



**HAL**  
open science

# Influence de la composition chimique sur le comportement physique des germaniures ternaires appartenant au système Ce-Ni-Ge. Détermination des structures magnétiques.

Laurence Durivault

► **To cite this version:**

Laurence Durivault. Influence de la composition chimique sur le comportement physique des germaniures ternaires appartenant au système Ce-Ni-Ge. Détermination des structures magnétiques.. Autre. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2002. Français. NNT: . tel-00003607

**HAL Id: tel-00003607**

**<https://theses.hal.science/tel-00003607>**

Submitted on 20 Oct 2003

**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 : 2578

**T H E S E**  
**PRÉSENTÉE À**  
**L'UNIVERSITE BORDEAUX 1**

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **Laurence DURIVAUT**  
Maître ès Sciences

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR**

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

---

**Influence de la composition chimique sur le comportement physique  
des germaniures ternaires appartenant au système Ce-Ni-Ge.  
Détermination des structures magnétiques.**

---

Soutenue le **4 Novembre 2002**

Après avis de :

M<sup>f</sup> J. C. GOMEZ-SAL, Professeur, Université de Cantabria, Espagne  
M<sup>f</sup> O. ISNARD, Professeur, Laboratoire de Cristallographie, Grenoble

Rapporteurs

Devant la Commission d'examen formée de :

M<sup>f</sup> J. ETOURNEAU, Professeur, ICMCB, Bordeaux 1  
M<sup>f</sup> J. C. GOMEZ-SAL, Professeur, Université de Cantabria, Espagne  
M<sup>f</sup> O. ISNARD, Professeur, Laboratoire de Cristallographie, Grenoble  
M<sup>me</sup> F. BOUREE, Ingénieur CEA, LLB, CEA-Saclay  
M<sup>f</sup> B. CHEVALIER, Directeur de Recherche, ICMCB, Bordeaux 1  
M<sup>f</sup> H. NOEL, Directeur de Recherche, LCSIM, Rennes I

Président

Rapporteurs

Examineurs

Les devises Shadok

EN ESSAYANT CONTINUUELLEMENT,  
ON FINIT PAR REUSSIR. DONC :  
PLUS ÇA RATE, PLUS ON A  
DE CHANCES QUE ÇA MARCHE.

*Rouxel.*



Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une collaboration entre l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux [UPR CNRS 9048] et le Laboratoire Léon Brillouin (CEA/CNRS) du CEA de Saclay. Je remercie la région Aquitaine et le CEA pour avoir co-financé ce projet.

J'exprime ma gratitude à Monsieur le Professeur Jean ETOURNEAU, Directeur de l'ICMCB, et à Monsieur Charles-Henri DE NOVION, Directeur du LLB (au commencement de ces travaux), pour la confiance qu'ils ont bien voulu m'accorder en m'accueillant au sein de leurs laboratoires. Monsieur Jean ETOURNEAU m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse, je l'en remercie.

Je remercie Monsieur José Carlos GOMEZ-SAL, Professeur à l'Université de Santander en Espagne, et Monsieur Olivier ISNARD, Professeur à l'Université de Grenoble, qui m'ont fait l'honneur d'être rapporteurs de ce manuscrit, ainsi que Monsieur Henri NOEL, Directeur de Recherche au LCSIM (Laboratoire de Chimie du Solide et Inorganique Moléculaire) de Rennes, qui a également accepté de faire partie de ce jury.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Madame Françoise BOUREE, Ingénieur CEA, et Monsieur Bernard CHEVALIER, Directeur de Recherche au CNRS, qui ont co-encadré cette thèse. Je remercie chaleureusement Bernard qui, en me proposant cette étude, m'a accordé sa confiance. Nos fréquentes discussions, son investissement et son enthousiasme pour la recherche ont été très motivants et ont rendu ce travail fort agréable. Je remercie Françoise de m'avoir initiée à la diffraction neutronique. Grâce à sa rigueur scientifique et à sa collaboration très sympathique, j'ai pu mener à bien ce travail. Merci de m'avoir permis de participer à de nombreuses conférences qui m'ont été très profitables.

Mes remerciements vont également à tous ceux qui ont collaboré à ce travail. Monsieur Gilles ANDRE, Ingénieur CEA (LLB), m'a apporté son aide dans la bonne humeur et la sérénité lors des nombreuses expériences de diffraction sur le spectromètre G4.1. J'ai apprécié sa disponibilité et son aide a été très précieuse lors du traitement des données. Monsieur François WEILL, Chargé de recherche au CNRS (ICMCB), a réalisé les expériences de Microscopie Electronique à Transmission au CREMEM (Service MET, Université Bordeaux I). Je le remercie de m'avoir fait partager ses compétences en cristallographie et pour ses précieux conseils. Je remercie Monsieur Juan RODRIGUEZ-CARVAJAL, Directeur de Recherche au CNRS (LLB), pour l'utilisation de son programme Fullprof et pour ses remarques instructives. Je n'oublie pas Monsieur Olivier ISNARD pour l'aide qu'il a apportée à notre étude par les expériences de spectroscopie d'absorption X réalisées au LURE d'Orsay (Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique); Monsieur Sebastian VIEIRA, Professeur à l'Université de Madrid, pour les expériences de chaleur spécifique; ainsi que Monsieur Pascal LEJAY, Ingénieur de Recherche au CNRS, qui a eu la gentillesse de m'accueillir pendant quelques jours au CRTB (Centre de Recherches sur les Très Basses Températures) de Grenoble, pour synthétiser des monocristaux qui n'ont malheureusement pas été d'assez bonne qualité pour figurer dans ce manuscrit. Je remercie également Monsieur le Professeur Peter ROGL de l'Institut für

Chemische Technologien und Analytik" de Wien pour les études réalisées sur le composé  $CeNi_3Ge_4$ .

Je remercie également tous ceux qui, par leurs compétences ont contribué à l'avancement de ce travail : Messieurs Michel LAHAYE (Microsonde), Pierre GRAVEREAU, Jean-Pierre CAZORLA, Eric LEBRAUD, Stanislav PECHEV (Diffraction X), Rodolphe DECOURT, Patrice DORDOR, Emile MARQUESTEAU (Mesures électriques), Bernard LESTIENNE (Informatique), Stéphane TOULIN (Bibliothèque) et Joël VILLOT (technicien) de l'ICMCB, ainsi que Messieurs Bernard RIEU (technicien du spectromètre 3T2), Alain BUTEAU (Informatique) et Madame Chantal POMEAU (Bibliothèque) du LLB, sans oublier les secrétaires Mademoiselle Fabienne LASTERE de l'ICMCB et Madame Chantal MARAIS du LLB qui m'ont aidé à gérer le casse-tête des nombreuses missions entre l'ICMCB et le LLB.

Je tiens également à remercier chaleureusement Monsieur le Professeur Bernard DARRIET, sans qui je n'aurais sans doute pas commencé une formation doctorale en Physico-chimie de la Matière Condensée, ainsi que tous les autres permanents des groupes "Matériaux magnétiques et déterminations structurales" de l'ICMCB et "Poudres" du LLB. J'ai pu apprécier plus particulièrement les nombreuses discussions avec Messieurs Gilles ANDRE, Jean-Louis BOBET, Etienne GAUDIN et François WEILL.

Mention spéciale à Lydia et Cécile avec qui j'ai eu le plaisir de partager mon bureau et d'entretenir une relation étroite à l'ICMCB et au LLB respectivement. Merci également au groupe "Fluor" de l'ICMCB que j'ai eu le plaisir de côtoyer pendant ces trois années. Je tiens à souligner l'énergie communicative de Monsieur Alain DEMOURGUES.

Je remercie chaleureusement, tous les thésards et non-thésards qui se sont succédés dans les deux laboratoires et qui ont su y faire régner une ambiance sympathique : Agnès, Ahmed, Christophe, Damien, (les) David, Eli, Etienne, (les) Guillaume, Hélène, Hoummad, Iovka, (les) Isabelle, Laetitia, Loïc, Marie, Matthieu, Mayalen, Myrtil, Nicolas, Sophie, Vincent de l'ICMCB et Adèle, Anna-Maria, Aziz, Béatrice, Eric, Florence, Gaël, Michele, Naïma, Natacha, Oliver, Paula, Pascal, Pascale, Sophie, Trong-Duc, Vincent du LLB. Merci pour les bonnes bouffes et les soirées sympas qui permettaient de recharger les batteries.

Merci également à tous ceux qui ont toujours su avoir un petit mot agréable aux détours des couloirs.

Merci également à mes parents, ma famille et mes amis (Laurent, Manu ...) pour leur soutien, affectif et moral. Enfin, un grand merci à celui qui m'a réconfortée pendant ces longues journées (et nuits !) de rédaction.







# Sommaire

<b>Introduction</b>	1
<b>Chapitre I Généralités sur les systèmes à électrons fortement corrélés - Le système Ce-Ni-Ge</b>	5
<b>I.A Composés ternaires à base de terre rare</b>	5
<u>I.A.1 Présentation générale</u>	5
<u>I.A.2 Rappel de magnétisme</u>	7
<u>I.A.3 Eléments de transition et terres rares</u>	9
II.A.3.a Distribution spatiale des orbitales électroniques	9
II.A.3.b Influence des atomes voisins : effet du champ cristallin	9
II.A.3.c Métaux de transition et leurs alliages	11
II.A.3.d Composés de terre rare et leurs alliages	11
<u>I.A.4 Composés à base de terres rares et de métaux de transition</u>	11
<u>I.A.5 Composés ternaires à base de cérium</u>	13
II.A.5.a Le cérium : une terre rare anormale	13
II.A.5.b Notion de valence intermédiaire	14
II.A.5.c Notion de valence mixte	14
II.A.5.d Interactions de type Kondo et comportement de valence intermédiaire	15
II.A.5.e Compétition entre interactions de type RKKY et de type Kondo	16
<u>I.A.6 Les "Fermions Lourds"</u>	18
<b>I.B Quelques exemples de systèmes à électrons fortement corrélés</b>	19
<u>I.B.1 Présentation générale</u>	19
<u>I.B.2 Approche phénoménologique</u>	21
<b>I.C Le système Ce-Ni-Ge</b>	22
<u>I.C.1 CeNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub></u>	22
<u>I.C.2 Le diagramme de phase ternaire du système Ce-Ni-Ge</u>	25
I.C.2.a Propriétés structurales	25
I.C.2.b Propriétés physiques	27
<b>I.D Références du Chapitre I</b>	29
<b>Chapitre II Relations structures - propriétés magnétiques dans les germaniures antiferromagnétiques : Ce<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>Ge<sub>7</sub> (Ce<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>Sn<sub>7</sub>), Ce<sub>2</sub>NiGe<sub>6</sub> (Ce<sub>2</sub>CuGe<sub>6</sub>), CeNiGe<sub>3</sub> et CeNiGe<sub>2</sub></b>	33
<b>II.A Synthèse et analyse chimique</b>	33
<u>II.A.1 Ce<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>Ge<sub>7</sub> et Ce<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>Sn<sub>7</sub></u>	33
<u>II.A.2 CeNiGe<sub>3</sub></u>	35
<u>II.A.3 Ce<sub>2</sub>NiGe<sub>6</sub> et Ce<sub>2</sub>CuGe<sub>6</sub></u>	36

