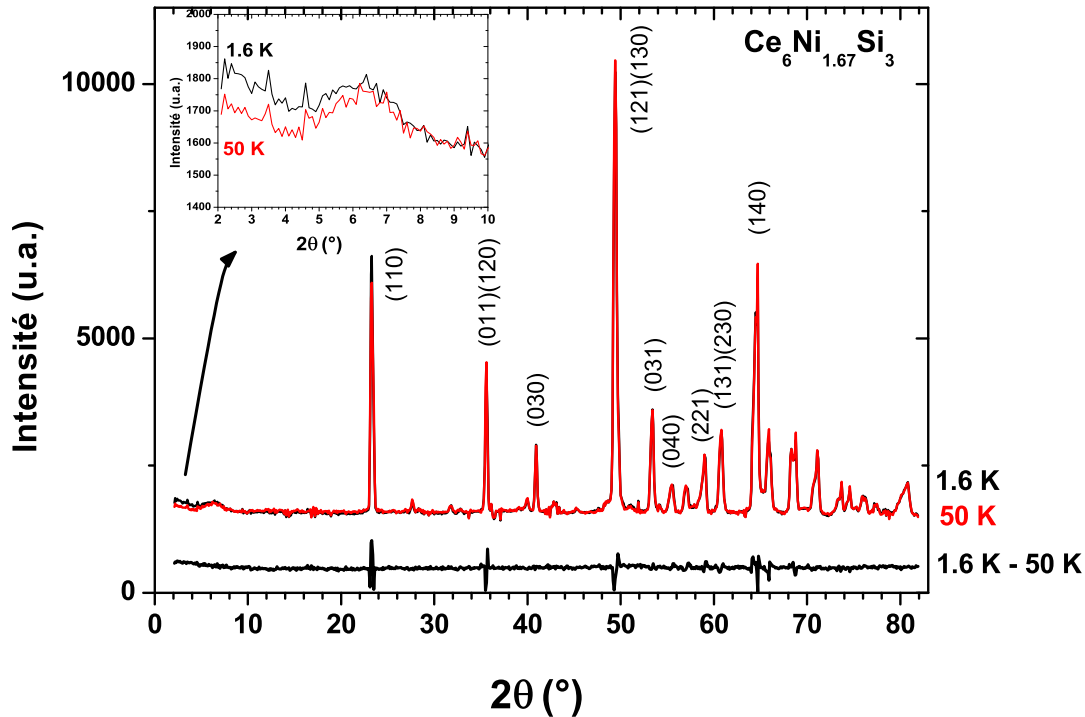


FIGURE 6.22 – Diagrammes de diffraction neutronique à 50 K et 1,6 K, ainsi que le diagramme différence 1.6 K-50 K pour  $Ce_6Ni_{1.67}Si_3$ . L'encart est un zoom pour  $2^\circ \leq 2\theta \leq 10^\circ$ .

A 290 K, les paramètres cristallins de  $\text{Ce}_6\text{Ni}_{1.67}\text{Si}_3$  cristallisant dans le groupe d'espace  $P6_3/m$  sont  $a = 12,044(1)$  Å et  $c = 4,306(1)$  Å, en accord avec l'analyse par DRX. Le diffractogramme révèle la présence en faible quantité des impuretés  $\text{Ce}_7\text{Ni}_3$  ( $P6_3mc$  [169]) et  $\text{Ce}_5\text{Si}_3$  ( $I4/mcm$  [170]) que le recuit n'a pas permis d'éliminer complètement. De plus, l'affinement n'est pas de très bonne qualité ( $R_B(\text{Ce}_6\text{Ni}_{1.67}\text{Si}_3) = 11\%$ ) du fait du broyage de l'échantillon qui s'est avéré trop grossier (il est à noter que cet échantillon est très pyrophorique).

Entre 50 et 1,6 K, on observe aucune évolution notable, mis à part la modification de profils de certaines raies nucléaires du fait de la présence de cristallites mal broyées. Comme on peut mieux le voir sur le diagramme différence 1.6 K-50 K, il ne s'agit pas de contributions magnétiques supplémentaires. Donc, aucune réflexion d'origine magnétique n'apparaît au dessus de 1,6 K. La seule contribution d'origine magnétique visible est la légère remontée aux très bas angles du bruit de fond diffus en dessous de 10 K (encart fig. 6.22). L'évolution en température de l'intensité intégrée entre  $2\theta = 2^\circ$  et  $2\theta = 10^\circ$  est représentée à la figure 6.23 (gauche) : elle montre que cette contribution se développe essentiellement entre 10 et 4,5 K. Elle est la signature de corrélations de spins Ce-Ce ferromagnétiques à courte portée dans  $\text{Ce}_6\text{Ni}_{1.67}\text{Si}_3$ . Il n'y a donc aucune mise en ordre magnétique à longue distance au dessus de 1,6 K dans  $\text{Ce}_6\text{Ni}_{1.67}\text{Si}_3$  contrairement à ce que laissait supposer les mesures de chaleur spécifique (pic à 4,1 K), l'autre hypothèse étant que

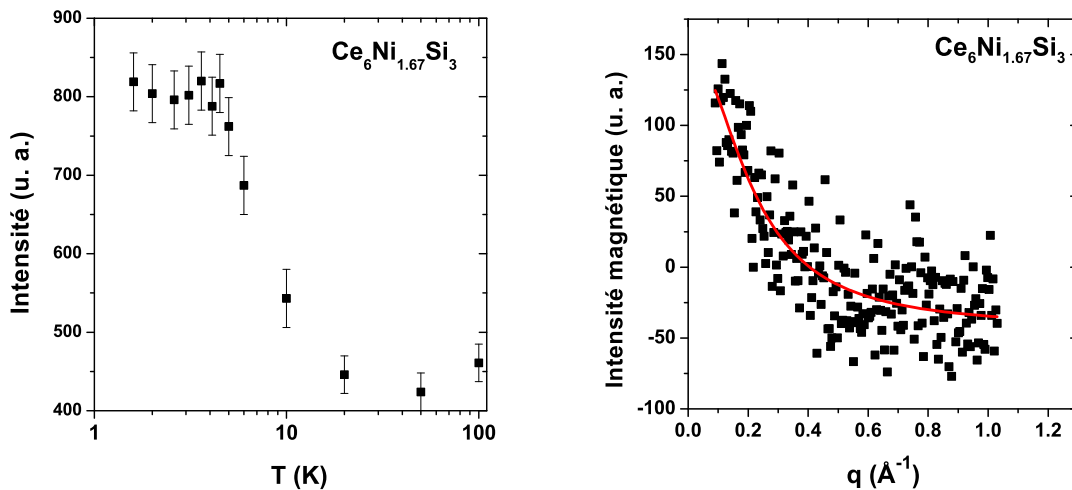


FIGURE 6.23 – Evolution en température ( $T$  en échelle logarithmique) de l'intensité intégrée entre  $2\theta = 2^\circ$  et  $2\theta = 10^\circ$  pour  $\text{Ce}_6\text{Ni}_{1.67}\text{Si}_3$  (gauche). Ajustement à 1,6 K de l'intensité magnétique en fonction du vecteur de diffusion  $q$  avec une fonction Lorentzienne centrée en  $q = 0$  (droite).



les valeurs de moments du Ce sont trop faibles pour que cet ordre soit visible. Notons que le même type de comportement a déjà été observé par exemple dans le pyrochlore géométriquement frustré  $Yb_2Ti_2O_7$  [171].

Nous avons alors analysé cette contribution de diffusion de neutrons aux petits angles pour déterminer la longueur de corrélation  $L_c$  des amas ferromagnétiques. Le signal magnétique, assimilé à la différence 1,6 K - 50 K, a été ajusté par une fonction Lorentzienne centrée en  $q = 0$  de formule :

$$I(q) = \frac{A}{\pi} \frac{k}{k^2 + q^2} \quad (6.1)$$

où A est le facteur de normalisation,  $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta$  la norme du vecteur de diffusion et k la mi-largeur à mi-hauteur de la fonction Lorentzienne. Cette fonction est la transformée de Fourier de la fonction de type  $\frac{e^{-k \cdot r}}{r}$  traduisant les corrélations entre des spins espacés de r dans l'espace réel. La longueur de corrélation est alors égale à  $1/k$ . A 1,6 K,  $L_c$  a été estimée à  $9(2) \text{ \AA}$  à partir de l'ajustement présenté à la figure 6.23 (droite). Les distances Ce-Ce étant comprises entre 3,55 et  $4,30 \text{ \AA}$ , on en déduit que les moments magnétiques sont corrélés sur une longueur de quelques distances Ce-Ce entre premiers voisins, soit sur une distance d'une ou deux mailles cristallines selon la direction. La taille caractéristique  $L_c$  des amas ferromagnétiques est établie à 4,5 K environ ce qui est cohérent avec la température  $T_t$  à laquelle des anomalies sont détectées par les mesures magnétiques et thermiques.

### 6.3.2 $Ce_5Ni_{1.85}Si_3$

Les propriétés magnétiques relatives au siliciure ternaire  $Ce_5Ni_{1.85}Si_3$  ont déjà fait l'objet de plusieurs travaux [160][161][126].

Les mesures de susceptibilité semblent indiquer que le cérium est trivalent dans la structure et que le nickel n'est pas magnétique puisque le moment effectif calculé à partir de la loi de Curie-Weiss est très proche de la valeur de l'ion libre  $Ce^{3+}$  [160][126]. Les valeurs négatives de  $\theta_p$  (-61 K ou -43 K) suggèrent la présence de corrélations de type antiferromagnétiques comme attendu pour l'effet Kondo. Par ailleurs, les mesures de chaleur spécifique ont permis d'estimer le coefficient de Sommerfeld  $\gamma$ , proportionnel à la contribution électronique à la chaleur spécifique, entre 260 et  $300 \text{ mJ.mol}^{-1}.K^{-2}$ , valeur typique pour un système Kondo.

Les mesures d'aimantation mettent toutes en évidence une mise en ordre antiferromagnétique à une température de Néel qui fluctue légèrement d'une mesure à l'autre :  $T_N = 7,3 \text{ K}$  [160] ou  $4,5 \text{ K}$  [161] ou  $4,8 \text{ K}$  [126]. Nos récentes mesures effectuées sur l'échantillon dédié à la diffraction neutronique (fig. 6.24) montrent un épaulement autour de  $6,0(2) \text{ K}$ . De plus, les mesures d'aimantation en fonction du champ (fig. 6.24) indiquent qu'un ordre ferri- ou ferromagnétique est induit pour des champs faibles via une transition métamagnétique. Le comportement non linéaire de  $M(H)$  à 7 K indique également la présence de corrélations magnétiques au dessus de

$T_N$ . Les valeurs maximales de l'aimantation sont comparables entre les différents échantillons :  $0,66 \mu_B/\text{Ce}$  à 7 T [160],  $0,58 \mu_B/\text{Ce}$  à 5 T [161] et  $0,64 \mu_B/\text{Ce}$  à 4,6 T (ce travail). Ces faibles valeurs par rapport à la valeur attendue pour l'ion libre  $\text{Ce}^{3+}$  ( $2,14 \mu_B$ ) peuvent être expliquées par l'effet Kondo et/ou par des effets de champ cristallin étant donnée l'anisotropie cristalline.