II.A.4 $CeNiGe_2$	37
<b>II.B Propriétés cristallographiques</b>	38
II.B.1 $Ce_3Ni_2Ge_7$ et $Ce_3Ni_2Sn_7$	39
II.B.2 $CeNiGe_3$	47
II.B.3 $Ce_2NiGe_6$ et $Ce_2CuGe_6$	51
II.B.4 $CeNiGe_2$	53
II.B.5 Filiations structurales	56
<b>II.C Propriétés physiques et structure magnétique</b>	59
II.C.1 $Ce_3Ni_2Ge_7$ et $Ce_3Ni_2Sn_7$	59
II.C.1.a Mesures magnétiques et électriques	59
II.C.1.b Structure magnétique	62
II.C.1.c Etude par absorption X	75
II.C.2 $CeNiGe_3$	77
II.C.2.a Mesures magnétiques, électriques et de chaleur spécifique	77
II.C.2.b Absorption X	83
II.C.2.c Structure magnétique	83
II.C.3 $Ce_2NiGe_6$ et $Ce_2CuGe_6$	92
II.C.3.a Mesures magnétiques	92
II.C.3.b Structures magnétiques	93
II.C.4 $CeNiGe_2$	100
II.C.4.a Mesures magnétiques et électriques	100
II.C.4.b Diffraction des neutrons sur poudre	102
<b>II.D Quelques remarques sur les germaniures ternaires riches en germanium du système Ce-Ni-Ge</b>	103
<b>II.E Références du Chapitre II</b>	107
<b>Chapitre III Structures cristalline et magnétique du germaniure ternaire <math>Ce_2Ni_3Ge_5</math></b>	111
<b>III.A Synthèse et analyse chimique</b>	111
<b>III.B Structure cristallographique de <math>Ce_2Ni_3Ge_5</math>; analogie avec celle de <math>CeNi_2Ge_2</math></b>	112
<b>III.C Etude par absorption X</b>	117
<b>III.D Mesures magnétiques, électriques et de chaleur spécifique</b>	117
<b>III.E Structure magnétique</b>	121
<b>III.F Conclusion</b>	129
<b>III.G Références du Chapitre III</b>	130
<b>Chapitre IV Les germaniures ternaires ferrimagnétiques <math>Ce_3NiGe_2</math> et <math>Ce_3CoGe_2</math></b>	131
<b>IV.A Synthèse et analyse chimique</b>	131
<b>IV.B Propriétés structurales</b>	132

<b>IV.C Mesures magnétiques et électriques</b>	137
<b>IV.D Structure magnétique</b>	140
<u>IV.D.1 Ce<sub>3</sub>NiGe<sub>2</sub></u>	140
<u>IV.D.2 Ce<sub>3</sub>CoGe<sub>2</sub></u>	146
<b>IV.E Conclusion</b>	149
<b>IV.F Références du Chapitre IV</b>	151
<b>Chapitre V</b> Comportement de type "verre de spin" du germaniure ternaire Ce <sub>2</sub> NiGe <sub>3</sub>	153
<b>V.A Synthèse et analyse chimique</b>	153
<b>V.B Propriétés structurales</b>	154
<u>V.B.1 Etude par Microscopie Electronique en Transmission</u>	154
<u>V.B.2 Etude par diffraction neutronique</u>	155
<b>V.C Mesures magnétiques et électriques</b>	158
<b>V.D Diffraction des neutrons sur poudre</b>	161
<b>V.E Conclusion</b>	165
<b>V.F Références du Chapitre V</b>	168
<b>Chapitre VI</b> Les germaniures Ce <sub>x</sub> Ni <sub>y</sub> Ge <sub>z</sub> non magnétiques	169
<b>VI.A Propriétés structurales</b>	169
<u>VI.A.1 CeNi<sub>9</sub>Ge<sub>4</sub> et CeNi<sub>4.25</sub>Ge<sub>0.75</sub></u>	169
<u>VI.A.2 CeNiGe, Ce<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub>Ge<sub>4</sub> et CeNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub></u>	173
<b>VI.B Mesures physiques</b>	176
<u>VI.B.1 CeNi<sub>9</sub>Ge<sub>4</sub></u>	176
<u>VI.B.2 CeNi<sub>4.25</sub>Ge<sub>0.75</sub></u>	178
<u>VI.B.3 CeNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>, Ce<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub>Ge<sub>4</sub> et CeNiGe</u>	180
<b>VI.C Etude par absorption X</b>	181
<b>VI.D Conclusion</b>	182
<b>VI.E Références du Chapitre VI</b>	184
<b>Conclusion</b>	185
<b>Annexe A-I</b> Synthèse et techniques expérimentales	191
<b>A-I.A Synthèse</b>	191
<u>A-I.A.1 Four à Haute Fréquence</u>	191
<u>A-I.A.2 Four à Arc</u>	192
<b>A-I.B Microanalyse élémentaire par sonde électronique</b>	193
<u>A-I.B.1 Principe</u>	193
<u>A-I.B.2 Intérêt</u>	193

<u>A-I.B.3 Appareillage</u>	194
<b>A-I.C Microscopie Electronique à Transmission</b>	194
<u>A-I.C.1 Principe</u>	194
<u>A-I.C.2 Appareillage</u>	195
<b>A-I.D Spectroscopie d'absorption X - XANES</b>	196
<u>A-I.D.1 Principe</u>	196
<u>A-I.D.2 Appareillage</u>	197
<b>A-I.E Mesures magnétiques et électriques</b>	197
<u>A-I.E.1 Mesures magnétiques</u>	197
A-I.E.1.a Principe	197
A-I.E.1.b Appareillage	198
<u>A-I.E.2 Mesures électriques</u>	199
A-I.E.2.a Principe	199
A-I.E.2.b Appareillage	199
<u>A-I.E.3 Mesures de chaleur spécifique</u>	200
<b>A-I.F Références de l'Annexe A-I</b>	201
<b>Annexe A-II Diffraction des neutrons (et des RX)</b>	203
<b>A-II.A Caractéristiques du neutron</b>	203
<b>A-II.B La diffraction neutronique</b>	204
<b>A-II.C Comparaison avec la diffraction des RX</b>	209
<b>A-II.D Appareillage</b>	210
<u>A-II.D.1 Diffractomètres RX</u>	210
<u>A-II.D.2 Diffractomètres neutrons</u>	211
<b>A-II.E Détermination d'une structure magnétique</b>	213
<b>A-II.F Analyse des données par la méthode de Rietveld à l'aide du programme Fullprof</b>	215
<b>A-II.G Références de l'Annexe A-II</b>	221





# **INTRODUCTION**





Les propriétés physiques des intermétalliques à base de cérium ou d'uranium sont largement étudiées depuis une cinquantaine d'année. Elles sont essentiellement gouvernées par les électrons des couches 4f(Ce) ou 5f(U). A basse température, leur interaction avec les électrons de la bande de conduction devient dans certains cas très importante, c'est pourquoi ces composés sont appelés systèmes à électrons fortement corrélés.

La recherche dans ce domaine a bénéficié de deux découvertes majeures : (i) en 1979, un état fondamental à la fois "Fermion Lourd" et supraconducteur ( $T_c=0.6$  K) a été mis en évidence dans  $CeCu_2Si_2$  [Steglich 1979] et (ii) en 1985, des propriétés antiferromagnétiques ( $T_N=17.5$  K) et supraconductrices ( $T_c=1.1$  K) ont été détectées dans  $URu_2Si_2$  [Palstra 1985]. Ainsi, ce sont les électrons f qui sont responsables de plusieurs comportements physiques qui peuvent être en compétition ou coexister : (i) supraconductivité et comportement de type "Fermion Lourd"; (ii) supraconductivité et ordre magnétique; (iii) ordre magnétique et comportement de type Kondo; (iv) supraconductivité et valence intermédiaire; et (v) comportement de type "Fermion Lourd" et déviation au comportement de Liquide de Fermi...etc.

Les études expérimentales sur ces composés se sont alors multipliées pour découvrir les mécanismes à l'origine de ces nombreux comportements physiques. Cette diversité rend l'étude expérimentale de ces systèmes particulièrement intéressante. Le nombre d'études théoriques a décuplé mais les paramètres à prendre en compte sont nombreux et variés ce qui rend la modélisation de ces systèmes extrêmement compliquée.

L'apport du chimiste du solide dans cet effort de recherche est de mettre à la disposition des physiciens des nouveaux composés ayant des propriétés intéressantes.

Dans cet état d'esprit, nous nous sommes intéressés au système ternaire Ce-Ni-Ge, qui a fait l'objet de peu de travaux à l'exception des études faites sur  $CeNi_2Ge_2$ . Ce germaniure non magnétique [Fukuhara 1995] de type "Fermion Lourd" [Knopp 1988] présente un comportement de "non-Liquide de Fermi" [Grosche 1997] et suivant la qualité de l'échantillon polycristallin étudié devient supraconducteur sous pression [Grosche 1997] ou à pression ambiante [Gegenwart 1999]. Ce système Ce-Ni-Ge est très riche en nombre de phases : vingt germaniures ternaires ont en effet été mis en évidence [Salamakha 1996]. La motivation principale de notre travail est basée sur la détermination des propriétés structurales et physiques, en particulier magnétiques, de ces germaniures afin d'établir une corrélation entre l'état électronique du cérium, son environnement cristallographique et la composition

chimique de ces composés. Pour la compréhension du magnétisme, la diffraction neutronique est un outil indispensable puisqu'elle permet de déterminer les structures magnétiques. Les mesures d'absorption X au seuil  $L_{III}$  du cérium se révèlent être complémentaires puisqu'elles permettent d'avoir accès à l'état électronique fondamental du cérium.

Le premier chapitre de ce manuscrit est consacré d'une part à la présentation des systèmes dits à électrons fortement corrélés et d'autre part à l'état des connaissances du système Ce-Ni-Ge en 1999, quand ce travail a été entrepris. Nous avons choisi d'aborder phénoménologiquement les propriétés physiques complexes de ce type de matériau.

Les cinq autres chapitres regroupent les résultats obtenus sur ces germaniures ternaires classés en fonction de leurs propriétés magnétiques. Les chapitres II et III présentent des composés antiferromagnétiques riches en germanium montrant des filiations structurales. Le chapitre IV est consacré au composé ferrimagnétique  $Ce_3NiGe_2$ . Enfin, les chapitres V et VI abordent des propriétés spécifiques comme le comportement de type "verre de spin" de  $Ce_2NiGe_3$ , de valence intermédiaire ( $CeNiGe$ ,  $Ce_3Ni_4Ge_4$ , ...) ou celui de type "Fermion Lourd" ( $CeNi_9Ge_4$ ). Dans certains cas, les propriétés physiques de ces germaniures ternaires sont comparées à celles de composés isotypes soit à base d'étain ( $Ce_3Ni_2Ge_7$  et  $Ce_3Ni_2Sn_7$ ), soit à base d'autres éléments de transition ( $Ce_2NiGe_6$  et  $Ce_2CuGe_6$ ,  $Ce_3NiGe_2$  et  $Ce_3CoGe_2$ ).

Des informations sur les méthodes de préparation et de caractérisation des matériaux étudiés sont détaillées plus longuement dans les annexes A-I et A-II.

Une partie des résultats exposés dans ce manuscrit a fait l'objet de publications dont la liste, donnée ci dessous, permettra au lecteur de s'y référer :

**The Ce-Ni-Ge system : relationship between chemical composition and magnetic ordering**, L. Durivault, F. Bourée, B. Chevalier, O. Isnard, G. André, F. Weill and J. Etourneau, *Acta Polonica B*, *soumis*.

**Incommensurate and commensurate magnetic structures of the ternary germanide  $CeNiGe_3$** , L. Durivault, F. Bourée, B. Chevalier, G. André, F. Weill, S. Vieira and J. Etourneau, *J. Phys. : Condensed Matter*, *soumis*.