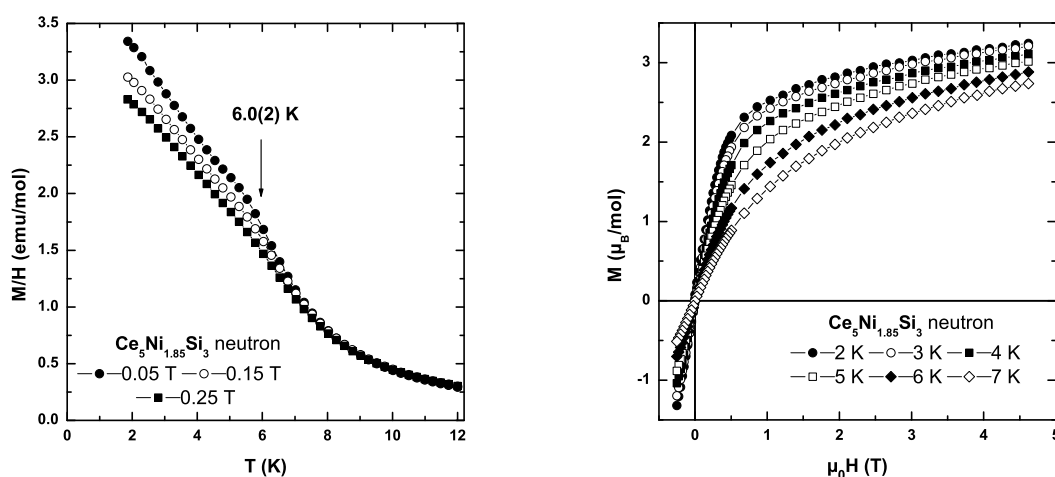


FIGURE 6.24 – *Dépendance en température et en champ de l'aimantation de  $\text{Ce}_5\text{Ni}_{1.85}\text{Si}_3$ .*

Des mesures de diffraction neutronique sur poudre vont permettre de mieux comprendre ces divers résultats.

Des diagrammes de diffraction neutronique ont été enregistrés entre 20 et 1,5 K (fig. 6.25) sur le spectromètre G6.1 ( $\lambda = 4,741 \text{ \AA}$ ) qui a été choisi pour son flux plus intense que celui de G4.1 et sa meilleure résolution  $\Delta q/q$  aux très bas angles.

A 20 K, les paramètres cristallins de  $\text{Ce}_5\text{Ni}_{1.85}\text{Si}_3$  (groupe d'espace  $P6_3/m$ ) sont  $a = 15,978(1) \text{ \AA}$  et  $c = 4,267(1) \text{ \AA}$ , en accord avec l'analyse par DRX. Le diffractogramme révèle également la présence de l'impureté  $\text{Ce}_6\text{Ni}_{1.67}\text{Si}_3$  étudiée auparavant et d'une autre impureté non identifiée. L'affinement avec les paramètres issus de l'étude par diffraction des rayons X sur monocristal conduit au facteur d'accord correct  $R_B(\text{Ce}_5\text{Ni}_{1.85}\text{Si}_3) = 9,8 \%$ .

En dessous de 20 K, on observe une remontée progressive du bruit de fond diffus aux très bas angles, puis l'apparition en dessous de 10 K d'un pic de Bragg d'origine magnétique vers  $2\theta = 9,8^\circ$ . Les évolutions en température de l'intensité intégrée de ces deux contributions magnétiques sont tracées à la figure 6.26. La première observation est la signature de la présence de corrélations ferromagnétiques à courte distance et la deuxième indique une mise en ordre anti-

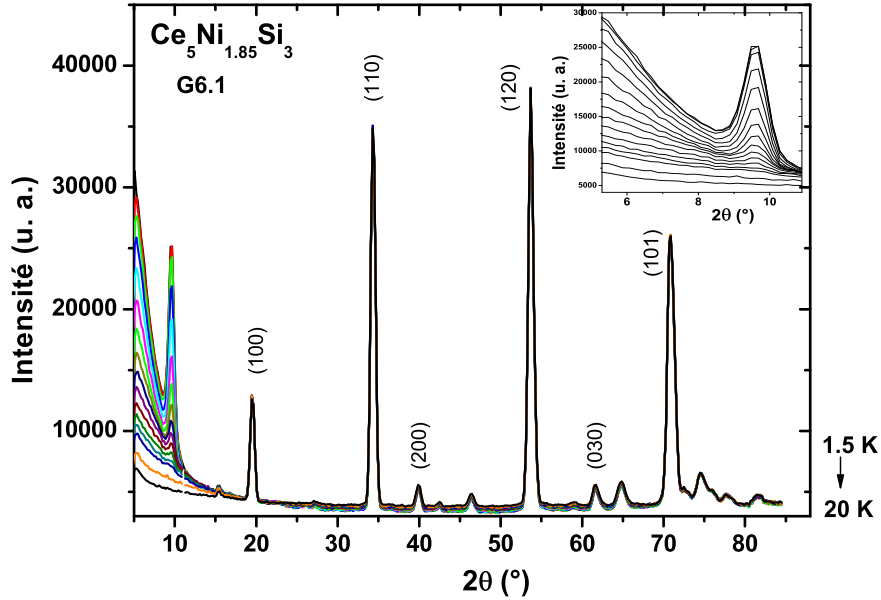


FIGURE 6.25 – Diagrammes de diffraction neutronique entre 20 et 1,5 K pour  $Ce_5Ni_{1.85}Si_3$ . L’encart est un zoom pour  $5^\circ \leq 2\theta \leq 11^\circ$  sur le pic magnétique principal  $(1/2\ 0\ 0)$  et la remontée du bruit de fond diffus.

ferromagnétique à longue portée, en accord avec les mesures d’aimantation. En analysant plus précisément le diagramme différence 1,5K-20K, permettant d’isoler la contribution magnétique totale à 1,5 K, on distingue quelques pics supplémentaires de très faible intensité (fig. 6.26). Ces raies magnétiques s’indexent avec le vecteur de propagation  $\vec{k} = (1/2\ 0\ 0)$ . Cela signifie que la maille nucléaire est doublée suivant l’axe  $a$  (ou  $b$ ) pour obtenir la maille magnétique permettant de décrire la structure magnétique de  $Ce_5Ni_{1.85}Si_3$ .

L’interprétation des données concernant l’ordre à longue distance n’est pas évidente car un seul pic de Bragg a une intensité vraiment significative alors qu’il y a 4 sites différents (3 sites  $6h$  et 1 site  $2d$ ) pour Ce dans  $Ce_5Ni_{1.85}Si_3$ . Néanmoins, pour tenter de déterminer la structure magnétique de  $Ce_5Ni_{1.85}Si_3$ , nous avons testé par recuits simulés deux types de modèle magnétique :

- un modèle avec les moments parallèles à l’axe hexagonal ;
- un modèle avec les moments dans le plan de base  $(a, b)$ , sans restriction particulière sur la direction des spins.

Dans les deux cas, les seules contraintes sont l’égalité des normes des moments pour chaque site magnétique et des valeurs de moments inférieures à  $gJ\mu_B = 2,14\ \mu_B$ .

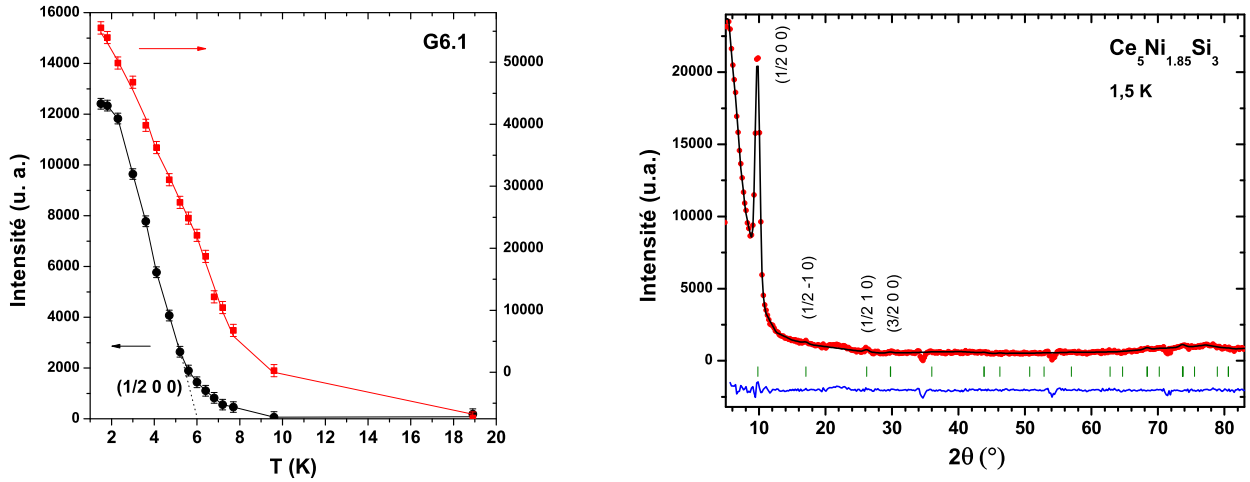


FIGURE 6.26 – Evolution en température des intensités intégrées du pic magnétique principal  $(1/2\ 0\ 0)$  (ronds noirs) et de la remontée du bruit de fond diffus entre  $5^\circ$  et  $18^\circ$  (carrés rouges) pour  $\text{Ce}_5\text{Ni}_{1.85}\text{Si}_3$  (gauche). Affinement du diagramme différence 1,5 K-20 K de  $\text{Ce}_5\text{Ni}_{1.85}\text{Si}_3$ . Les positions de Bragg magnétiques sont indiquées (droite).

A 1,5 K, le meilleur affinement des données du diagramme différence est obtenu avec le premier modèle, avec un facteur d'accord  $R_{B-mag} = 5,7\%$  (fig. 6.26). Le second modèle aboutit dans le meilleur des cas à un facteur de confiance  $R_{B-mag} = 7,5\%$ . Le premier modèle correspond à une structure dans laquelle les moments sont dirigés suivant l'axe  $c$  dans la même direction à l'intérieur de chaque maille nucléaire, la maille adjacente suivant  $a$  ayant donc des moments opposés. Cette structure en projection dans le plan  $(a, b)$  est représentée à la figure 6.27. Les paramètres relatifs à cet affinement, dont les valeurs des moments, sont rassemblés dans le tableau 6.5. Ce modèle simple peut donc être considéré comme la meilleure hypothèse décrivant la structure magnétique de  $\text{Ce}_5\text{Ni}_{1.85}\text{Si}_3$  à basse température. Étant données les faibles valeurs de moments et le nombre important de sites Ce, il n'a pas semblé raisonnable d'étudier l'évolution de la structure magnétique en température.

Cependant, en analysant l'évolution thermique de l'intensité intégrée du pic magnétique principal  $(1/2\ 0\ 0)$ , on peut en déduire que la température de Néel est comprise entre 8 et 6 K si on considère dans ce dernier cas l'extrapolation du domaine de la courbe où la variation d'intensité est importante (voir trait en pointillé sur la figure 6.26). Ces températures sont cohérentes avec les mesures d'aimantation et le fait que les données de la diffraction neutronique ne permettent déjà pas de définir précisément  $T_N$  peut expliquer pourquoi les valeurs de  $T_N$  annoncées dans la litté-

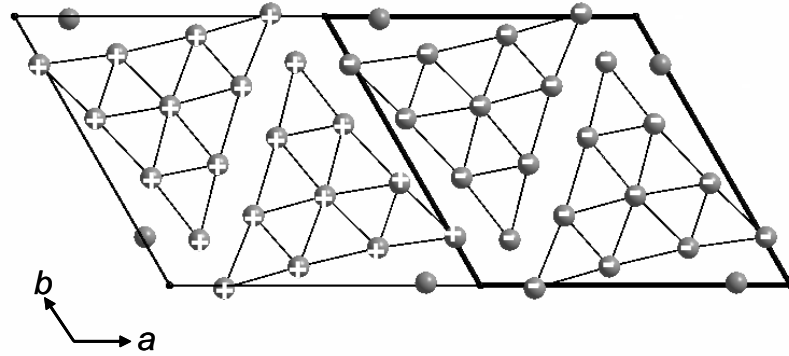


FIGURE 6.27 – Projection dans le plan  $(a, b)$  de la structure magnétique de  $Ce_5Ni_{1.85}Si_3$  à 1,5 K. Les signes  $+$  et  $-$  correspondent à des spins dirigés suivant  $c$  dans des directions opposées.