**Magnetic ordering in the ternary germanide  $Ce_2Ni_3Ge_5$  as studied by neutron powder diffraction**, L. Durivault, F. Bourée, B. Chevalier, G. André and J. Etourneau, J. Magn. Mater., 246 (2002) 366-374.

**Magnetic structures of some strongly correlated electron Ce-Ni-Ge systems**, L. Durivault, F. Bourée, B. Chevalier, G. André, F. Weill and J. Etourneau, Appl. Phys. A, *sous presse*.

**Magnetic structure of the ternary germanide  $Ce_3Ni_2Ge_7$** , L. Durivault, F. Bourée, B. Chevalier, G. André, J. Etourneau and O. Isnard, J. Magn. Mater., 232 (2001) 139-146.

**Magnetic ordering of  $CeNi_{0.78}Sn_2$  and  $Ce_3Ni_2Sn_7$  compounds by neutron diffraction**, P. Schobinger-Papamantellos, G. André, J. Rodríguez-Carvajal, K. H. J. Buschow and L. Durivault, J. Alloys Compd., 325 (2001) 29-36.

**Magnetoresistance behaviour of the ternary stannides  $CeNi_{0.86}Sn_2$  and  $Ce_3Ni_2Sn_7$** , B. Chevalier, L. Durivault, J. Rodríguez-Fernandez, J. C. Gomez-Sal, J. M. Barandiaran and J. Etourneau, J. Alloys Compd., 323-324 (2001) 435-439.

**Low temperature magnetic states of Ce-Ni-Ge compounds**, Y. G. Pogorelov, M. E. Braga, M. M. Amado, R. P. Pinto, J. B. Sousa, P. Martinez-Samper, A. Izquierdo, H. Suderow, S. Vieira, B. Chevalier, L. Durivault and J. Etourneau, Mater. Sci. Forum, 373-376 (2001) 657-660.

## Références de l'Introduction

[**Fukuhara 1995**] : T. Fukuhara, K. Maezawa, H. Ohkuni, J. Sakurai, H. Sato, J. Magn. Mater., 140-144 (1995) 889.

[**Gegenwart 1999**] : P. Gegenwart, F. Kromer, M. Lang, G. Sparn, C. Geibel, F. Steglich, Phys. Rev. Lett., 82 (1999) 1293.

[**Grosche 1997**] : F. M. Grosche, S. J. S. Lister, F. V. Carter, S. S. Saxena, R. K. W. Haselwimmer, N. D. Mathur, S. R. Julian, G. G. Lonzarich, Physica B, 239 (1997) 62.

[**Knoop 1988**] : G. Knopp, A. Loidl, R. Caspary, U. Gottwick, C. D. Bredl, H. Spille, F. Steglich, A. P. Murani, J. Magn. Mater., 74 (1988) 341.

[**Kuang 1992**] : J. P. Kuang, H. J. Cui, J. Y. Li, F. M. Yang, H. Nakotte, E. Brück and F. R. de Boer, J. Magn. Mater., 104 (1992) 1475.

[**Palstra 1985**] : T. T. M. Palstra, A. A. Menovsky, J. Van den Berg, A. J. Dirkmaat, P. H. Kes, G. J. Nieuwenhuys and J. A. Mydosh, Phys. Rev. Lett., 55 (1985) 2727.

[**Salamakha 1996**] : P. Salamakha, M. Konyk, O. Sologub and O. Bodak, J. Alloys Compd., 236 (1996) 206.

[**Steglich 1979**] : F. Steglich, J. Aarts, C. D. Bredl, W. Lieke, D. Meschede, W. Franz and H. Schäfer, Phys. Rev. Lett., 43 (1979) 1892.

# **CHAPITRE I**

**Généralités sur les systèmes à électrons  
fortement corrélés**

**Le système Ce-Ni-Ge**



*Le premier chapitre d'une thèse consiste traditionnellement en une revue bibliographique qui vise à situer le sujet de celle-ci dans son environnement scientifique. Nous avons abordé cette étude de façon non exhaustive et d'un point de vue phénoménologique en introduisant d'abord la vaste classe des intermétalliques à base de terre rare et d'élément de transition pour aller vers les systèmes à électrons fortement corrélés. Ensuite, nous présentons les composés à base de cérium que nous avons choisi d'étudier, l'étude du magnétisme du cérium en fonction de son environnement chimique étant notre principale priorité. C'est avec l'œil d'un chimiste du solide que nous décrivons les nombreuses questions soulevées par cette classe de matériaux qui relèvent de la physique du solide.*

*Ce chapitre se décompose en trois parties. La première présente les intermétalliques ternaires à base de terre rare et de métal de transition ainsi que les interactions magnétiques qui entrent en jeu dans ce type de composés. La seconde présente des exemples de systèmes à électrons fortement corrélés. La troisième est consacrée à l'état des connaissances, en 1999, du système ternaire Ce-Ni-Ge qui fait l'objet de nos travaux.*

## **I.A Composés ternaires à base de terre rare**

### I.A.1 Présentation générale

Durant les 30-40 dernières années, la recherche en magnétisme s'est particulièrement intéressée aux systèmes intermétalliques à base de terres rares ou d'actinides. La catégorie qui nous intéresse est celle des alliages ternaires R-T-X avec R, élément de terre rare, T élément de transition et X, élément p tel que le germanium, le silicium ou l'étain. La figure I-1 montre les éléments concernés sur le tableau périodique de Mendeleïev.

L'intérêt d'étudier les intermétalliques ternaires est de pouvoir disposer de trois sous-réseaux dans le même composé :

- un sous-réseau aux nœuds duquel peuvent se trouver des ions magnétiques de terre rare, susceptibles de s'ordonner à longue distance. Les électrons f internes sont responsables du magnétisme et les électrons d et s délocalisés contribuent à la bande de conduction.
- un sous-réseau aux nœuds duquel se trouvent des éléments de transition (3d, 4d ou 5d). Les bandes de ces éléments sont largement en dessous du niveau de Fermi, à

l'exception du manganèse qui est le seul métal de transition susceptible d'être porteur d'un moment magnétique dans ce type de composés.

- un sous réseau de non métaux comme par exemple le silicium ou le germanium (éléments p) pour stabiliser les deux autres.

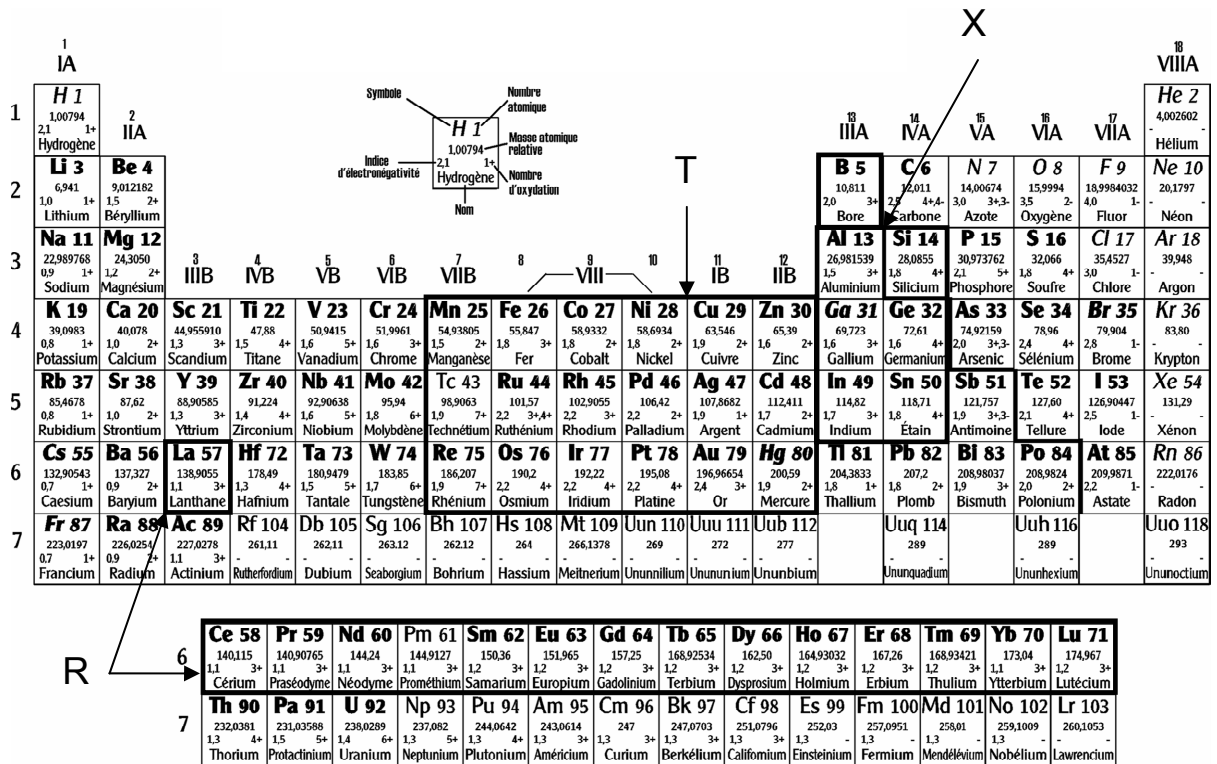


Figure I-1 Composants atomiques des alliages ternaires  $R_xT_yX_z$  dans le tableau périodique des éléments (avec R, élément de terre rare; T, élément de transition et X, élément p tel que Ge, Si ou Sn).

L'avantage des composés ternaires est qu'ils donnent naissance à des propriétés physiques souvent très originales.

Nous allons maintenant revenir sur l'origine du magnétisme puis sur les interactions qui sont présentes dans ce type de composés afin de mieux comprendre l'intérêt de leur comportement.



### I.A.2 Rappel de magnétisme

Il existe principalement deux grandes familles d'atomes magnétiques : la première correspondant au remplissage de la sous-couche 3d des éléments de transition de la série du fer et la seconde correspondant au remplissage progressif de la sous-couche f des terres rares ou d'actinides. Ces éléments comportent une couche électronique 3d, 4f ou 5f incomplète et portent un moment magnétique lorsqu'ils sont isolés, seuls quelques uns conservent un moment lorsqu'ils font partie d'un édifice atomique. Par contre, des éléments non magnétiques à l'état d'atome isolé se révèlent magnétiques quand ils appartiennent à un système : c'est le cas des autres éléments de transition 4d et 5d.

Dans l'image planétaire de l'atome, les électrons sont soumis à deux mouvements : une révolution autour du noyau auquel correspond le moment orbital  $\vec{l}$  et une rotation sur lui-même auquel correspond le moment de spin  $\vec{s}$ . Seules les couches incomplètes ont des moments résultants orbitaux ( $\vec{L}$ ) ou de spins ( $\vec{S}$ ) non nuls. Les corrélations intra-atomiques entre les électrons lèvent partiellement la dégénérescence de chaque configuration et conduisent à des niveaux d'énergie appelés termes et caractérisés par les nombres quantiques L et S. Chaque terme est ainsi  $(2L+1)(2S+1)$  fois dégénéré. Les propriétés magnétiques des composés résultent des interactions agissant sur les moments  $\vec{L}$  et  $\vec{S}$  associés à chaque atome magnétique. D'après la mécanique quantique, le moment magnétique total (somme des moments magnétiques orbital et de spin) s'écrit :  $\vec{m} = \vec{m}_o + \vec{m}_s = -\mu_B \vec{L} - 2\mu_B \vec{S}$  où  $\mu_B$  est le magnéton de Bohr.

Les moments de spins  $\vec{S}$  sont couplés entre eux par des interactions d'échange définies par l'hamiltonien d'Heisenberg :  $H_{ech} = -2J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$  où  $J_{ij}$  est l'intégrale d'échange entre les spins  $\vec{S}_i$  et  $\vec{S}_j$ . L'ensemble de ces interactions tend à donner aux moments de spins des directions fixes les unes par rapport aux autres et à créer ainsi un ordre magnétique à longue distance.

Le couplage spin-orbite est une interaction qui agit entre les moments de spins  $\vec{S}$  individuels et les moments orbitaux  $\vec{L}$ . Dans le référentiel d'un électron, l'origine de ce couplage est due au mouvement du noyau qui crée un champ magnétique qui interagit avec le moment magnétique de spin. Ces couplages individuels peuvent se réduire à l'énergie

d'interaction :  $H_{so} = -\lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$  où le paramètre  $\lambda$  est négatif dans le cas d'une couche moins qu'à moitié remplie et positif dans le cas contraire, si bien que les moments orbitaux et de spin ont tendance à être respectivement, selon le cas, antiparallèles ou parallèles. La dégénérescence de chaque terme est de nouveau partiellement levée par le couplage spin-orbite. Chaque niveau d'énergie, appelé "multiplet", est caractérisé par le nouveau nombre quantique  $J$  qui caractérise le moment cinétique total  $\hbar \vec{J}$  tel que :  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ . A l'intérieur d'un multiplet, il existe  $(2J + 1)$  états. La mécanique quantique montre qu'à l'intérieur de chaque multiplet, le moment magnétique total  $\vec{m} = \vec{m}_o + \vec{m}_s$  peut être considéré comme colinéaire au moment cinétique total  $\hbar \vec{J} = \hbar(\vec{L} + \vec{S})$  et liés par la formule :  $\vec{m} = -g_J \mu_B \vec{J}$  où  $g_J$  est le facteur de Landé. Pour une configuration donnée, le nombre quantique  $J$  et par suite le facteur  $g_J$  est déterminé à partir des règles de Hund.

Dans le cas d'atomes magnétiques appartenant à un édifice cristallin, deux modèles ont été développés :

- modèle des électrons localisés

Dans ce cas, les couches électroniques internes sont protégées par les couches externes et restent incomplètes lorsque l'atome est incorporé dans un édifice cristallin : elles sont donc porteuses d'un moment magnétique permanent. Cela revient à dire que les électrons restent localisés autour de leur noyau d'origine et se trouvent dans un état électronique assez proche de celui de l'atome ou de l'ion libre. C'est le cas des éléments de la série des terres rares ou lanthanides (4f) et des actinides (5f) et dans certains cas particuliers, celui des éléments de transition du groupe du fer (3d).

- modèle des électrons itinérants

Les électrons responsables du magnétisme sont des électrons de conduction totalement délocalisés. Ceux-ci vont pouvoir se déplacer dans tout le solide mais ce solide peut cependant être magnétique. C'est le cas pour les métaux et alliages des éléments de transition 3d (la couche 3d constitue la couche externe) où le moment magnétique est rarement le même que celui de l'atome isolé car les électrons de conduction se déplacent dans tout le matériau. Lorsque les électrons responsables du magnétisme sont des électrons itinérants, la théorie des bandes rend bien compte des nombreux faits expérimentaux (pour plus de détails sur ces deux théories, cf. [Trémolet de Lacheisserie 1999]).

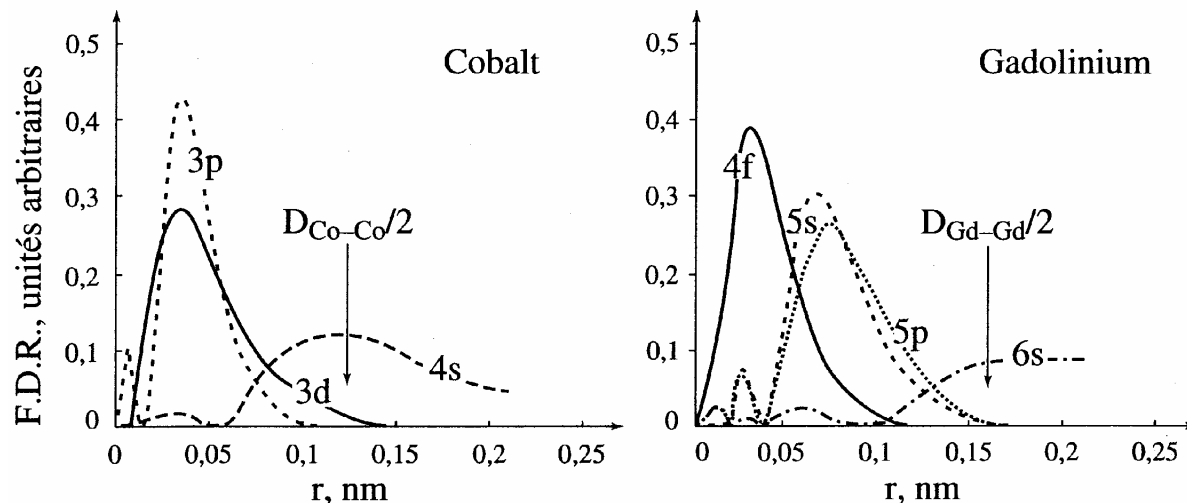
I.A.3 Eléments de transition et terres raresI.A.3.a *Distribution spatiale des orbitales électroniques*

Figure I-2 Fonctions de distribution radiale (F. D. R.) des couches électroniques externes pour le cobalt et le gadolinium. Les F. D. R. sont données en unités arbitraires. En trait plein : les électrons 3d pour Co et les électrons 4f pour Gd, responsables du magnétisme.  $D_{Co-Co}$  et  $D_{Gd-Gd}$  représentent les plus petites distances Co-Co et Gd-Gd, respectivement dans le cobalt et le gadolinium purs [Trémolet de Lacheisserie 1999].

L'extension spatiale des électrons les plus externes des séries 3d et 4f est assez différente. A titre d'exemple, les densités radiales (densités de probabilité de trouver un électron à une distance  $r$  du noyau) des couches auxquelles appartiennent ces électrons ont été calculées à partir de leurs fonctions d'onde, et représentées sur la figure I-2 pour le cobalt et le gadolinium. La couche 4f est plus localisée que la couche 3d. Il en résulte que le magnétisme des éléments 4f est moins perturbé par les liaisons que celui des éléments 3d.

I.A.3.b *Influence des atomes voisins : effet du champ cristallin*

Dans un solide, les orbitales des électrons localisés d'un atome magnétique sont plus ou moins perturbées par le champ électrique créé par les charges de l'environnement local. La conséquence de ce champ, appelé champ cristallin, est que les électrons responsables du magnétisme ne peuvent plus occuper indifféremment n'importe quelles orbitales 3d (4f) comme dans le cas de l'ion libre. Cette interaction électrostatique peut avoir un effet sur l'aimantation résultante d'un matériau magnétique. Celle-ci peut s'orienter préférentiellement selon certaines directions cristallographiques, c'est ce qu'on appelle l'anisotropie

magnétocristalline. Le champ cristallin favorise certaines directions des moments magnétiques mais joue aussi sur l'amplitude même du moment magnétique.

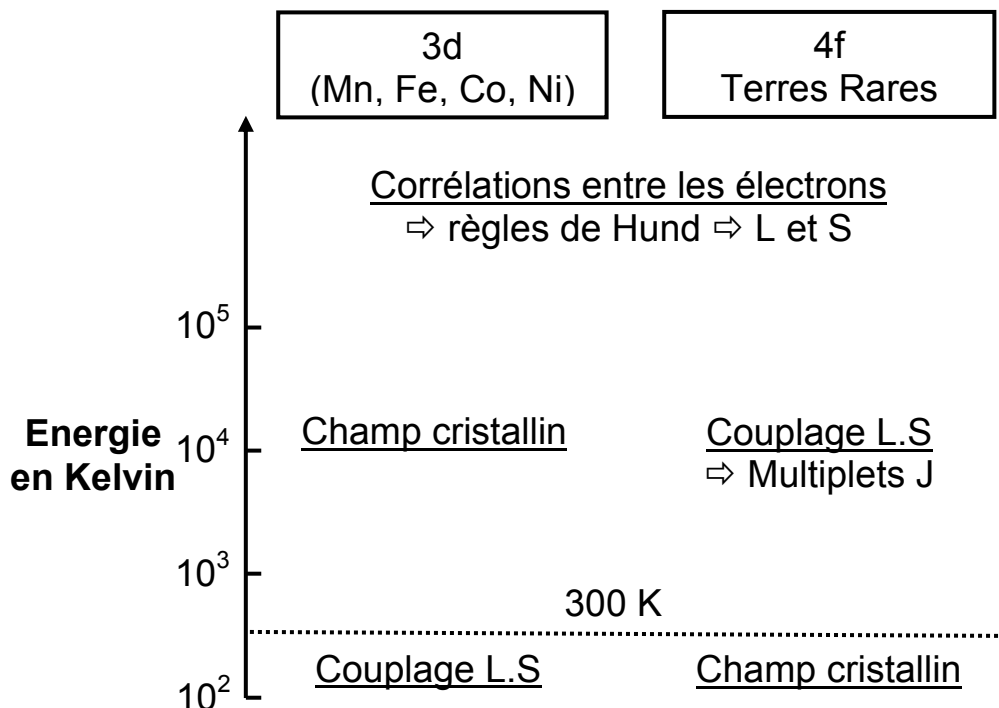


Figure I-3 Ordre de grandeur des différentes interactions agissant sur les atomes 3d et 4f dans la matière.

L'importance du champ cristallin par rapport aux autres interactions est différente selon que l'on s'intéresse à des éléments 3d ou 4f. Le schéma de la figure I-3 montre dans les deux cas les ordres de grandeur des énergies agissant sur ces deux types d'éléments magnétiques. Nous pouvons remarquer que l'interaction due au champ cristallin est beaucoup plus faible pour les éléments 4f que pour les éléments 3d. Ceci vient du fait que la couche 4f est beaucoup plus écrantée par les couches externes.

Ainsi dans le cas des éléments 3d, le couplage spin-orbite est une perturbation devant le champ cristallin tandis que dans le cas des éléments f, le champ cristallin est une perturbation agissant sur chaque multiplet J dont la dégénérescence est alors levée. Pour les ions 3d, J n'est pas le bon nombre quantique, tout se passe comme si le moment magnétique orbital était quasiment nul et que seul le moment de spin participait aux propriétés magnétiques.

### *I.A.3.c Métaux de transition et leurs alliages*

Dans le cas de certains métaux de transition et de leurs alliages, le modèle des électrons itinérants est une approximation raisonnable. Ainsi, dans la série des éléments de transition, la relative délocalisation des électrons s et d conduit à la formation de bandes qui sont responsables de leurs propriétés électroniques et magnétiques.

### *I.A.3.d Composés de terre rare et leurs alliages*

A l'opposé pour les éléments de terre rare, les électrons 4f très localisés sont responsables du comportement magnétique mais ont peu d'influence sur les autres propriétés physiques et chimiques (structure cristalline, rayons atomiques, chaleur spécifique...) gouvernées quant à elles par les électrons externes 5d et 6s qui constituent les électrons de conduction. Nous observons alors des moments magnétiques localisés dans un environnement métallique.