Atome	Site	x	y	z	$\mu$ ( $\mu_B$ )
Ce1	6h	0,01060(2)	0,18140(3)	1/4	0,30(15)
Ce2	6h	0,39891(2)	0,26245(2)	1/4	0,32(13)
Ce3	6h	0,45462(2)	0,06706(2)	1/4	0,46(18)
Ce4	2d	2/3	1/3	1/4	0,78(33)

$a = 15,978(1) \text{ \AA}$   
 $c = 4,267(1) \text{ \AA}$   
 $R_{B-mag} = 5,7 \%$

TABLE 6.5 – Paramètres de l'affinement du diagramme de diffraction neutronique différence "1,5 K - 20 K" pour  $Ce_5Ni_{1.85}Si_3$ .

rature fluctuent selon la technique de mesure utilisée. Par ailleurs, la faible valeur des moments ( $0,4 \mu_B/Ce$  en moyenne) confirme la présence d'un effet Kondo et/ou d'effets de champ cristallin dans  $Ce_5Ni_{1.85}Si_3$ . Ce résultat est également en accord avec les mesures d'isothermes magnétiques  $M(H)$  même si cette valeur moyenne reste inférieure à l'aimantation maximale ( $\sim 0,65 \mu_B/Ce$ ). Cet écart peut être dû à l'existence d'une composante magnétique ordonnée à courte portée qui expliquerait la remontée du bruit de fond diffus aux très bas angles. En utilisant la méthode décrite auparavant pour  $Ce_6Ni_{1.67}Si_3$ , nous avons essayé d'estimer la longueur de corrélation  $L_c$  associée à cet ordre à courte distance. En ajustant l'intensité magnétique aux très bas angles par la fonction Lorentzienne (6.1) centrée en  $q = 0$ , on obtient  $L_c = 30(10) \text{ \AA}$  (fig. 6.28). La barre d'erreur élevée reflète l'écart par rapport à loi d'ajustement observé pour  $q > 0,25 \text{ \AA}^{-1}$ . Cette

valeur de  $L_c$  indique que, pour cette composante d'ordre à courte distance, les moments portés par les atomes de cérium sont corrélés sur une distance de quelques mailles cristallines. Notons que ces interactions ferromagnétiques apparaissent entre 10 et 20 K, soit au dessus de  $T_N$ , et augmentent continûment jusqu'à 1,5 K.

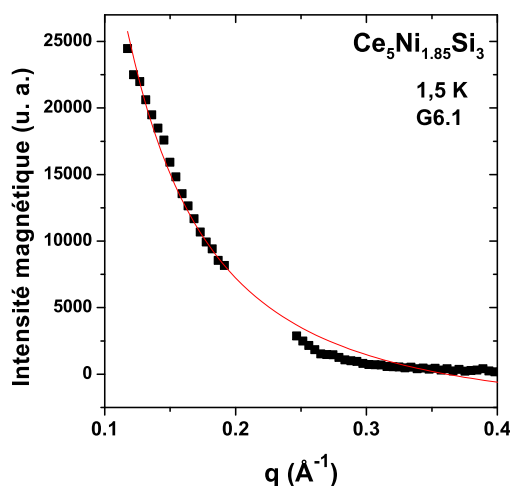


FIGURE 6.28 – Ajustement à 1,5 K de l'intensité magnétique de la remontée du bruit de fond diffus en fonction du vecteur de diffusion  $q$  avec une fonction Lorentzienne centrée en  $q = 0$ .

Finalement, l'étude par diffraction neutronique du siliciure ternaire  $\text{Ce}_5\text{Ni}_{1.85}\text{Si}_3$ , a permis de confirmer l'établissement d'un ordre antiferromagnétique à  $T_N \approx 6$  K coexistant avec des corrélations ferromagnétiques à courte distance. Étant donnée la structure magnétique colinéaire de  $\text{Ce}_5\text{Ni}_{1.85}\text{Si}_3$ , avec notamment des valeurs de moments très faibles, on peut alors envisager qu'un champ magnétique, même faible, oriente tous les spins suivant l'axe hexagonal de la structure. Cette interprétation permettrait d'expliquer les courbes d'aimantation en fonction du champ et notamment la présence de transitions métamagnétiques.

## 6.4 Conclusion

L'étude par diffraction neutronique sur poudre des siliciures ternaires  $\text{R}_6\text{T}_{1.67}\text{Si}_3$  a permis d'interpréter plus finement leurs divers comportements magnétiques. Il s'agit des premiers travaux reportant la détermination de structures magnétiques au sein de cette famille de composés magnétocaloriques.

Pour  $Nd_6Co_{1.67}Si_3$  et  $Nd_6Ni_{1.67}Si_3$ , la transition magnétique à  $T_C = 84$  K correspond pour les deux siliciures à une mise en ordre ferromagnétique colinéaire avec les moments parallèles à l'axe hexagonal. En outre, une réorientation des spins autour de 38 K entraîne l'apparition d'une composante magnétique supplémentaire dans le plan  $(a, b)$ , qui s'avère de nature différente pour les deux composés. Pour  $Nd_6Ni_{1.67}Si_3$ , il s'agit d'une composante cycloïdale qui, additionnée à la composante ferromagnétique, induit une structure magnétique globale de type conique. Pour  $Nd_6Co_{1.67}Si_3$ , la composante dans le plan  $(a, b)$  a une résultante non nulle impliquant un comportement original de l'aimantation sous champ à basse température. Des mesures de diffraction neutronique sous champ permettraient de comprendre la nature des transitions du premier ordre induites par le champ observées dans les cycles d'hystérésis.

$Tb_6Co_{1.67}Si_3$  présente deux transitions magnétiques à 186 K et 171 K. Sa structure magnétique à basse température est du même type que celle relative à  $Nd_6Co_{1.67}Si_3$ , mais l'arrangement ferromagnétique non colinéaire des moments apparaît dès la première transition à 186 K. La transition à 171 K correspond alors à une réorientation des spins. Néanmoins, les résultats à basse température sont à considérer avec précaution du fait de la présence de plusieurs impuretés qui rend délicate l'interprétation des données intrinsèques à  $Tb_6Co_{1.67}Si_3$ .

Dans tous ces composés on observe une influence importante du champ cristallin, réduisant la valeur des moments notamment celui des atomes du site R1 qui sont situés autour de la colonne désordonnée d'atomes de cobalt ou de nickel. Les réorientations de spins et/ou la présence d'angles de canting différents pour les deux sites R1 et R2 suggèrent l'existence d'une compétition entre l'anisotropie magnétocristalline des deux atomes de terre rare.

Concernant les composés à base de cérium,  $Ce_6Co_{1.67}Si_3$  et  $Ce_6Ni_{1.67}Si_3$  ne présentent pas d'ordre magnétique à longue distance au dessus de 1,5 K alors que  $Ce_5Ni_{1.85}Si_3$  s'ordonne antiferromagnétiquement à  $T_N \simeq 6$  K. Dans ce dernier composé, on constate également la coexistence de corrélations ferromagnétiques à courte portée. Ces trois composés sont des systèmes Kondo modérés ce qui explique partiellement la forte réduction des moments magnétiques du cérium dans  $Ce_5Ni_{1.85}Si_3$ . Dans ce dernier, il y a donc une compétition entre les interactions de type Kondo induisant une désaimantation du cérium et de type RKKY favorisant l'ordre magnétique à longue distance.

# Conclusion générale

---



### **Influence de l'hydrogénation sur les propriétés magnétiques des équiatomiques RTX.**

L'objectif de la première partie de ce travail était d'insérer de l'hydrogène dans des intermétalliques RTX cristallisant dans la structure quadratique de type CeFeSi et d'analyser les propriétés magnétiques des hydrures formés. L'idée sous-jacente était de modifier les interactions magnétiques au sein du matériau en jouant à la fois sur la variation des distances interatomiques et sur l'effet électronique lié à la création de liaisons métal-H. Trois types de composés ont été étudiés : CeRuSi, RMnX (R = Ce, Nd et X = Si, Ge) et NdCoX (X = Si, Ge). Dans tous les cas, la formation d'hydrures est réalisable. Celle-ci n'induit pas de modification du groupe d'espace quadratique initial  $P4/nmm$  mais provoque une dilatation anisotrope de la maille cristalline. D'autre part, les atomes d'hydrogène sont localisés dans les sites tétraédriques de cérium ou de néodyme, sites qui sont totalement occupés : les hydrures formés ont donc comme formulation RTXH et adoptent la même structure que les composés de type ZrCuSiAs.

CeRuSi est un composé de type fermion-lourd qui ne s'ordonne pas magnétiquement au dessus de 4,2 K. L'hydrogénation de ce siliciure ternaire entraîne l'apparition de deux transitions antiferromagnétiques, l'une à  $T_{N1} = 7,5$  K et l'autre à  $T_{N2} = 3,1$  K. L'analyse par diffraction neutronique a révélé deux types de structures magnétiques pour CeRuSiH selon le domaine de température :

- une structure magnétique colinéaire, sinusoïdale et incommensurable entre  $T_{N1}$  et  $T_{N2}$ .
- une structure colinéaire, de modulation créniaux carrés et commensurable en dessous de  $T_{N2}$ , avec comme vecteur de propagation  $\vec{k} = (1/3 \ 1/3 \ 1/2)$ .

Dans les intermétalliques à base de cérium, il existe une compétition entre les interactions de type RKKY qui stabilisent l'ordre magnétique à longue distance et celles de type Kondo qui tendent à désaimanter le système. Pour CeRuSi, l'hydrogénation induit une diminution de l'effet Kondo s'accompagnant de l'apparition d'un ordre antiferromagnétique. En se basant sur le diagramme de Doniach, l'insertion d'hydrogène joue donc le rôle de l'application d'une pression négative. L'effet d'expansion volumique semble donc prépondérant par rapport à l'effet électronique lié à la création de liaisons métal-H. En comparaison, il est intéressant de constater le comportement inverse pour CeCoSi et CeCoGe pour lesquels l'hydrogénation détruit l'ordre antiferromagnétique. La distance Ce-H étant plus faible dans les hydrures à base de cobalt que dans CeRuSiH, on peut comprendre pourquoi l'effet électronique l'emporte dans CeCoSi et CeCoGe et non dans CeRuSiH.

Concernant les composés à base de manganèse RMnX, il a été montré que l'hydrogénation ne modifie pas la nature de l'ordre magnétique (antiferromagnétique) mais que les températures de Néel du réseau du manganèse augmentent fortement. Par exemple, dans la séquence NdMnSi  $\rightarrow$  NdMnSiH, la température d'ordre de ce réseau varie de 280 K à 565 K. Dans ces systèmes, la

compréhension des comportements magnétiques est complexe puisqu'ils résultent de la présence de deux sous-réseaux magnétiques et donc de trois types d'interactions d'échange : Mn-Mn, Mn-R et R-R. D'après les calculs réalisés dans l'approximation du champ moléculaire, les interactions Mn-Mn sont fortes et prépondérantes dans les hydrures  $\text{RMnXH}$ , en accord avec la température d'ordre élevée du réseau manganèse. Par ailleurs, les températures de Néel relatives aux sous-réseaux de terre rare sont globalement élevées et supérieures pour les hydrures à base de cérium à celles des hydrures à base de néodyme. Ce résultat suggère que les interactions R-R ne sont pas simplement de type RKKY et que l'hybridation plus importante des électrons  $4f(\text{Ce})$  avec ceux de la bande de conduction joue également un rôle important.