*Nous avons évoqué les cas séparés des éléments 3d et des éléments 4f. Le cas des composés contenant ces deux éléments est développé maintenant.*

## I.A.4 Composés à base de terres rares et de métaux de transition

Pour les composés ternaires à base de terre rare R, d'élément de transition T et d'élément X comme le germanium, les interactions magnétiques observables sont à priori de trois types : des interactions directes T-T, des interactions directes R-T et des interactions indirectes R-R.

Dans la majorité des cas, les couches nd de l'élément de transition sont totalement remplies par l'apport des électrons libérés par la terre rare (électrons externes 5d et 6s) et ainsi l'élément de transition ne contribue pas au magnétisme du composé ternaire. Cette absence de moment magnétique a été observée par diffraction neutronique et a été confirmée par des calculs de structure de bande. Nous nous retrouvons alors dans le cas de moments magnétiques localisés dans un environnement métallique et les interactions R-R sont les seules à être prise en compte.

Deux types d'exception à cette règle peuvent intervenir : (i) quand le métal de transition est du manganèse (élément qui est souvent magnétique dans ces intermétalliques ternaires); et (ii) dans certaines compositions chimiques qui permettent un remplissage incomplet des couches 3d, comme c'est le cas dans l'aimant permanent Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B.

Dans les composés ternaires à base de terre rare, les interactions magnétiques entre les spins 4f s'effectuent grâce à un mécanisme d'échange indirect. L'hamiltonien d'échange entre les spins  $\vec{S}_i$  et  $\vec{S}_j$  des ions magnétiques 4f i et j peut être calculé par la théorie de Rudermann-Kittel-Kasuya-Yosida [Rudermann 1954, Yosida 1957, Sakurai 1973] :

$H_{RKKY} = -J_{RKKY} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$  avec  $J_{RKKY}$  le paramètre d'échange entre deux ions paramagnétiques de

terres rares distants de  $R_{ij}$  tel que :  $J_{RKKY} = -9\pi \frac{J_{cf}^2}{E_F} n^2 F(2k_F R_{ij})$ .  $J_{cf}$  est le paramètre

d'échange intraatomique de la terre rare qui traduit le mélange (le terme hybridation est aussi

employé) des états f avec les électrons de la bande de conduction :  $J_{cf} = \frac{V_{cf}}{E_F - E_f}$ . Ce

paramètre d'interaction  $J_{cf}$  dépend de l'élément de matrice  $V_{cf}$  correspondant au recouvrement entre les fonctions d'onde des orbitales 4f et celles des électrons de conduction. Il dépend aussi de la position relative des niveaux 4f par rapport au niveau de Fermi ( $E_F$  est l'énergie du niveau de Fermi). n est le nombre d'électrons de conduction par site magnétique et  $k_F$  le vecteur d'onde électronique au niveau de Fermi.  $F(2k_F R_{ij})$  est une fonction oscillante et

décroissante de la distance  $R_{ij}$  définie par :  $F(x) = \frac{x \cos x - \sin x}{x^4}$  avec  $x=2k_F R_{ij}$ .

Ces interactions magnétiques de type RKKY (du nom de leurs auteurs : Rudermann, Kittel, Kasuya et Yoshida) conduisent le système à avoir un ordre magnétique à longue distance en dessous d'une certaine température :  $T_{RKKY} \approx J_{cf}^2 N(E_F)$  avec  $N(E_F)$  la densité d'état au niveau de Fermi. Ce couplage magnétique  $\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$ , fonction de l'éloignement de l'ion magnétique, consiste en une polarisation alternée en signe des électrons de conduction (figure I-4). Ce couplage peut être de type ferromagnétique ou antiferromagnétique suivant cette distance et est caractérisé par une énergie  $E_{RKKY}$  :  $E_{RKKY} = k_B T_{RKKY}$ .

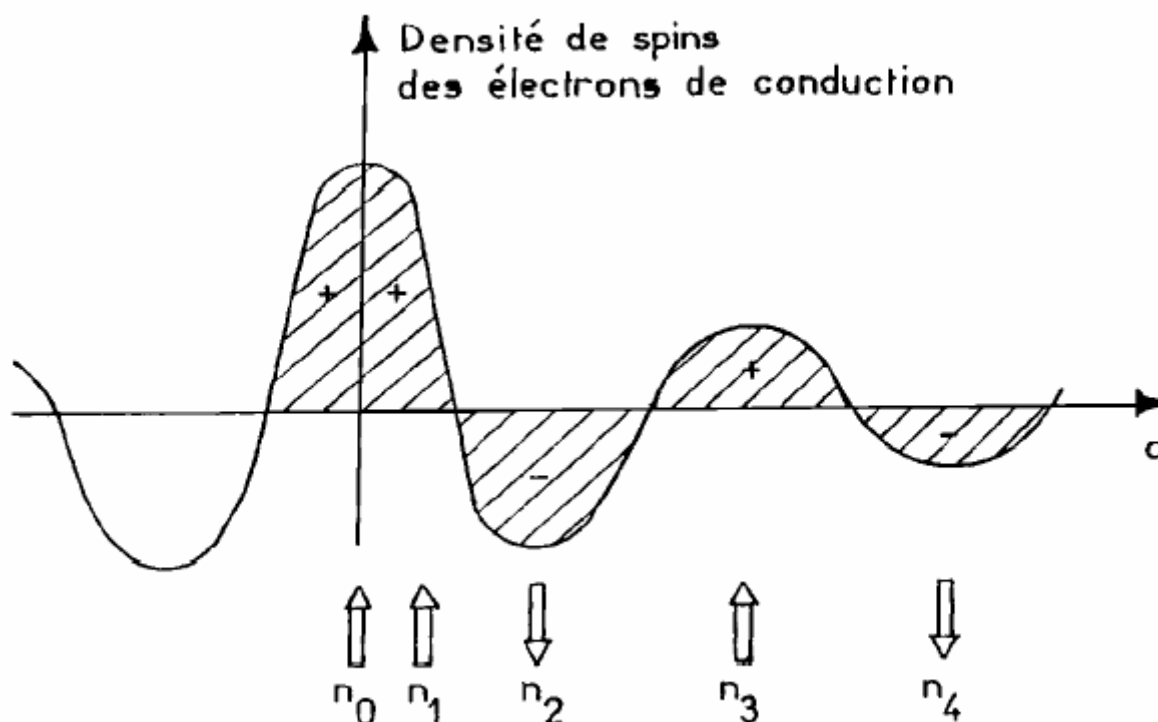


Figure I-4 Représentation schématique de l'interaction RKKY isotrope : (a) + et - représentent la polarisation des électrons de conduction en fonction de l'éloignement  $d$  de l'ion magnétique situé en  $n_0$  ; (b)  $\hat{\uparrow}$  représente la direction des moments magnétiques des divers ions situés aux sites  $n_0, n_1, n_2 \dots$  distants de  $d$  par rapport à  $n_0$ .

Après ces différents rappels qui s'appliquent aux composés ternaires à base de terre rare, nous allons nous intéresser aux composés à base de cérium.

### I.A.5 Composés ternaires à base de cérium

#### *I.A.5.a Le cérium : une terre rare anormale*

Dans la famille des terres rares (15 éléments, de La :  $Z=57$  à Lu :  $Z=71$ ), qui correspondent au remplissage de la couche électronique 4f de 0 à 14, le cérium apparaît comme un cas atypique. La configuration électronique normale des terres rares est  $4f^n 5d^1 6s^2$ . Les électrons 5d et 6s sont délocalisés et participent à la bande de conduction. Les orbitales 4f ont une faible extension radiale (figure I-2) et sont généralement considérées comme localisées au cœur de l'atome. Cependant, les électrons 4f restent plus ou moins localisés et ceci est un critère pour distinguer deux groupes :

- Les terres rares dites normales ont un moment magnétique équivalent à celui d'un ion trivalent.

- Les terres rares anormales ont une valence qui est différente de +3 et qui peut varier avec la pression ou la température. Le cérium, l'euporium et l'ytterbium métalliques appartiennent à ce groupe. De nombreux intermétalliques à base de cérium, d'euporium, d'ytterbium mais aussi de samarium, de thulium ou de praséodyme font parti de ce groupe.

#### I.A.5.b Notion de valence intermédiaire

Dans les terres rares normales, le niveau 4f est loin du niveau de Fermi; au contraire, le niveau 4f est très proche du niveau de Fermi dans les systèmes de terre rare anormale et il s'en rapproche sous l'application d'une pression (pression physique ou influence chimique) (figure I-5) [Coqblin 1982]. La position de ces niveaux fondamentaux est prévue par la théorie de Hund des termes spectraux. Pour le cas des terres rares anormales, il est d'usage de parler de phénomène de valence intermédiaire ou encore de fluctuations thermiques de la valence, car ce phénomène implique des fluctuations thermiques déstabilisantes des moments localisés 4f.

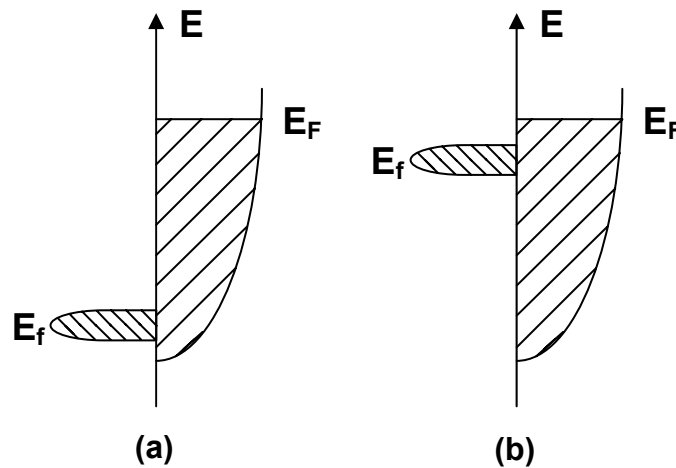


Figure I-5 Représentation schématique des diagrammes énergétiques pour les composés intermétalliques contenant une terre rare normale ou anormale;  $E_F$  représente le niveau de Fermi du système et  $E_f$  le niveau 4f : (a) Comportement magnétique d'électrons f localisés et (b) Comportement magnétique d'électrons f moins localisés - Systèmes de valence intermédiaire.



## I.A.5.c Notion de valence mixte

Une alternative à la notion de valence intermédiaire est le modèle de valence mixte schématisé par le diagramme énergétique de la figure I-6. Dans ce modèle, la terre rare est dans un état où il y a un mélange de deux configurations f sur des sites cristallographiques différents, c'est le cas de composés à base d'euporium ( $\text{Eu}^{2+}$  [ $4f^7$ ] et  $\text{Eu}^{3+}$  [ $4f^6$ ]) ou de samarium ( $\text{Sm}^{2+}$  [ $4f^6$ ] et  $\text{Sm}^{3+}$  [ $4f^5$ ]) mais aussi de cérium quand dans un site cristallographique, il y a du cérium trivalent et dans un autre site du cérium de valence intermédiaire.

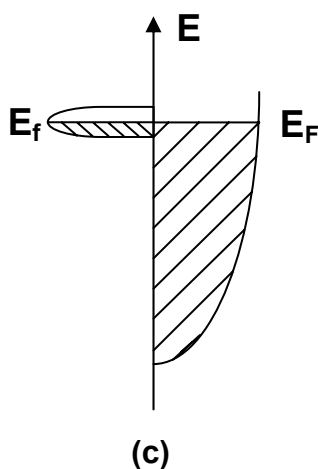


Figure I-6 Représentation schématique du diagramme énergétique pour des systèmes de valence mixte. Les énergies  $E_F$  et  $E_f$  sont très proches.