L'insertion d'hydrogène dans les composés antiferromagnétiques  $\text{NdCoSi}$  et  $\text{NdCoGe}$  induit une transition originale vers un ordre ferromagnétique. Les températures de Curie sont égales à 20,7 K et 16,1 K pour  $\text{NdCoSiH}$  et  $\text{NdCoGeH}$  respectivement. En outre, les moments magnétiques portés par les atomes de néodyme sont parallèles à l'axe  $c$ . Les calculs *ab initio* de structures électroniques et magnétiques suggèrent que le comportement magnétique de ces hydrures résulte à la fois de l'effet de dilatation de la maille et de l'effet électronique dû à la création de liaisons Nd-H. Enfin, on remarque que la structure magnétique de ces hydrures est similaire à celle du siliciure ternaire  $\text{NdFeSi}$ . Or, la fonction de localisation électronique a montré que le nombre d'électrons de conduction devait être le même pour  $\text{NdCoSiH}$  et  $\text{NdFeSi}$ . On peut alors interpréter la similarité de leurs structures ferromagnétiques par le fait que les distances Nd-Nd sont très proches et que le nombre d'électrons de conduction est identique, induisant des interactions RKKY de même nature.

Ainsi, l'insertion d'hydrogène dans les intermétalliques RTX induit des transitions magnétiques variées et originales. Celles-ci sont engendrées par la compétition entre la dilatation anisotrope de la maille cristalline causée par l'absorption d'hydrogène et l'apparition de la liaison chimique R-H. L'hydrogénation est donc une voie intéressante pour modifier les propriétés magnétiques des intermétalliques. D'autres expériences d'hydrogénation dans ce type de structure sont en cours d'analyse.

Comme cela a été évoqué pour  $\text{NdMnSiH}$ , la désorption partielle d'hydrogène semble possible et pourrait constituer une voie alternative pour moduler les caractéristiques physiques des hydrures, comme la température d'ordre magnétique.

Parmi les perspectives, on peut également envisager plusieurs expériences sur l'hydrure  $\text{CeRuSiH}$  pour compléter son étude : d'une part, on pourrait lui appliquer une pression pour comparer l'influence de la pression physique à celle de la pression chimique (= effet inverse de l'insertion d'hydrogène). En particulier, il serait intéressant de déterminer s'il est possible de détruire de cette manière l'ordre magnétique à longue distance en augmentant l'effet Kondo et d'atteindre éventuellement l'état supraconducteur dans la région critique. D'autre part,  $\text{CeRuSiH}$  ayant un

diagramme de phase ( $\mu_0 H$ , T) complexe, une étude par diffraction neutronique sous champ magnétique permettrait de vérifier et de compléter les hypothèses émises quant à l'évolution de la structure magnétique avec le champ.

### **Propriétés magnétiques des siliciures magnétocaloriques $R_6T_{1.67}Si_3$ et de quelques composés dérivés.**

La deuxième partie de ce travail était consacrée à l'étude des siliciures ternaires  $R_6T_{5/3}Si_3$  ou  $R_6T_{1.67}Si_3$  ( $R = Ce, Nd, Gd, Tb$  et  $T = Co, Ni$ ) et de quelques composés de structure voisine. Cette étude a été initiée et motivée par la découverte de la phase  $Gd_6Co_{1.67}Si_3$ , premier composé de la cette nouvelle famille à base de cobalt. Ces phases  $R_6T_{1.67}Si_3$  sont intéressantes car elles présentent des propriétés magnétocaloriques significatives autour de leur température de Curie, en particulier celles à base de gadolinium.

L'ensemble des composés cités ci-dessus sont de symétrie hexagonale et présentent une particularité structurale : un fort désordre statistique des atomes de cobalt (ou de nickel) est observé dans la chaîne d'antiprismes [ $R_6$ ]. De plus, la non stœchiométrie des composés s'explique par une forte contrainte stérique le long de l'axe hexagonal liée à la faible valeur du paramètre cristallin  $c$ . Cette contrainte est à l'origine de la proportion 5/3 d'atomes de cobalt (ou de nickel) dans la formulation chimique.

Du point de vue de la chimie, ces phases sont plus ou moins faciles à obtenir :  $Gd_6Ni_{1.67}Si_3$  et  $Tb_6Co_{1.67}Si_3$  sont les deux compositions limites que nous avons pu synthétiser dans les séries des siliciures à base de nickel et de cobalt respectivement. Néanmoins, ces phases étant à fusion non congruente, un recuit de un mois à  $800^\circ C$  est nécessaire. Malgré cela, l'échantillon  $Tb_6Co_{1.67}Si_3$  n'est pas complètement monophasé. Par ailleurs, nous avons synthétisé la solution solide  $(Gd, Tb)_6Co_{1.67}Si_3$ , qui s'est avérée d'autant plus difficile à obtenir pure que la quantité relative de terbium est importante. De même, nous avons préparé le composé binaire  $Gd_6Co_{4.85}$  qui cristallise dans la même structure que  $Gd_6Co_{1.67}Si_3$ , le cobalt remplaçant le silicium. L'ensemble de nos travaux autour de la composition  $Gd_6Co_{4.5}$  a révélé l'existence d'une phase unique :  $Gd_6Co_{4.85}$ . La phase nominale  $Gd_6Co_{4.5}$  référencée comme telle dans la littérature n'existe donc pas, tout comme une éventuelle solution solide dans ce domaine du diagramme de phase binaire.

Les composés  $R_6T_{1.67}Si_3$  étudiés ont, pour la majorité d'entre eux, un comportement de type ferromagnétique. Par exemple,  $Gd_6Co_{1.67}Si_3$  et  $Gd_6Ni_{1.67}Si_3$  s'ordonnent ferromagnétiquement autour de la température ambiante. Cela leur confère des propriétés magnétocaloriques significatives autour de leur température de Curie. Or, comme pour le gadolinium pur, l'effet magné-

totalorique présente l'avantage d'être réversible au cours des cycles aimantation-désaimantation du fait du caractère isotrope de l'ion  $\text{Gd}^{3+}$ .  $\text{Gd}_6\text{Co}_{4.85}$  s'ordonne à plus basse température,  $T_C = 219$  K, et l'effet magnétocalorique mesuré est plus modeste. Actuellement, un doute persiste quant à l'existence d'un moment magnétique porté par l'atome de cobalt. La phase d'impureté  $\text{GdCo}_2$ , ferromagnétique en dessous de 400 K, perturbe les mesures de susceptibilité magnétique dans le domaine paramagnétique de  $\text{Gd}_6\text{Co}_{4.85}$  et la structure magnétique n'est pas accessible par diffraction neutronique. C'est pourquoi cette indétermination n'a pu être levée jusqu'à présent.

En étudiant la solution solide  $(\text{Gd}, \text{Tb})_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$ , nous avons montré que dès que l'on remplace une faible quantité de gadolinium par du terbium, une deuxième transition magnétique est induite. Par analogie avec le siliciure  $\text{Tb}_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$ , celle-ci est probablement liée à l'anisotropie magnétique de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$  et correspond vraisemblablement à une réorientation de spins. Par ailleurs, il est possible, en jouant sur les quantités relatives de gadolinium et de terbium, de moduler linéairement la température de Curie entre 294 K ( $T_C$  de  $\text{Gd}_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$ ) et 186 K ( $T_C$  de  $\text{Tb}_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$ ).

Les composés  $\text{R}_6\text{T}_{1.67}\text{Si}_3$  à base de Ce, Nd et Tb présentent quant à eux des comportements magnétiques originaux qui sont révélés par la détermination de leurs structures magnétiques. Les siliciures à base de néodyme et de terbium présentent deux transitions magnétiques, la seconde correspondant à une réorientation de spins. Plus précisément, pour  $\text{Nd}_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$  et  $\text{Nd}_6\text{Ni}_{1.67}\text{Si}_3$ , la transition à  $T_C \simeq 84$  K marque l'établissement d'un ordre ferromagnétique alors que la transition à  $T' \simeq 38$  K correspond à l'apparition d'une structure ferromagnétique non colinéaire, de nature différente pour les deux siliciures. La structure magnétique de  $\text{Tb}_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$  est très similaire à celle de  $\text{Nd}_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$  en dessous de  $T' \simeq 171$  K, mais l'arrangement ferromagnétique canté apparaît dès la première transition à  $T_C = 186$  K.

La détermination de la structure magnétique de  $\text{Nd}_6\text{Ni}_{1.67}\text{Si}_3$  a permis de comprendre l'allure des courbes d'aimantation à basse température : l'apparition d'une structure ferromagnétique non colinéaire explique l'ouverture du cycle d'hystérésis en dessous de 40 K environ, ainsi que l'existence de transitions métamagnétiques. A basse température, les structures magnétiques originales de  $\text{Nd}_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$  et  $\text{Tb}_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$ , avec une composante dans le plan  $(a, b)$  de résultante non nulle, induisent un comportement de l'aimantation complexe, plus difficile à interpréter. En effet, on observe des transitions du premier ordre induites par le champ dans les cycles d'aimantation [132] [159] dont l'explication n'est pas évidente. Afin de clarifier ce point, on pourrait envisager des mesures de diffraction neutronique sous champ comme perspective à ce travail.

Le comportement magnétique des siliciures à base de cérium diffère nettement de ceux décrits précédemment. En effet,  $\text{Ce}_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$  et  $\text{Ce}_6\text{Ni}_{1.67}\text{Si}_3$  ne s'ordonnent pas à longue distance au

dessus de 1,5 K, bien que des corrélations ferromagnétiques à courte distance soient observées par diffraction neutronique dans  $\text{Ce}_6\text{Ni}_{1.67}\text{Si}_3$  à basse température. Seul  $\text{Ce}_5\text{Ni}_{1.85}\text{Si}_3$  présente un ordre antiferromagnétique en dessous de  $T_N \simeq 6$  K, coexistant avec des corrélations ferromagnétiques à courte portée. Dans ce siliciure, il y a donc une compétition entre l'effet Kondo qui réduit fortement la valeur du moment magnétique du cérium ( $\simeq 0,4 \mu_B$ ) et les interactions de type RKKY qui induisent l'ordre antiferromagnétique.

Notons que pour  $\text{Ce}_6\text{Ni}_{1.67}\text{Si}_3$ , le pic observé sur la courbe de chaleur spécifique à 4,1 K reste inexpliqué, bien que cette température corresponde assez bien à l'apparition des corrélations ferromagnétiques à courte portée. Des études plus conséquentes seront nécessaires pour comprendre complètement l'origine physique de cette transition.

La nature complexe et variée des propriétés magnétiques des siliciures  $\text{R}_6\text{T}_{1.67}\text{Si}_3$  résulte en partie de la présence de deux sites magnétiques pour la terre rare. De plus, l'environnement atomique des atomes magnétiques semble également jouer un rôle important : en particulier, les atomes R1 situés autour de la colonne désordonnée d'atomes de cobalt (ou de nickel), portent un moment magnétique réduit par rapport à celui de l'ion libre et celui de R2. Aussi, les réorientations de spins et/ou la présence d'angles de canting différents pour les deux sites R1 et R2, suggèrent l'existence d'une compétition entre les anisotropies magnétocristallines des deux atomes de terre rare.

Pour finir, il faut souligner qu'il s'agit des premiers travaux répertoriant la détermination de structures magnétiques dans ces nouvelles familles de siliciures magnéto-caloriques. Outre l'analyse par diffraction neutronique, cette étude a montré l'existence de nouvelles phases magnétiques, comme par exemple les phases  $\text{R}_5\text{CoSi}_2$  ( $\text{R} = \text{Nd}, \text{Tb}$ ), qui ouvrent des perspectives de recherche. En effet, c'est à travers l'étude de nouveaux composés que l'on peut mettre en évidence des comportements physiques originaux. Cette approche fondamentale du chimiste, qui vise à synthétiser de nouveaux matériaux, est essentielle en amont de tout développement applicatif.