## I.A.5.d Interactions de type Kondo et comportement de valence intermédiaire

Pour les composés à base de cérium, le niveau 4f est donc très proche du niveau de Fermi. Cet effet de proximité s'appelle l'effet Kondo [Kondo 1964] et ces composés sont appelés des réseaux Kondo. Dans son travail original [Kondo 1964], Kondo décrit l'effet d'une impureté magnétique isolée de spin 1/2 dans un métal. Cet effet peut être décrit par un hamiltonien de type :  $H_{KONDO} = -J_{cf} \vec{S}_f \cdot \vec{s}_d$  où  $J_{cf}$  est le paramètre d'échange,  $\vec{S}_f$  le spin de l'atome de terre rare et  $\vec{s}_d$  le spin de l'électron de conduction. L'hybridation entre la fonction d'onde de l'impureté (localisée) et celle de la bande des électrons de conduction via une interaction d'échange effective  $J_{cf} < 0$ , conduit à une augmentation de la densité d'état au niveau de Fermi  $N(E_F)$  à basse température. Cette augmentation, interprétée en terme de résonance dit "d'Abrikosov-Suhl" [Gruner 1972], s'établit en dessous d'une température dite

de Kondo  $T_K \propto \exp(-\frac{1}{N(E_F)J_{cf}})$ . Le moment magnétique de l'impureté est alors écranté par les électrons de conduction jusqu'à formation d'un singulet magnétique (le couplage doit être antiferromagnétique d'où le signe de  $J_{cf}$ ). L'incidence la plus connue de cet effet est le comportement de la résistivité électrique au dessus de  $T_K$  en  $\ln \frac{T_K}{T}$ . A plus basse température, ce modèle à une impureté conduit cependant à une saturation de la résistivité en désaccord avec la résurgence d'un comportement métallique le plus souvent observé.

En présence non plus d'une impureté magnétique isolée mais d'un réseau d'ions 4f ou 5f (réseau Kondo), les électrons de conduction subissent à basse température l'influence de plus d'un ion à la fois. Le traitement perturbatif du modèle à une impureté ne suffit plus pour rendre compte de la physique. Il est alors évoqué l'apparition d'un état cohérent en dessous d'une température dite de cohérence  $T_{coh}$ . Cet état se caractérise par un comportement de liquide de Fermi (FL) formé de ces fameuses quasi-particules lourdes.

Dans ces composés, le cérium peut avoir un état de valence égale à 3 ou proche de 3 mais légèrement supérieure, la valence est alors intermédiaire (cas d'une très forte hybridation entre les électrons f et les électrons de conduction). A noter qu'il n'a pas été trouvé de valence égale à 4 pour le cérium dans des composés intermétalliques.

#### *1.A.5.e Compétition entre interactions de type RKKY et de type Kondo*

Nous avons vu que la même interaction d'échange  $J_{cf}$  gouverne deux effets antagonistes : l'un stabilise un ordre magnétique à longue distance (interaction magnétique RKKY inter-site), l'autre le défavorise par écrantage des moments magnétiques (interaction Kondo intra-site). Quand les énergies associées à chacune de ces interactions sont du même ordre de grandeur, une compétition entre celles-ci peut s'établir.

Cette compétition a été décrite par Doniach à l'aide d'un diagramme de phase magnétique représenté figure I-7 [Doniach 1977]. Celui-ci montre l'évolution des températures  $T_K$ ,  $T_{RKKY}$  et d'ordre  $T_{ord}$  en fonction de la valeur du paramètre d'échange  $J_{cf}$ .

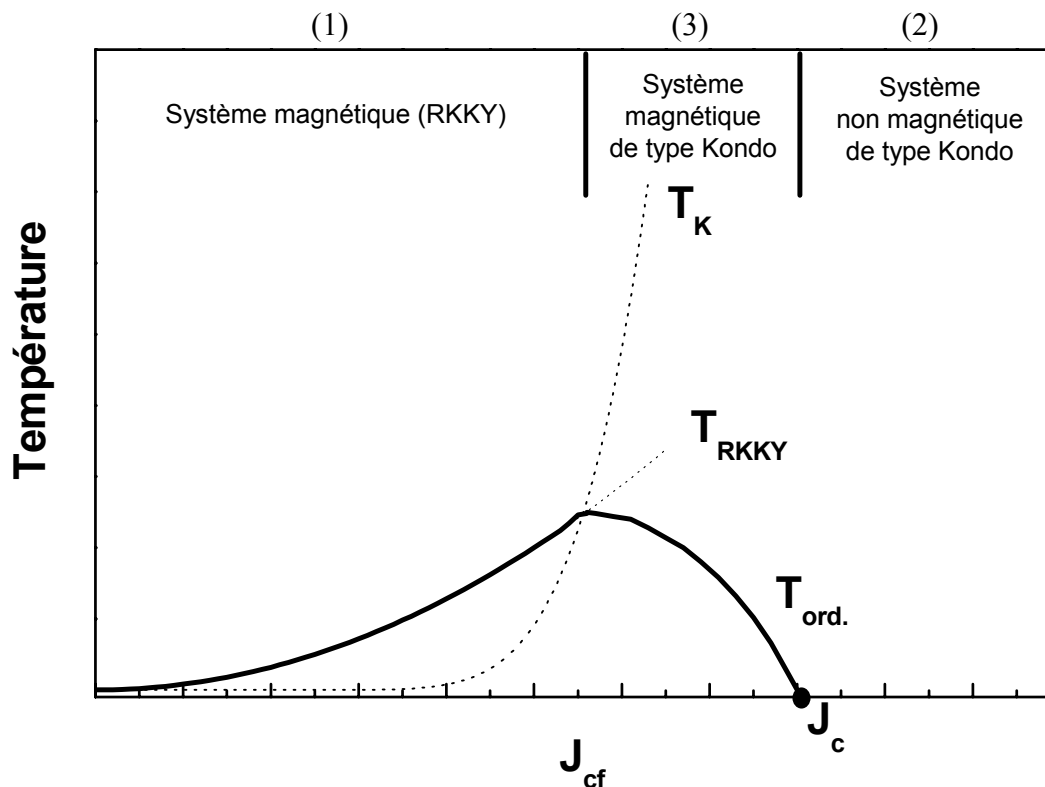


Figure I-7 Diagramme de phase magnétique de Doniach : variation en fonction de la valeur du paramètre d'échange  $J_{cf}$  des températures  $T_K$ ,  $T_{RKKY}$  caractéristiques respectivement des interactions de type RKKY et Kondo et de la température d'ordre  $T_{ord.}$  résultante du système.

Trois domaines ont été mis en évidence ( $J_c$  correspondant à une valeur critique) :

- (1) Pour de faibles valeurs de  $J_{cf}$ ,  $E_K \ll E_{RKKY}$ , les interactions d'échange RKKY sont largement prépondérantes et le système est dans un état purement magnétique.
- (2) Pour de fortes valeurs de  $J_{cf}$  ( $>J_c$ ),  $E_K \gg E_{RKKY}$ , le système est dans un état non magnétique de type Kondo.
- (3) Pour des valeurs intermédiaires de  $J_{cf}$  (mais  $<J_c$ ),  $E_K \approx E_{RKKY}$ , il y a une forte compétition entre interactions de type Kondo et RKKY. Le système est dans un état magnétique Kondo, cela signifie que l'état fondamental du cérium est magnétique, mais à basse température une compensation partielle de son moment est observée. La température d'ordre observée dans ce domaine est plus faible que celle prévue par le mécanisme d'échange RKKY.

*Les systèmes de type Kondo sont parfois appelés matériaux à électrons lourds ("Fermions Lourds") et nous allons voir pourquoi.*

### I.A.6 Les "Fermions Lourds"

La chaleur spécifique, qui donne des informations sur les densités d'états des métaux, peut s'exprimer par  $C_p = C_E + C_L + C_M = \gamma T + \beta T^3 + C_M$ . Le premier terme  $C_E$  est la chaleur spécifique électronique et  $\gamma$ , le facteur électronique de Sommerfeld est donné par  $\gamma = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 N(E_F)$ , avec  $N(E_F)$  la densité d'états au niveau de Fermi pour une direction de spin et  $k_B$  la constante de Boltzmann. Le second terme  $C_L$  est la chaleur spécifique de réseau due aux phonons (contribution du réseau) et le troisième terme  $C_M$ , qui existe pour les systèmes magnétiques seulement, correspond à la contribution magnétique à la chaleur spécifique.

La dénomination "Fermions Lourd" est donnée à des composés dont le comportement à basse température peut être décrit dans le formalisme de la théorie de Fermi par des quasi particules (les électrons de conduction au niveau de Fermi) de masse effective bien supérieure à celle de l'électron libre, indiquant qu'il y a de fortes corrélations électroniques (les électrons sont délocalisés mais fortement corrélés). La chaleur spécifique de ces composés présente donc à basse température une large contribution électronique dont la valeur de  $\gamma$  peut être 100 à 1000 fois plus élevée que pour des métaux ordinaires ( $\gamma < 5 \text{ mJmole}^{-1}\text{K}^{-2}$ ). La masse effective de ces quasi-particules est définie comme suit :  $m^* = \frac{3\gamma\hbar^2}{k_F k_B^2}$  avec  $k_F = \left(\frac{3\pi^2 Z}{\Omega}\right)^{1/3}$  où  $\Omega$  est le volume de maille et  $Z$  le nombre d'électrons de conduction par unité de volume.

Ces composés sont en général des intermétalliques contenant une forte quantité d'ions de terre rare (Ce, Yb) ou d'actinide (U, Np), présentant dans les deux cas une couche f incomplète associée à un moment magnétique plus ou moins localisé. La connaissance du terme  $\gamma$  permet d'avoir des informations sur l'état de localisation des électrons f. Ainsi les électrons lourds peuvent être considérés comme résultant de l'hybridation entre les orbitales localisées 4f ou 5f et les états des électrons de la bande de conduction (d ou s), près du niveau de Fermi. La proximité de ces niveaux f et de la bande de conduction est à l'origine de l'effet Kondo. Ainsi, en présence d'un réseau d'ions 4f ou 5f (réseau Kondo), les électrons de conduction subissent à basse température l'influence de plus d'un ion à la fois. Le traitement perturbatif du modèle à une impureté ne suffit plus pour rendre compte de la physique. Il est alors évoqué l'apparition d'un état cohérent en dessous d'une température dite de cohérence

$T_{coh}$ . Cet état se caractérise par un comportement de liquide de Fermi (FL) formé de ces fameuses quasi-particules lourdes. Dans un tel régime, la chaleur spécifique

$$\gamma = \frac{C}{T} = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 N(E_F) \text{ et la susceptibilité magnétique } \chi = \frac{(g\mu_B)^2}{2} N(E_F) \text{ sont directement}$$

proportionnelles à la densité d'états  $N(E_F) = \frac{m^* k_F}{\hbar^2 \pi^2}$  des quasi-particules (de masse  $m^*$ ) au

niveau de Fermi, où  $k_F$  est le vecteur d'onde au niveau de Fermi. Le fait que  $N(E_F)$  soit proportionnelle à  $m^*$  conduit à des valeurs de  $\gamma$  et  $\chi$  anormalement élevées. La durée de vie

des états excités des quasi-particules varie en  $\frac{1}{\varepsilon^2}$  où  $\varepsilon$  est l'écart en énergie à la surface de

Fermi. Cet écart étant proportionnel à la température, les collisions inélastiques entre électrons lourds conduisent à une dépendance quadratique de la résistivité électrique en

fonction de la température :  $\rho(T) \propto \rho_0 + AT^2$ , où  $\rho_0$  est la résistivité résiduelle due aux collisions des électrons sur les impuretés. Cette dépendance en  $T^2$  de la résistivité  $\rho(T)$  à basse

température est un critère généralement utilisé pour identifier un comportement de liquide de Fermi. On décrit très souvent les deux coefficients  $\gamma$  et  $A$  par des lois d'échelles mettant en jeu

la température de cohérence  $T_{coh}$  :  $A \propto \frac{1}{T_{coh}^2}$  ainsi que  $\gamma \propto \frac{1}{T_{coh}}$ .