# La diffraction neutronique

---

## A.1 Principe de la diffraction de neutrons

Le neutron est une particule élémentaire qui fut découverte par James Chadwick en 1932. Les propriétés uniques du neutron font que la diffusion neutronique est adaptée pour sonder la matière condensée, et cela dans de nombreux domaines : physique, chimie, science des matériaux, biologie. Comme la longueur d'onde des neutrons ( $1,8 \text{ \AA}$  à 300 K) est du même ordre de grandeur que les distances interatomiques dans les solides, cela permet d'étudier la matière condensée au niveau atomique. De plus, le neutron possède une charge électrique nulle. De ce fait, il peut pénétrer la matière sans se faire arrêter par la barrière coulombienne. Contrairement aux rayons X qui sont fortement absorbés et qui ne voient généralement que la surface de l'échantillon, les neutrons sondent l'intérieur de la matière.

Le neutron n'interagit donc pas avec les charges électriques des électrons et des noyaux atomiques. En revanche, le neutron porte un spin  $1/2$  associé à un moment magnétique  $\mu_n$  de  $1,91 \mu_{BN}$  (magnéton de Bohr nucléaire, trois ordres de grandeur plus petit que le magnéton de Bohr électronique). Ce moment ressent donc les champs magnétiques de la matière, notamment ceux émis par les moments magnétiques des atomes dus aux couches électroniques incomplètes.

Lorsqu'un neutron pénètre dans la matière, il peut être absorbé, réfracté ou diffusé. Les différentes interactions pour la diffusion neutronique sont les interactions nucléaires avec les noyaux atomiques et les interactions magnétiques dipolaires avec les moments magnétiques. La diffraction neutronique présente plusieurs avantages par rapport à la diffraction des rayons X : la longueur de diffusion qui caractérise l'interaction nucléaire ne dépend pas du numéro atomique  $Z$ , contrairement à celle des rayons X qui est proportionnelle à  $Z$ . Par conséquent, les atomes légers sont quasiment invisibles pour les rayons X, alors que pour les neutrons les atomes légers et lourds peuvent avoir des longueurs de diffusion comparables. En particulier, on pourra distinguer des éléments voisins ou différents isotopes d'un élément. De plus, l'interaction avec les moments magnétiques des atomes permet d'étudier les structures magnétiques.

La section efficace de diffusion totale possède deux termes : les sections efficaces cohérente  $\sigma_{coh}$  et incohérente  $\sigma_{incoh}$ . La première correspond à la réponse moyenne de l'ensemble des atomes et contribue à l'intensité des pics de Bragg dans le cas de structures ordonnées. La partie incohérente correspond à la réponse individuelle de chaque atome et est liée à l'écart par rapport à la longueur de diffusion moyenne des atomes. Cette contribution incohérente donne lieu au bruit de fond continu dans les expériences de diffraction neutronique. Par exemple, dans la phase paramagnétique, la moyenne du moment magnétique ordonné est nulle du fait des fluctuations magnétiques temporelles et spatiales. Cette phase paramagnétique contribue donc uniquement à la diffusion incohérente. Notons également que la section efficace incohérente de l'hydrogène est très élevée (80 barns), notamment par rapport à celle du deutérium (2,05 barns), ce qui donne un bruit de fond important. La composante cohérente est elle-même scindée en deux termes : les

contributions élastique (le neutron conserve son énergie au cours de la diffusion) et inélastique (cas contraire).

### Intensité diffractée

Si on considère un faisceau de neutrons incidents monochromatique de vecteur d'onde  $\vec{k}_i$  et un faisceau de neutrons diffusés de vecteur d'onde  $\vec{k}_f$ , les conditions de diffraction (conditions de Laue) sont réunies lorsque  $\vec{H} = \vec{G}$ , avec :

- $\vec{H} = \frac{\vec{Q}}{2\pi}$ ,  $\vec{Q}$  étant le vecteur de diffusion égal à  $\vec{Q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$  et de module  $|\vec{Q}| = 4\pi \frac{\sin\theta}{\lambda}$
- $\vec{G} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$  un vecteur du réseau réciproque, avec h, k, l entiers et  $a_i$  (= a, b ou c) les paramètres de maille tels que  $\vec{a}_i^* \cdot \vec{a}_j = \delta_{ij}$

L'égalité des modules de ces deux vecteurs conduit à la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin\theta = \lambda$$

avec  $\lambda$  la longueur d'onde,  $\theta$  l'angle de diffusion ( $(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = 2\theta$ ) et  $d_{hkl}$  la distance inter-réticulaire entre 2 plans consécutifs de la famille de plans [hkl].

Ces conditions de diffraction déterminent les positions des pics de diffraction nucléaire. L'intensité d'une raie (hkl) est alors proportionnelle au carré du module du facteur de structure nucléaire qui s'écrit :

$$F_N(\vec{Q}) = \sum_j b_j T_j(\vec{Q}) e^{2i\pi\vec{G} \cdot \vec{r}_j} \quad (\text{A.1})$$

où la somme porte sur les atomes de la maille cristallographique, avec :

- $r_j$  la position de l'atome j dans la maille nucléaire,
- $T_j(\vec{Q}) = e^{-B_j \frac{\sin^2\theta}{\lambda}}$  le facteur de Debye-Waller (cas isotrope) traduisant l'atténuation de l'amplitude diffractée du fait des déplacements isotropes de l'atome j autour de sa position moyenne. Ce terme dépend du paramètre de déplacement atomique  $B_j$ .
- $b_j$  la longueur de diffusion nucléaire ou longueur de Fermi de l'atome j.

$b_j$  est indépendante du vecteur de diffusion  $\vec{Q}$  car le noyau peut être considéré comme ponctuel par rapport à la longueur d'onde du neutron. C'est pourquoi l'intensité nucléaire diffractée reste importante aux grand angles, contrairement au cas des rayons X.

Les positions des pics de Bragg nucléaires donnent accès aux paramètres de la maille cristallographique. Les intensités de ces pics dépendent, quant à elles, des positions des atomes dans la maille, des taux d'occupation des différents sites et des valeurs des longueurs de diffusion. Elles dépendent également du facteur d'échelle et de termes de corrections expérimentales. Ces termes comprennent à la fois des corrections dues à la géométrie du diffractomètre et aux caractéristiques du rayonnement (terme de Lorentz-polarisation) et des effets liés à l'interaction matière-rayonnement dans l'échantillon (absorption, extinction, microstructure...).



Pour un matériau magnétique, en dessous de la température d'ordre magnétique, la mise en ordre des moments va induire une contribution supplémentaire à l'amplitude diffractée, qui s'ajoute à la contribution nucléaire. Pour des expériences de diffraction de neutrons avec des neutrons non polarisés, les intensités nucléaire et magnétique, qui sont du même ordre de grandeur, s'additionnent. En effet, le terme d'interférence entre les deux types d'amplitude devient nul lorsqu'on moyenne sur les états de spin des neutrons. On peut donc traiter séparément les composantes nucléaire et magnétique.

Dans le cas d'une structure magnétique ordonnée commensurable, il existe en général une maille magnétique définie par  $l_1, l_2, l_3$ , trois translations principales telles que la structure magnétique reste invariante pour toute translation de la forme  $n_1 \vec{l}_1 + n_2 \vec{l}_2 + n_3 \vec{l}_3$  ( $n_i$  nombre entier). La maille magnétique est un multiple de la maille nucléaire.

La structure magnétique étant périodique, le moment magnétique de l'atome  $j$  dans la maille  $l$  (en position  $\vec{R}_{lj} = \vec{R}_l + \vec{r}_j$ ) s'exprime sous la forme :

$$\vec{M}_{lj} = \sum_{\vec{k}} \vec{m}_j(\vec{k}) e^{-2i\pi \vec{k} \cdot \vec{R}_l} \quad (\text{A.2})$$

où  $\vec{k}$  est(sont) le(s) vecteur(s) de propagation associé(s) à la structure magnétique et  $\vec{m}_j(\vec{k})$  est la composante de Fourier associée à  $\vec{k}$  du moment magnétique porté par l'atome  $j$  en position  $\vec{r}_j$  dans la maille primitive. On a  $\vec{m}_j(-\vec{k}) = \vec{m}_j(\vec{k})^*$ .

L'indexation des positions des pics magnétiques permet de déterminer le vecteur de propagation, soit la périodicité de la structure magnétique. Les positions des raies magnétiques dans l'espace réciproque sont données par  $\vec{Q} = 2\pi \vec{G} + 2\pi \vec{k}$  (conditions de diffraction). Lorsque les contributions magnétiques apparaissent sur les pics nucléaires ( $\vec{k} = 0$ ), la maille magnétique est égale à la maille nucléaire (ferromagnétique, antiferromagnétique dans la maille,...). Lorsque des réflexions de Bragg supplémentaires apparaissent en dehors des pics nucléaires ( $\vec{k} \neq 0$ ), cela indique une mise en ordre antiferromagnétique.

L'intensité magnétique diffractée est alors proportionnelle au carré du module de la composante  $F_{M\perp}(\vec{Q})$  du facteur de structure magnétique  $F_M(\vec{Q})$  perpendiculaire au vecteur de diffusion  $\vec{Q}$ .  $F_{M\perp}(\vec{Q})$  s'écrit :

$$F_{M\perp}(\vec{Q}) = 0,27 \cdot 10^{-12} \sum_j f_j(\vec{Q}) T_j(\vec{Q}) \vec{m}_{j\perp}(\vec{k}) e^{2i\pi(\vec{G} + \vec{k}) \cdot \vec{r}_j} \quad (\text{A.3})$$

où  $\vec{m}_{j\perp}(\vec{k})$  est la composante de  $\vec{m}_j(\vec{k})$  perpendiculaire à  $\vec{Q}$  et  $f_j(\vec{Q})$  est le facteur de forme magnétique de l'atome (ion)  $j$ .  $f_j(\vec{Q})$  est la transformée de Fourier de la densité électronique normalisée des électrons non appariés de l'atome  $j$ . Ce facteur est dépendant de  $\vec{Q}$  et décroît rapidement vers les grands angles.

Dans les cas les plus simples où  $\vec{k} = 1/2\vec{G}$  (dont le cas  $\vec{k} = 0$ ), les moments magnétiques sont identiques, aux signes près, aux coefficients de Fourier qui sont alors réels :  $\vec{M}_{lj} = \vec{m}_j (-1)^{n(l)}$ . En particulier, lorsque  $\vec{k} = 0$ , l'expression de  $F_{M\perp}(\vec{Q})$  se simplifie :

$$F_{M\perp}(\vec{G}) = 0,27.10^{-12} \sum_j f_j(\vec{G}) T_j(\vec{G}) \vec{m}_{j\perp} e^{2i\pi\vec{G}\cdot\vec{r}_j} \quad (\text{A.4})$$

où  $\vec{m}_j$  est le moment magnétique de l'atome  $j$  et  $\vec{m}_{j\perp}$  sa composante perpendiculaire au vecteur de diffusion.

A partir des intensités mesurées, il faut déterminer l'arrangement des moments magnétiques dans la maille magnétique, compatible avec la symétrie de la structure cristalline et avec le vecteur de propagation. Pour cela, on peut s'appuyer sur la théorie des groupes ou la méthode de recuit simulé. Le lecteur pourra par exemple se reporter aux références [162], [163], [172], [173], [174] pour plus de détails.