## I.B Quelques exemples de systèmes à électrons fortement corrélés

### I.B.1 Présentation générale

L'étude de ces systèmes constitue une part importante des préoccupations de la physique de la matière condensée. Les systèmes de type Kondo, ou matériaux à électrons lourds ("Fermions Lourds"), qui ont été découverts à la fin des années soixante-dix en sont un exemple. Cette classe de matériaux inclue aussi certains oxydes de métaux de transition à propriétés remarquables (tels que les manganites à effet d'ordre de charge).

Les composés de type Kondo sont des matériaux conducteurs, qui se distinguent des métaux ordinaires essentiellement par leur comportement à basse température. La chaleur spécifique et la susceptibilité magnétique de ces matériaux peuvent dépasser, à très basse température, d'au moins deux ordres de grandeur les valeurs habituellement mesurées pour des métaux ordinaires. En général, ces matériaux à électrons fortement corrélés sont à base d'actinides ou de terres rares, comme par exemple,  $CeAl_3$  (le premier "Fermion Lourd"

découvert [*Andres 1975*]),  $\text{CeCu}_6$ ,  $\text{UBe}_{13}$  et  $\text{UPt}_3$ . De manière générale, ces systèmes se comportent à haute température comme des métaux normaux où les électrons de conduction interagissent faiblement avec les électrons des orbitales f mais en revanche, à basse température, les moments des électrons f se couplent fortement aux électrons de conduction, augmentant ainsi leur masse effective d'un ou deux ordres de grandeur.

Les matériaux à électrons lourds sont extrêmement intéressants à cause de leurs propriétés physiques originales. En particulier, il a été remarqué que ces systèmes peuvent présenter à basse température un ordre magnétique ou un état supraconducteur, ce qui pouvait sembler a priori étonnant [*Fisk 1988*]. Parmi ces composés, nous pouvons citer les supraconducteurs  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  (le premier "Fermions Lourds" dans lequel la supraconductivité a été mise en évidence) [*Steglich 1979*],  $\text{UPt}_3$  [*Stewart 1984*] ou  $\text{UBe}_{13}$  [*Ott 1983*]. La découverte de la coexistence de la supraconductivité et de l'ordre magnétique a beaucoup attiré la curiosité des physiciens, tant du point de vue expérimental que théorique [*Maple 1986*]. Si  $\text{URu}_2\text{Si}_2$  a été le premier métal à électrons lourds (coefficient de chaleur spécifique relativement modéré  $\gamma=65 \text{ mJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-2}$ ) découvert pour lequel un état supraconducteur ( $T_c=1 \text{ K}$ ) se développe dans une matrice antiferromagnétique ( $T_N=17.5 \text{ K}$ ) [*Palstra 1985, Schlabitz 1986, Maple 1986*], une recherche plus systématique a conduit à la découverte de  $\text{UNi}_2\text{Al}_3$  ( $T_N=4.6 \text{ K}$  et  $T_c=1 \text{ K}$ ) et de  $\text{UPd}_2\text{Al}_3$  ( $T_N=14 \text{ K}$  et  $T_c=2 \text{ K}$ ) [*Geibel 1991a, 1991b*]. Ce dernier présente la plus haute valeur de  $T_c$  observée dans un "Fermions Lourds".

Une autre problématique importante des systèmes d'électrons fortement corrélés est de savoir si ils peuvent, dans leur état normal, être décrits par la quasi-universelle théorie des liquides de Fermi. Pour certains de ces composés (ex :  $\text{UPt}_3$ ), cette théorie semble fournir une description en bon accord avec les données expérimentales de chaleur spécifique  $C(T)$  et de résistivité  $\rho(T)$ , à condition de renormaliser fortement les paramètres de liquide de Fermi (masse effective multipliée par un facteur 100). Cependant, un travail expérimental plus récent a indiqué que les propriétés de certains de ces systèmes peuvent difficilement être reliées aux comportements conventionnels des liquides de Fermi (la théorie de Landau d'un liquide de Fermi étudie les interactions électrons-électrons), sans pour autant correspondre à une violation triviale de cette théorie, qui serait due à un ordre magnétique ou supraconducteur [*Maple 1994, 1995*]. Le comportement de tels matériaux se traduit littéralement par le terme "non liquide de Fermi" (NFL, Non-Fermi Liquid en anglais). Parmi ces composés, nous pouvons citer  $\text{UCu}_{5-x}\text{Pd}_x$  pour  $x=1$  et  $1.5$ ,  $\text{CeCu}_{5.9}\text{Au}_{0.1}$ ,  $\text{U}_x\text{Y}_{1-x}\text{Pd}_3$

( $x < 0.2$ ),  $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{Ru}_2\text{Si}_2$  ( $x < 0.07$ ) et  $\text{U}_{1-x}\text{Th}_x\text{Pd}_2\text{Al}_3$  ( $x < 0.4$ ), pour lesquels le comportement de NFL est associé à la proximité d'une transition de phase à température nulle, c'est-à-dire un point critique quantique (QCP).

### I.B.2 Approche phénoménologique

D'un point de vue expérimental, l'analyse des comportements à basse température de ces systèmes est généralement réalisée sous l'action d'un paramètre extérieur  $\delta$  autre que la température, qui peut être la composition chimique, la pression externe ou encore un champ magnétique externe.

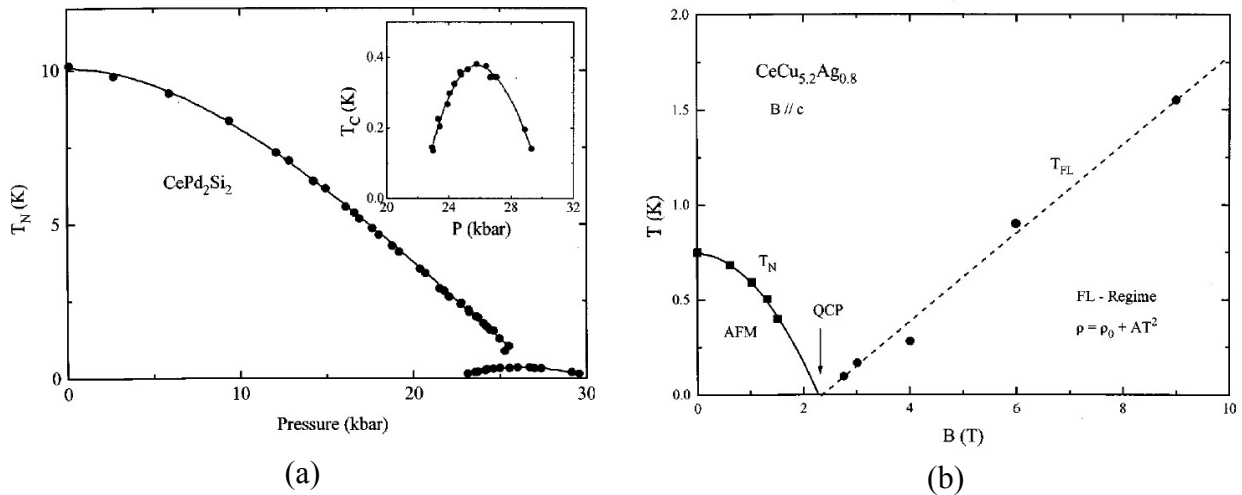


Figure I-8 (a) Diagramme de phase du composé antiferromagnétique  $\text{CePd}_2\text{Si}_2$  en fonction de la pression [Julian 1998]. La transition supraconductrice induite par la pression est montrée en insert; et (b) Diagramme de phase du composé antiferromagnétique  $\text{CeCu}_{5.2}\text{Ag}_{0.8}$  en fonction du champ magnétique appliqué qui induit un comportement de non liquide de Fermi [Heuser 1998].

La figure I-8 montre deux types de diagramme de phase qui peuvent être obtenus. L'état fondamental de  $\text{CePd}_2\text{Si}_2$  et de  $\text{CeCu}_{5.2}\text{Ag}_{0.8}$  passe d'un ordre antiferromagnétique à un état non magnétique sous l'application d'une pression ou d'un champ magnétique respectivement [Julian 1998, Heuser 1998]. A une valeur critique  $\delta_C$  du paramètre de contrôle, la transition magnétique ne survient qu'à  $T=0$  K. Ce point ( $T=0$ ,  $\delta_C$ ) est appelé point critique quantique (QCP) car les fluctuations de spin conduisant à la transition sont d'ordre quantique plutôt que thermique. Au voisinage de QCP, ces fluctuations vont avoir un rôle essentiel qui va influencer de façon notable les propriétés électroniques. Les composés dits "Fermions Lourds" se trouvent à proximité d'une telle instabilité. Loin de celle-ci, le comportement à

basse température est relativement bien décrit par la théorie des liquides de Fermi (cf. diagramme de phase de  $\text{CeCu}_{5.2}\text{Ag}_{0.8}$ ). Cependant, à l'approche du point critique, de spectaculaires déviations à ce régime sont observées. Les modèles s'intéressant à ces comportements s'appuient sur le rôle prépondérant des fluctuations de spin autour du point critique. La deuxième manifestation physique importante à proximité de ce point est l'apparition d'une phase supraconductrice (cf. diagramme de phase de  $\text{CePd}_2\text{Si}_2$ ) dont le mécanisme de formation des paires de Cooper pourrait être lui aussi lié aux fluctuations [Stewart 2001, De Muer 2000]. La question vient alors à se poser d'un lien éventuel entre cette supraconductivité et le développement des fluctuations de spins aux alentours du point critique. Dans certains composés comme  $\text{CePd}_2\text{Si}_2$  ou  $\text{CeIn}_3$ , la phase supraconductrice est bien localisée au voisinage du point critique quantique confirmant cette probable corrélation [Mathur 1998]. Cependant, dans d'autres composés comme  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ , la phase supraconductrice perdure bien au delà du point critique quantique s'étalant de 0 à 100 kbar environ [Thomas 1996]. De plus, il semble que ces phases supraconductrices soient extrêmement sensibles à la qualité des échantillons. Par exemple, de nombreux échantillons de  $\text{CeNi}_2\text{Ge}_2$  ont d'abord été trouvés supraconducteurs sous pression avant de l'être à pression ambiante ( $T_c=0.020$  K pour Julian et al. [Julian 1998] ou  $T_c=0.1$  K pour Gegenwart et al. [Gegenwart 1999]).