Au cours de ce travail, nous avons réalisé des expériences de diffraction neutronique sur poudres polycristallines. Les données obtenues dans des expériences de ce type correspondent à une projection en deux dimensions des intensités diffractées dans l'espace réciproque. L'analyse de nos diagrammes de diffraction a été réalisée à l'aide de la technique globale d'affinement mise au point par H. M. Rietveld [175][176] et qui utilise la méthode de moindres carrés. Cette méthode consiste à minimiser la somme des carrés des différences entre les données calculées à partir d'un modèle et les données expérimentales. Nos affinements ont été réalisés à l'aide du programme FullProf mis au point par J. Rodriguez-Carvajal ainsi que d'autres programmes implémentés dans FullProf-suite [177]. L'interface graphique utilisée est le programme WinPLOTR [178]. Pour plus de détails, se reporter à la notice de FullProf.

## A.2 Les diffractomètres "poudres"

Les mesures de diffraction neutronique ont été réalisées au Laboratoire Léon Brillouin (CEA Saclay), essentiellement sur les diffractomètres "poudres" G4.1 et 3T2 du réacteur ORPHEE. L'échantillon de poudre (5-10g) est placé dans un porte échantillon cylindrique en vanadium, élément quasiment transparent au rayonnement neutronique du fait de son facteur de diffusion cohérente très faible.

### A.2.1 Le diffractomètre haute résolution 3T2

Le diffractomètre haute résolution 3T2 est dédié à la détermination de structures cristallines de composés sous forme de poudre. Il s'agit d'un diffractomètre deux axes dont le schéma de principe est représenté à la figure A.1. Parmi des neutrons thermiques issus du réacteur, le monochromateur en germanium permet de sélectionner ceux ayant la longueur d'onde  $\lambda \sim 1,226$  Å. Cette longueur d'onde offre la possibilité d'explorer un domaine angulaire important, jusqu'à  $2\theta = 125^\circ$ . Or, ce diffractomètre possède une résolution optimale sur un domaine angulaire étendu autour de  $2\theta = 80^\circ$  (fig. A.1), ce qui permet d'obtenir un grand nombre d'informations relatives à la structure cristalline et donc de la déterminer avec précision. Les neutrons diffractés sont collectés à l'aide d'un bloc de 50 détecteurs à  $^3\text{He}$  espacés angulairement de  $2,4^\circ$ . Le temps d'acquisition est de l'ordre d'une quinzaine heures et les mesures peuvent être effectuées entre 1,5 et 1300 K.

### A.2.2 Les diffractomètres 2 axes G4.1 et G6.1

G4.1 est un diffractomètre 2 axes à haut flux qui utilise des neutrons froids de longueur d'onde  $\lambda \sim 2,423$  Å et qui est particulièrement adapté à la résolution de structures magnétiques (fig. A.2). G4.1 possède une résolution instrumentale maximale aux bas angles autour de  $2\theta = 10-15^\circ$  (fig. A.2), permettant de déterminer des structures magnétiques avec précision puisque les pics de Bragg magnétiques apparaissent plus intensément aux bas angles. Il dispose d'un monochromateur focalisant en graphite pyrolytique et d'un multidétecteur à  $\text{BF}_3$  de 800 cellules couvrant un angle de diffraction de  $80^\circ$  (pas de  $0,1^\circ$  entre les cellules). Pour une étude en température (gamme possible 1,5-1300 K), nous avons généralement enregistré une trentaine d'acquisitions en deux jours environ. Notons que le diffractomètre G6.1 peut également être utilisé pour étudier des structures magnétiques simples. Cet appareil est assez semblable à G4.1 : il travaille avec une longueur d'onde  $\lambda \sim 4,74$  Å et possède un détecteur de 400 cellules espacées de  $0,2^\circ$  couvrant ainsi un domaine angulaire de  $80^\circ$ . G6.1 possède une bonne résolution aux bas angles et le flux de neutrons est légèrement plus intense que sur G4.1.

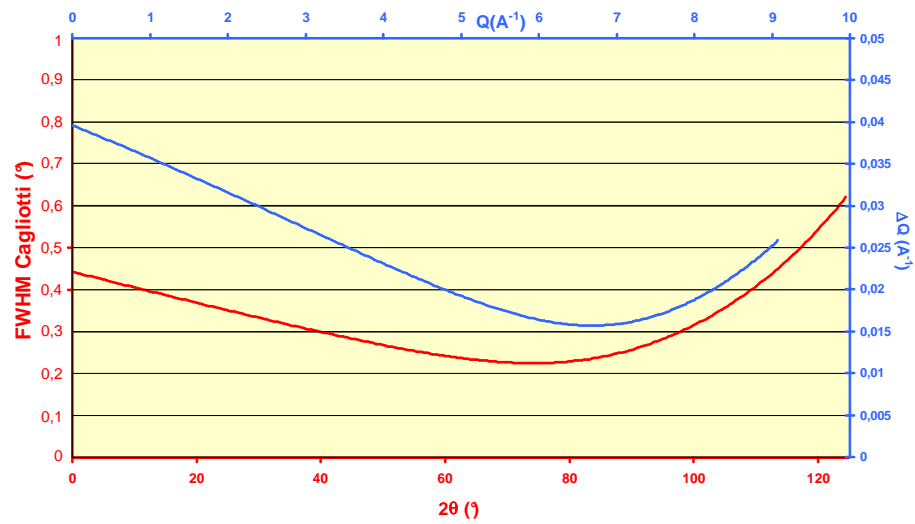
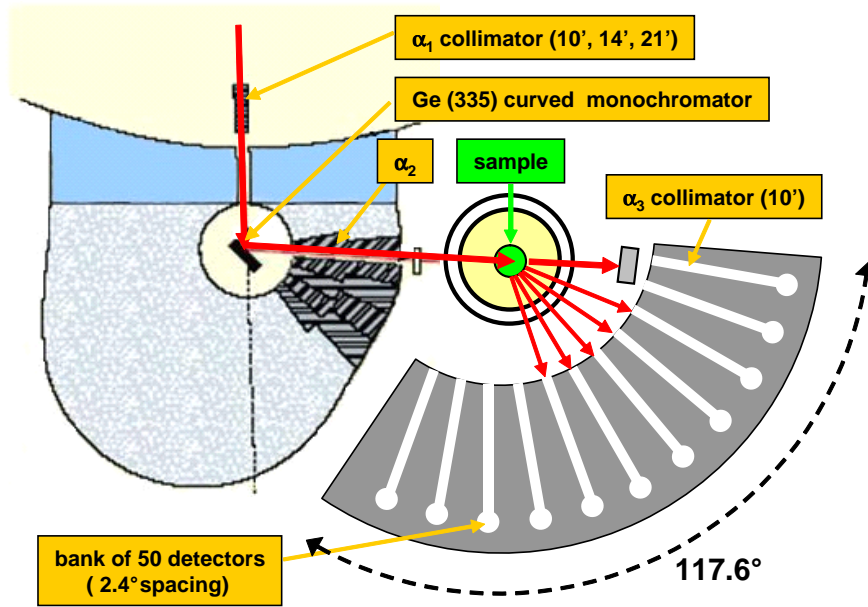
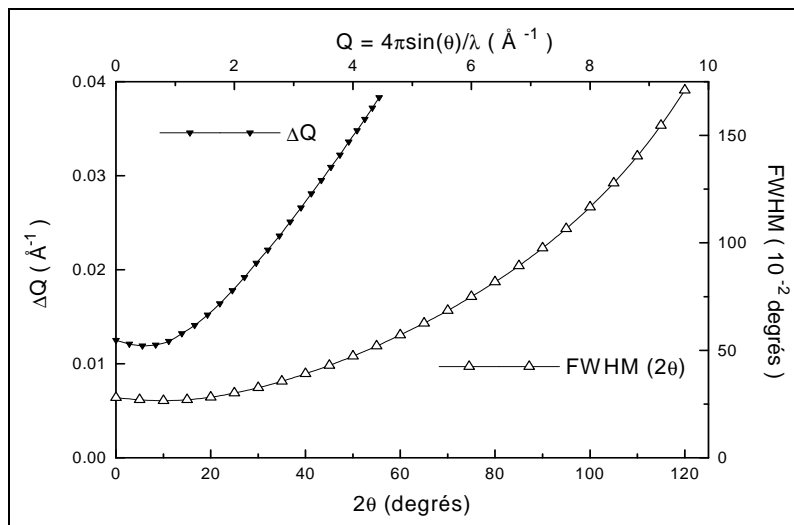
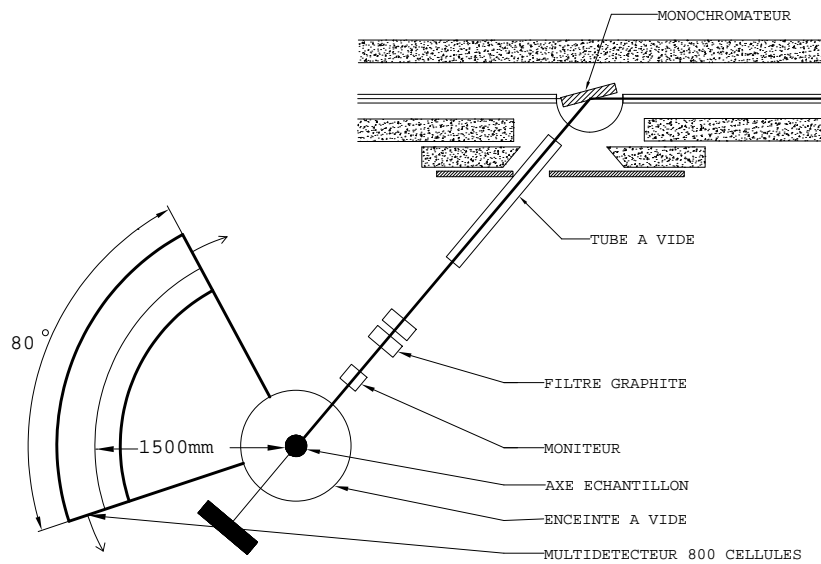


FIGURE A.1 – Schéma du diffractomètre haute résolution 3T2 (haut) et ses courbes de résolution pour  $\alpha_1 = 10^\circ$  (bas).

## A.2. Les diffractomètres "poudres"



**Courbes de résolution :**  $\Delta$  largeur à mi-hauteur (FWHM) en fonction de  $2\theta$   
 $\nabla$   $\Delta Q$  en fonction de  $Q$  ( $\lambda = 2.423 \text{ \AA}$ )

FIGURE A.2 – Schéma du diffractomètre deux axes poudre G4.1 (haut) et ses courbes de résolution (bas).

# Bibliographie

---

- [1] Rudermann M H and Kittel C 1954 *Phys. Rev.* **96** 99
- [2] Yosida K 1957 *Phys. Rev.* **106** 893
- [3] Sakurai J, Kubo Y, Kondo T, Pierre J and Bertaut E F 1973 *J. Phys. Chem. Solids* **34** 1305
- [4] Kondo J 1964 *Progress of Theoretical Physics* **32** 37
- [5] Doniach S 1977 *Physica B* **91** 231
- [6] Coqblin B 1982 *Magnetism of Metals and Alloys, édité par M. Cyrot, North Holland Publishing Company* 295
- [7] Wilhelm H, Jaccard D, Zlatic V, Monnier R, Delley B and Coqblin B 2005 *J. Phys. : Condens. Matter* **17** S823
- [8] Xiang-Zhong W, Donnely K, Coey J M D, Chevalier B, Etourneau J and Burlureau T 1988 *J. Mater. Sci.* **23** 329
- [9] Wirth S, Skomski R and Coey J M D 1997 *Phys. Rev. B* **55** 5700
- [10] Paul-Boncour V 2004 *J. Alloys Compd.* **367** 185
- [11] Miliyanchuk K, Havela L, Kolomiets A and Andreev A 2005 *J. Alloys Compd.* **404** 165
- [12] Chevalier B, Pasturel M, Bobet J L, Decourt R, Etourneau J, Isnard O, Sanchez-Marcos J and Rodriguez-Fernandez J 2004 *J. Alloys Compd.* **383** 4
- [13] Bobet J L, Pasturel M and Chevalier B 2006 *Intermetallics* **14** 544
- [14] Weill F, Pasturel M, Bobet J L and Chevalier B 2006 *J. Phys. Chem. Solids* **67** 1111
- [15] Bodak O I, Gladyshevskii E I and Kripyakevich P I 1970 *Zh. Strukt. Khim.* **11** 305
- [16] Chevalier B, Pasturel M, Bobet J L and Isnard O 2005 *Solid State Commun.* **134** 529
- [17] Chevalier B, Gaudin E, Weill F and Bobet J L 2004 *Intermetallics* **12** 437
- [18] Chevalier B, Matar S F, Sanchez-Marcos J and Rodriguez-Fernandez J 2006 *Physica B* **378-380** 795
- [19] Chevalier B and Matar S F 2004 *Phys. Rev. B* **70** 174408

- 
- [20] Chevalier B, Matar S F, Ménetrier M, Sanchez-Marcos J and Rodriguez-Fernandez J 2006 *J. Phys. : Condens. Matter* **18** 6045
- [21] Zimmer B I, Jeitschko W, Albering J H, Glaum R and Reehuis M 1995 *J. Alloys Compd.* **229** 238
- [22] Nientiedt A T, Jeitschko W, Pollmeier P G and Brylak M 1997 *Z. Naturforsch.* **52b** 560
- [23] Quebe P, Terbüchte L J and Jeitschko W 2000 *J. Alloys Compd.* **302** 70
- [24] Pöttgen R, Hönle W and von Schnering H G 2005 *Phosphides : Solid-State Chemistry, in Encyclopedia of Inorganic Chemistry, Second Edition* vol. **VII** 4255
- [25] Kamihara Y, Hiramatsu H, Hirano M, Kawamura R, Yanagi H, Kamiya T and Hosono H 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 10012
- [26] Lebègue S 2007 *Phys. Rev. B* **75** 035110
- [27] Tegel M, Schellenberg I, Pöttgen R and Johrendt D 2008 *Z. Naturforsch.* **63b** 1057
- [28] Watanabe T, Yanagi H, Kamiya T, Kamihara Y, Hiramatsu H, Hirano M and Hosono H 2007 *Inorg. Chem.* **46** 7719
- [29] Tegel M, Bichler D and Johrendt D 2008 *Solid State Sci.* **10** 193
- [30] Kamihara Y, Watanabe T, Hirano M and Hosono H 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 3296
- [31] Takahashi H, Igawa K, Arii K, Kamihara Y, Hirano M and Hosono H 2008 *Nature* **453** 376
- [32] Chen G F, Li Z, Wu D, Li G, Hu W Z, Dong J, Zheng P, Luo J L and Wang N L 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 247002
- [33] Chen G F, Li Z, Wu D, Dong J, Li G, Hu W Z, Zheng P, Luo J L and Wang N L 2008 *Chin. Phys. Lett.* **25** 2235
- [34] Chen X H, Wu T, Wu D, Liu R H, Chen H and Fang D F 2008 *Nature* **453** 761
- [35] Kito H, Eisaki H and Iyo A 2008 *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** 063707
- [36] Lincke H, Glaum R, Dittrich V, Tegel M, Johrendt D, Hermes W, Möller M H, Nilges T and Pöttgen R 2008 *Z. Anorg. Allg. Chem.* **634** 1339
- [37] Rebelsky L, Reilly K, Horn S, Borges H, Thompson J D, Willis J O, Aikin R, Caspari R and Bredl C D 1988 *J. Appl. Phys.* **63** 3405
- [38] Welter R, Venturini G, Malaman B and Ressouche E 1993 *J. Alloys Compd.* **202** 165
- [39] Isnard O, Miraglia S, Welter R and Malaman B 1999 *J. Synchrotron Radiat.* **6** 701
- [40] Shoemaker D P and Shoemaker C B 1979 *J. Less-Common Met.* **68** 43
- [41] Westlake D G 1983 *J. Less-Common Met.* **90** 251
- [42] Westlake D G 1983 *J. Less-Common Met.* **91** 1

- 
- [43] Bobet J L, Pechev S, Chevalier B and Darriet B 1998 *J. Alloys Compd.* **267** 136
- [44] Godart C, Ammarguella C, Ravet M F, Wetta N, Levy-Clement C, Noël H and Krill G 1986 *Solid State Commun.* **59** 241
- [45] Cornut B and Coqblin B 1972 *Phys. Rev. B* **5** 4541
- [46] Chevalier B, Gaudin E, Tencé S, Malaman B, Rodriguez-Fernandez J, André G and Coqblin B 2008 *Phys. Rev. B* **77** 014414
- [47] Bhattacharjee A K and Coqblin B 1976 *Phys. Rev. B* **13** 3441
- [48] Zlatic V, Horvatic B, Milat I, Coqblin B, Czycholl G and Grenzebach C 2003 *Phys. Rev. B* **68** 104432
- [49] Zlatic V and Monnier R 2005 *Phys. Rev. B* **71** 165109
- [50] Rodriguez-Carvajal J 1990 *Satellite Mtg 15th Congr. IUCr on Powder Diffraction* 127
- [51] Sears V F 1992 *Neutron News* **3** 26
- [52] Freeman A J and Desclaux J P 1979 *J. Magn. Magn. Mater.* **12** 11
- [53] Salgueiro-Da-Silva M A, Sousa J B, Chevalier B, Etourneau J, Gmelin E and Schnelle W 1995 *Phys. Rev. B* **52** 12849
- [54] Blanco J A, Garnier A, Gignoux D and Schmitt D 1998 *J. Alloys Compd.* **275-277** 565
- [55] Chevalier B and Malaman B 2004 *Solid State Commun.* **130** 711
- [56] Garnier A, Gignoux D, Schmitt D and Shigeoka T 1998 *J. Phys. : Condens. Matter* **10** 3919-27
- [57] Chevalier B, Etourneau J, Hagenmuller P, Quetzels S and Rossat-Mignot J 1985 *J. Less-Common Met.* **111** 161
- [58] Bazela W 2007 *J. Alloys Compd.* **442** 132
- [59] Szytula A and Leciejewicz J 1989 *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* vol 12
- [60] Mignod J M, Regnault L P, Jacoud J L, Rossat-Mignod J, Haen P and Lejay P 1991 *Physica B* **171** 357
- [61] Mignod J M, Boutrouille P, Regnault L P, Haen P and Lejay P 1991 *Solid State Commun.* **77** 317
- [62] Haen P, Flouquet J, Lapierre F, Lejay P and Remenyi G 1987 *J. Low Temp. Phys.* **67** 391
- [63] Matar S F 2007 *Phys. Rev. B* **75** 104422
- [64] Welter R, Venturini G, Ressouche E and Malaman B 1995 *J. Alloys Compd.* **228** 59
- [65] Welter R, Venturini G and Malaman B 1994 *J. Alloys Compd* **206** 55



- 
- [66] Welter R, Ijjaali I, Venturini G and Malaman B 1998 *J. Alloys Compd.* **265** 196
- [67] Tencé S, André G, Gaudin E and Chevalier B 2008 *J. Phys. : Condens. Matter* **20** 255239
- [68] Welter R, Venturini G, Fruchart D and Malaman B 1993 *J. Alloys Compd.* **191** 263
- [69] Welter R, Venturini G, Ressouche E and Malaman B 1995 *J. Alloys Compd.* **218** 204
- [70] Welter R, Venturini G, Ijjaali I and Malaman B 1999 *J. Magn. Magn. Mater.* **205**
- [71] Givord D and Courtois D 1999 *J. Magn. Magn. Mater.* **196-197** 684
- [72] Malaman B, Venturini G, Pontonnier L and Fruchart D 1990 *J. Magn. Magn. Mater.* **86** 349
- [73] Néel L 1936 *Ann. Phys.* **5** 233
- [74] Tencé S, André G, Gaudin E, Bonville P, Al-Alam A F, Matar S F, Hermes W, Pöttgen R and Chevalier B 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 033910
- [75] Mirebeau I, Apetrei A, Goncharenko I, Andreica D, Bonville P, Sanchez J P, Amato A, Suard E, Crichton W A, Forget A and Colson D 2006 *Phys. Rev. B* **74** 174414
- [76] Goncharenko I N, Mirebeau I, Irodova A V and Suard E 1999 *Phys. Rev. B* **59** 9324
- [77] Venturini G, Malaman B and Ressouche E 1997 *J. Alloys Compd.* **248** 101
- [78] Klosek V, Vernière A, Ouladdiaf B and Malaman B 2003 *J. Magn. Magn. Mater.* **256** 69
- [79] Welter R, Malaman B and Venturini G 1998 *Solid State Commun.* **108** 933
- [80] Welter R, Venturini G, Ressouche E and Malaman B 1994 *J. Alloys Compd.* **210** 279
- [81] Welter R, Venturini G and Malaman B 1993 *J. Alloys Compd.* **201** 191
- [82] Rossi D, Marazza R and Ferro R 1978 *J. of Less-common Metals* **58** 203
- [83] Leciejewicz J, Kalenda M and Szytula A 1983 *Solid State Commun.* **45** 145
- [84] Leciejewicz J, Szytula A and Zygmunt A 1983 *Solid State Commun.* **45** 149
- [85] André G, Bourée-Vigneron F, Oles A and Szytula A 1990 *J. Magn. Magn. Mater.* **86** 387
- [86] Venturini G and Malaman B 1996 *J. Alloys Compd.* **235** 201
- [87] Ho P C, Yuhasz W M, Butch N P, Frederick N A, Sayles T A, Jeffries J R, Maple M B, Betts J B, Lacerda A H, Rogl P and Giester G 2005 *Phys. Rev. B* **72** 094410
- [88] Shigeoka T, Iwata N, Hashimoto Y, Andoh Y and Fujii H 1988 *Journal de Physique* **49** C8-431
- [89] Tencé S, Matar S F, André G, Gaudin E and Chevalier B *Chem. Mater.* soumis
- [90] Welter R, Venturini G and Malaman B 1992 *J. Alloys Compd.* **189** 49
- [91] Warburg E 1881 *Ann. Phys. (Leipzig)* **13** 141
- [92] Debye P 1926 *Ann. Phys.* **81** 1154

- 
- [93] Giaouque W F 1927 *J. Am. Chem. Soc.* **49** 1864
- [94] Giaouque W F and MacDougall D P 1933 *Phys. Rev.* **43** 768
- [95] Zimm C, Jastrab A, Sternberg A, Pecharsky V, Gschneidner K J, Osborne M and Anderson I 1998 *Adv. Cryog. Eng.* **43** 1759
- [96] Tegus O, Brück E, Buschow K H J and de Boer F R 2002 *Nature* **415** 150
- [97] Spichkin Y I and Tishin A M 2005 *J. Alloys Compd.* **403** 28
- [98] Gschneidner K A J, Pecharsky V K and Tsokol A O 2005 *Rep. Prog. Phys.* **68** 1479
- [99] Pecharsky V K and Gschneidner K A J 1999 *J. Magn. Magn. Mater.* **200** 44
- [100] Pecharsky V K and Gschneidner K A J 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 565
- [101] Tishin A M, Gschneidner K A J and Pecharsky V K 1999 *Phys. Rev. B* **59** 503
- [102] Dan'kov S Y, Tishin A M, Pecharsky V K and Gschneidner K A J 1998 *Phys. Rev. B* **57** 3478
- [103] Brück E 2005 *J. Phys. D : Appl. Phys.* **38** R381
- [104] Gschneidner K A J and Pecharsky V K 2008 *Int. J. refrig.* **31** 945
- [105] Lebouc A, Allab F, Fournier J M and Yonnet J P 2005 *Techniques de l'ingénieur* **RE 28**
- [106] Phan M H and Yu S C 2007 *J. Magn. Magn. Mater.* **308** 325
- [107] Annaorazanov M P, Nikitin S A, Tyurin A L, Asatryan K A and Dovletov A K 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 1689
- [108] Annaorazanov M P, Asatryan K A, Myalikgulyev G, Nikitin S A, Tishin A M and Tyurin A L 1992 *Cryogenics* **32** 867
- [109] Tishin A M 2007 *J. Magn. Magn. Mater.* **316** 351
- [110] Pecharsky V K and Gschneidner K A J 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 4494
- [111] Pecharsky A O, Gschneidner K A J and Pecharsky V K 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 4722
- [112] Pecharsky V K and Gschneidner K A J 2006 *Int. J. refrig.* **29** 1239
- [113] Albertini F, Canepa F, Cirafici S, Franceschi E A, Napoletano M, Paoluzi A, Pareti L and Solzi M 2004 *J. Magn. Magn. Mater.* **272** 2111
- [114] Zhou X, Kunkel H, Williams G, Zhang S and Desheng X 2006 *J. Magn. Magn. Mater.* **305** 372
- [115] Wada H and Asano T 2005 *J. Magn. Magn. Mater.* **290** 703
- [116] Long Y, Zhang Z Y, Wen D, Wu G H, Ye R C, Chang Y Q and Wan F R 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 033515
- [117] Palstra T T M, Mydosh J A, Nieuwenhuys G J, van der Kraan A M and Buschow K H J 1983 *J. Magn. Magn. Mater.* **36** 290

- 
- [118] Pecharsky V K and Gschneidner K A J 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 4614
- [119] Bohigas X, Tajada J, Marinez-Sarrion M L, Tripp S and Black R 2000 *J. Magn. Magn. Mater.* **208** 85
- [120] Bodak O I, Gladyshevskii E I and Kharchenko O I 1974 *Kristallografiya* **19** 80
- [121] Hovestreydt E and Parthé E 1985 *Acta Cryst.* **C41** 310
- [122] Prots' Y M and Jeitschko W 1998 *Inorg. Chem.* **37** 5431
- [123] Prots' Y M and Jeitschko W 1998 *J. Solid State Chem.* **137** 302
- [124] Gaudin E, Weill F and Chevalier B 2006 *Z. Naturforsch.* **61b** 825
- [125] Lemaire R, Schweizer J and Yakinthos J 1969 *Acta Cryst.B* **25** 710
- [126] Gaudin E and Chevalier B 2007 *J. Solid State Chem.* **180** 1397
- [127] Pecharsky A O, Mozharivskiy Y, Dennis K W, Gschneidner K A J, McCallum R, Miller G J and Pecharsky V K 2003 *Phys. Rev. B* **68** 134452
- [128] Roger J, Babizhetskyy V, Jardin R, Halet J F and Guérin R 2006 *J. Alloys Compd.* **415** 73
- [129] Babizhet'sky V, Roger J, Deputier S, Jardin R, Bauer J and Guerin R 2004 *J. Solid State Chem.* **177** 415
- [130] Klepp K and Parthé E 1981 *Acta Cryst.* **B37** 1500
- [131] Morozkin A V, Isnard O, Nirmala R and Malik S K 2009 *J. Alloys Compd.* **470** 20
- [132] Jammalamadaka S N, Mohapatra N, Das S D, Iyer K K and Sampathkumaran E V 2008 *J. Phys. : Condens. Matter* **20** 425204
- [133] Shen J, Wang F, Li Y X, Sun J R and Shen B G 2007 *Chinese Phys.* **16** 3853
- [134] Teatum E, Gschneidner K and Waber J 1972 *cited in W. B. Pearson, The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys, Wiley, New York* 151
- [135] Gaudin E, Tencé S, Weill F, Rodriguez-Fernandez J and Chevalier B 2008 *Chem. Mater.* **20** 2972
- [136] Gaudin E, Tencé S and Chevalier B 2008 *Solid State Sci.* **10** 481
- [137] Morozkin A V, Klyamkin S N and Sviridov I A 2001 *J. Alloys Compd.* **316** 236
- [138] Yakinthos J K 1978 *J. Phys. Chem. Solids* **39** 485
- [139] Figiel H, Gratz E and Kapuusta C 1981 *J. Magn. Magn. Mater.* **23** 123
- [140] Seixas T, Machado-Da-Silva J M, Papageorgiou T P, Braun H F and Eska G 2004 *Physica B* **353** 34
- [141] Mohapatra N, Iyer K K and Sampathkumaran E V 2008 *Eur. Phys. J. B* **63** 451

- 
- [142] Zhang Q, Li B, Zhao X G and Zhang Z D 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 053902
- [143] Mansey R, Raynor G and Harris I 1968 *J. Less-Comm. Met.* **14** 329
- [144] Chen X and Zhuang Y H 2008 *Solid State Comm.* **148** 322
- [145] Tencé S, Gaudin E and Chevalier B *Intermetallics* soumis
- [146] Spichkin Y I, Pecharsky V K and Gschneidner K A J 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 1738
- [147] Hanak J J and Daane A H 1961 *J. Less-Common Met.* **3** 110
- [148] Huu-Duc N 1996 *J. Magn. Magn. Mater.* **152** 219
- [149] Jun S, Yang-Xian L, Qiao-Yan D, Fang W and Ji-Rong S 2008 *Chin. Phys. B* **17** 2268
- [150] Franco V, Conde A, Pecharsky V K and Gschneidner K A J 2007 *Europhys. Lett.* **79** 47009
- [151] Dong Q Y, Zhang H W, Shen J L, Sun J R and Shen B G 2007 *J. Magn. Magn. Mater.* **319** 56
- [152] Canepa F, Napoletano M and Cirafini S 2002 *Intermetallics* **10** 731
- [153] Zhang T, Chen Y, Teng B, Tang Y, Fu H and Tu M 2007 *Mater. Lett.* **61** 440
- [154] Burzo E 1972 *Phys. Rev. B* **6** 2882
- [155] Gu Z, Zhou B, Li J, Ao W, Cheng G and Zhao J 2007 *Solid State Comm.* **141** 548
- [156] Tripathya S K, Suresha K G and Nigamb A K 2006 *J. Magn. Magn. Mater.* **306** 24
- [157] Canepa F, Cirafini S and Napoletano M 2002 *J. Alloys Compd.* **335** L1
- [158] Chevalier B, Gaudin E and Weill F 2007 *J. Alloys Compd.* **442** 149
- [159] Mohapatra N, Jammalamadaka S N and Sampathkumaran E V 2008 *Phys. Rev. B* **78** 054442
- [160] Lee B K, Ryu D H, Kim D Y, Hong J B, Jung M H, Kitazawa H, Suzuki O, Kimura S and Kwon Y S 2004 *Phys. Rev B* **70** 224409
- [161] Mihalik M, Mat'as S, Kovac J, Kavecansky V, Mihalik M and Svoboda P 2006 *Physica B* **378** 851
- [162] Bertaut E F 1968 *Acta Cryst. A* **24** 217
- [163] Kovalev O V 1955 *Irreducible Representation of the Spaces Groups (Gordon and Breach, New York)*
- [164] Janssen Y, Dennis K W, Prozorov R, Canfield P C and McCallum R W 2008 *Phys. Rev. B* **77** 214407
- [165] Shen J, Li Y X, Sun J R and Shen B G 2009 *J. Alloys Compd.* in press
- [166] Semitelou I P, Konguetsof H and Yakinthos J K 1989 *J. Magn. Magn. Mater.* **79** 131

- 
- [167] Schobinger-Papamantellos P, Janssen T and Buschow K H 1993 *J. Magn. Magn. Mater.* **127** 115
- [168] Morosan E, Bud'ko S L and Canfield P C 2005 *Phys. Rev. B* **72** 014425–16
- [169] jr Roof R B, Larson A C and Cromer D T 1961 *Acta Crystallographica* **14** 1084
- [170] Gladyshevskii E I and Kripyakevich P I 1965 *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy* **1** 644
- [171] Hodges J A, Bonville P, Forget A, Yaouanc A, Dalmas-De-Réotier P, André G, Rams M, Krolas K, Ritter C, Gubbens P C M, Kaiser C T, King P J C and Baines C 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 077204
- [172] JDN15 2008 *Etudes structurales par diffraction des neutrons, des bases aux avancées récentes* EDP SCIENCES
- [173] Giot M 2006 *Thèse*
- [174] Apetrei A 2007 *Thèse*
- [175] Rietveld H M *Acta Cryst.* **22** 151
- [176] Rietveld H M 1969 *J. App. Cryst.* **2** 65
- [177] Rodriguez-Carvajal J 1993 *Physica B* **192** 55
- [178] Roisnel T and Rodriguez-Carvajal J 2000 *Proceedings of the 7th European Powder Diffraction Conference* 118



## Résumé

Les structures magnétiques de deux familles de composés sont déterminées et discutées :

(i) celles des hydrures RTXH (R = terre rare, T = métal de transition et X = Si, Ge) cristallisant dans la structure de type ZrCuSiAs et obtenus par insertion d'hydrogène dans les intermétalliques quadratiques de type CeFeSi. L'hydrogénation induit des transitions magnétiques variées engendrées par la compétition entre la dilatation anisotrope de la maille cristalline causée par l'absorption d'hydrogène et l'apparition de la liaison chimique R-H ;

(ii) celles des siliciures ternaires  $R_6T_{1.67}Si_3$  (R = Ce, Nd, Gd, Tb et T = Co, Ni) présentant des propriétés magnétocaloriques significatives autour de leur température de Curie, en particulier ceux à base de gadolinium  $Gd_6T_{1.67}Si_3$ . Les composés à base de Ce, Nd et Tb présentent des comportements magnétiques originaux qui sont expliqués par la détermination de leurs structures magnétiques. La nature complexe de ces propriétés résulte en partie de la présence de deux sites magnétiques pour R et d'un désordre atomique de l'élément T dans la structure cristallographique.

**Mots-clés:** Intermétalliques, Hydrures, Terres rares, Diffraction X et neutrons sur poudre, Méthode de Rietveld, Recuits simulés, Magnétisme, Structures cristallographiques et magnétiques, Interactions RKKY et Kondo, Magnétocaloriques.

## Abstract

Magnetic structures of two families of compounds are determined and discussed :

(i) those of the hydrides RTXH (R = Rare earth, T = transition metal and X = Si, Ge) crystallizing in the ZrCuSiAs-type structure and obtained by hydrogen insertion in the intermetallics adopting the tetragonal CeFeSi-type structure. Hydrogenation induces various magnetic transitions governed by the competition between the anisotropic unit cell expansion linked to hydrogen absorption and the occurrence of the R-H chemical bonding ;

(ii) those of the ternary silicides  $R_6T_{1.67}Si_3$  (R = Ce, Nd, Gd, Tb and T = Co, Ni) which show significant magnetocaloric properties around their Curie temperature, especially those based on gadolinium  $Gd_6T_{1.67}Si_3$ . The compounds based on Ce, Nd and Tb present original magnetic behaviors which are explained by their magnetic structures determination. The origin of these complex properties results especially from the presence of two magnetic sites for R and from an atomic disorder of the T element in the crystallographic structure.

**Keywords:** Intermetallics, Hydrides, Rare earths, X-ray and neutron diffraction, Rietveld method, Simulated annealings, Magnetism, Crystallographic and magnetic structures, RKKY and Kondo interactions, Magnetocalorics.