## I.C Le système Ce-Ni-Ge

### I.C.1 $\text{CeNi}_2\text{Ge}_2$

A l'origine de l'étude du système Ce-Ni-Ge, un composé a été beaucoup étudié, c'est  $\text{CeNi}_2\text{Ge}_2$ , isostructural au siliciure  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ , qui cristallise dans le système quadratique de structure type  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ . Les mesures de susceptibilité magnétique réalisées sur un monocristal de  $\text{CeNi}_2\text{Ge}_2$  montrent un comportement paramagnétique suggérant une forte anisotropie suivant l'axe  $\bar{c}$  (figure I-9 (a)) [Sato 1998]. L'existence d'un maximum au voisinage de 40 K signale la présence de fluctuations de type Kondo ( $T_K \sim 40$  K). Ce germaniure ternaire présente un état fondamental ni magnétique ni supraconducteur [Fukuhara 1995] mais de type "Fermion Lourd" avec  $\gamma=350$   $\text{mJmol}^{-1}\text{K}^{-2}$  [Knopp 1988], comme le montre la figure I-9 (b) qui présente des mesures de chaleur spécifique pour un échantillon polycristallin. A  $B=0$  T et à basse température ( $1 \text{ K} \leq T \leq 4 \text{ K}$ ),  $\frac{\Delta C}{T}$  suit la loi



$$\frac{\Delta C(T)}{T} = \gamma_0 - \alpha T^{1/2}$$
 ( $\gamma_0 \approx 420 \text{ mJK}^{-2}\text{mol}^{-1}$  valeur un peu différente de celle déterminée par Knopp et al.;  $\alpha \approx 0.1 \text{ JK}^{-2.5}$ ; insert de la figure I-9 (b)) qui suggère une déviation au comportement de liquide de Fermi.

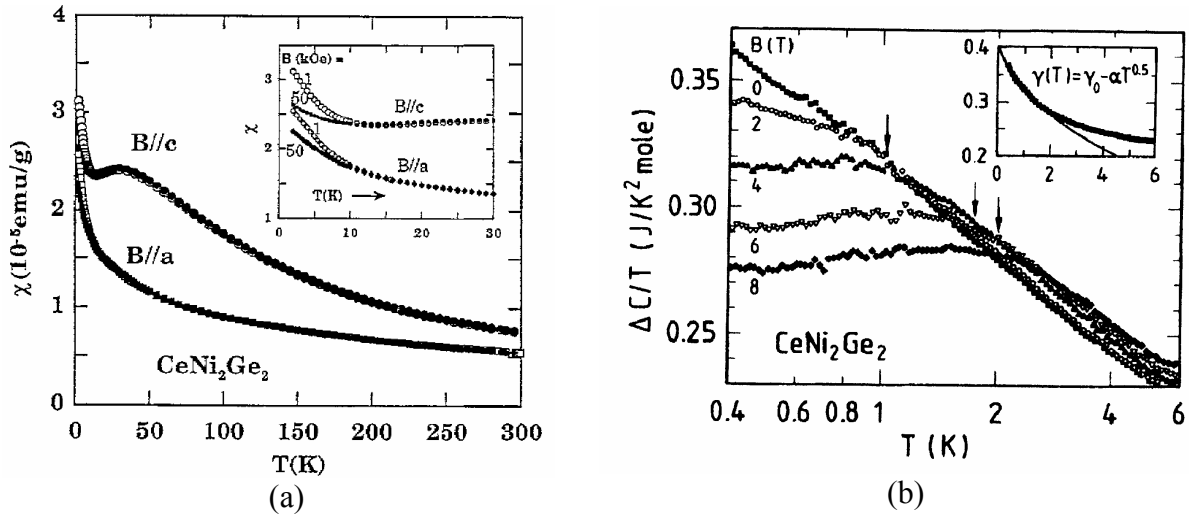


Figure I-9 (a) Variation thermique de la susceptibilité magnétique d'un monocristal de  $\text{CeNi}_2\text{Ge}_2$  pour un champ appliqué de 1 et 50 kOe suivant les directions  $\vec{a}$  et  $\vec{c}$  [Sato 1998]; et (b) Dépendance en champ de  $\Delta C/T$  en fonction du logarithme de la température pour un échantillon polycristallin de  $\text{CeNi}_2\text{Ge}_2$ . Les flèches indiquent le début du régime de Liquide de Fermi à basse température pour  $B = 4, 6$  et  $8 \text{ T}$  respectivement. En insert : données pour  $B = 0$  dans une échelle linéaire en température. La ligne solide représente  $\Delta C/T = \gamma_0 - \alpha T^{1/2}$  [Steglich 1997].

Sous l'application d'un champ magnétique externe (figure I-9 (b)) ou sous l'application d'une pression hydrostatique (figure I-10 (a) [Grosche 1997]) un comportement de liquide de Fermi apparaît, du à des fluctuations antiferromagnétiques à courte distance. Les physiciens parlent alors de l'existence d'un point critique quantique (QCP) de type antiferromagnétique (dans l'espace et dans le temps) [Steglich 1997]. La figure I-10 (b) présente les courbes de  $\rho(T) = f(T)$  pour diverses pressions. Une chute de la résistivité apparaît à basse température pour  $P > 11 \text{ kbar}$ , ce qui est la signature de l'apparition d'un comportement supraconducteur. Pour  $P > 15 \text{ kbar}$ , la transition supraconductrice apparaît en dessous de  $220 \text{ mK}$  et se déplace vers les hautes températures quand la pression augmente pour atteindre  $\sim 400 \text{ mK}$  pour  $P \sim 26 \text{ kbar}$  [Grosche 1997]. Plus récemment, la découverte de la supraconductivité à pression ambiante sur des échantillons polycristallins de  $\text{CeNi}_2\text{Ge}_2$ , de compositions légèrement différentes, a relancé l'étude de ce germaniure [Gegenwart 1999, 2000]; en particulier, les compositions  $\text{Ce}_{1+x}\text{Ni}_{2+y}\text{Ge}_{2+z}$  les plus riches en Ni présentent une transition supraconductrice à pression ambiante avec des températures  $T_c$  inférieures à  $100 \text{ mK}$ . Ansari et al. ont également mis en évidence un état de valence intermédiaire pour ce composé [Ansari 1988].

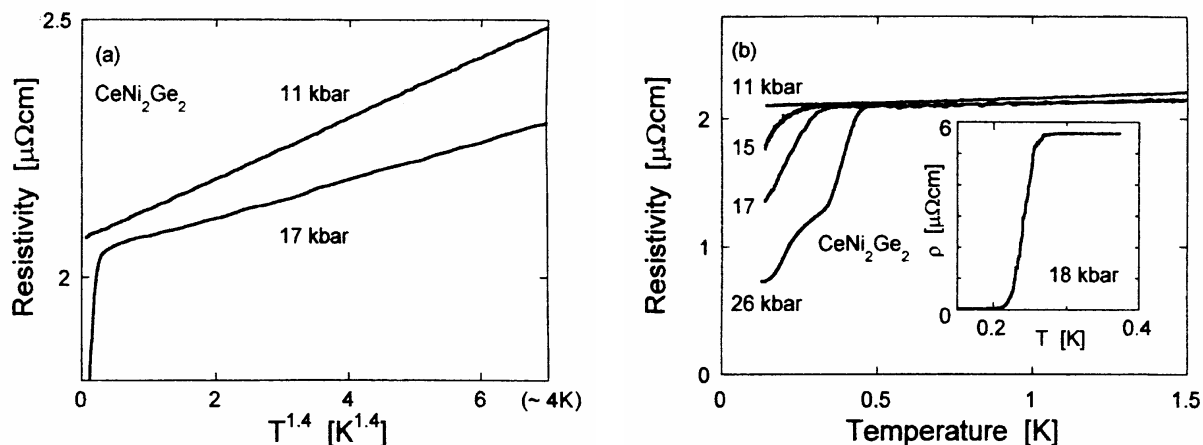


Figure I-10 (a) Variation thermique de la résistivité électrique pour un monocristal de CeNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> selon l'axe a et pour deux valeurs de la pression. Une déviation au comportement de liquide de Fermi est observée avec  $\rho(T) \sim T^{1.4}$  à 11 et 17 kbar, la seule différence concerne la constante devant la puissance qui est différente pour ces deux pressions [Grosche 1997]; et (b) Variation thermique de la résistivité électrique pour un monocristal de CeNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> selon l'axe a et pour un domaine de pression. A basse température  $T < 250$  mK, une anomalie apparaît pour des pressions supérieures à 11 kbar [Grosche 1997].

Avec la pression, la substitution chimique est un bon moyen d'engendrer un changement de comportement physique. Le cas de CeNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> ou le nickel a été substitué par du palladium et le germanium par du silicium illustre ce propos (figures I-11 (a) et (b)). La substitution du Ni par Pd engendre l'apparition d'un ordre antiferromagnétique (les courbes de susceptibilité magnétique peuvent être paramétrées par une loi de Curie-Weiss) tandis que celle de Ge par Si conduit à un état de valence intermédiaire ( $\chi$  est de plus en plus indépendant de la température quand le pourcentage de Si augmente) [Knebel 1999].

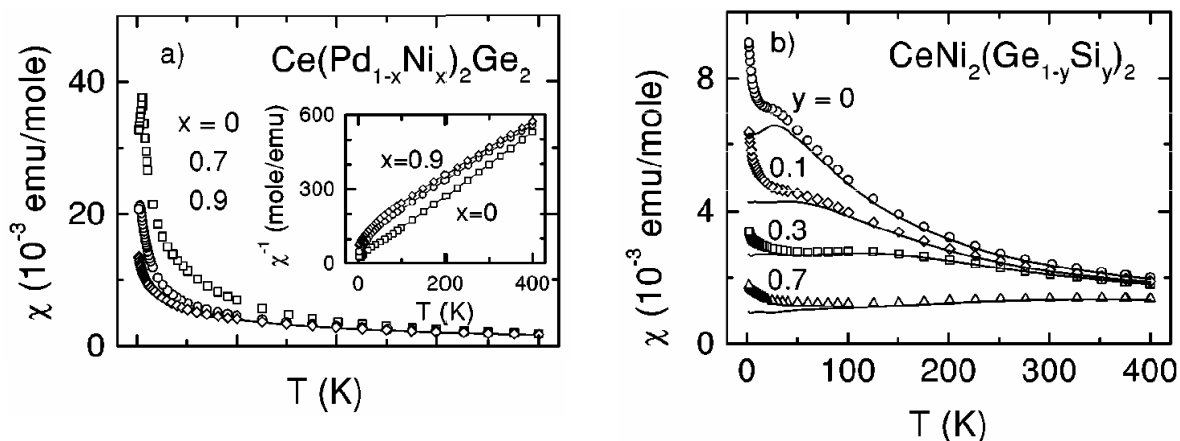


Figure I-11 Variation thermique de la susceptibilité magnétique pour deux séries de composés dérivant de CeNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> : (a) Ce(Pd<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> et (b) CeNi<sub>2</sub>(Ge<sub>1-y</sub>Si<sub>y</sub>)<sub>2</sub> [Knebel 1999].

## I.C.2 Le diagramme de phase ternaire du système Ce-Ni-Ge

## I.C.2.a Propriétés structurales

Le système ternaire Ce-Ni-Ge a été étudié par Salamakha et al. [Salamakha 1996] à 870 K (0-50 % atomique de Ge) et 670 K (50-100 % atomique de Ge). Vingt composés ternaires ont été mis en évidence comme le montre le diagramme de phase de la figure I-12. Les données cristallographiques de ceux-ci sont résumées au tableau I-1 et le tableau I-2 présente les données structurales sur les composés binaires appartenant aux différents systèmes Ce-Ni, Ni-Ge et Ce-Ge.

Une bonne partie de ces composés  $Ce_xNi_yGe_z$  ont une structure cristallographique encore inconnue. En ce qui concerne  $CeNiGe_3$ , la structure orthorhombique avancée par Salamakha et al. [Salamakha 1996] (structure de type  $SmNiGe_3$ ) a été contredite par Das et al. qui annoncent une structure cubique de type  $Yb_3Rh_4Sn_{13}$  [Das 1997].

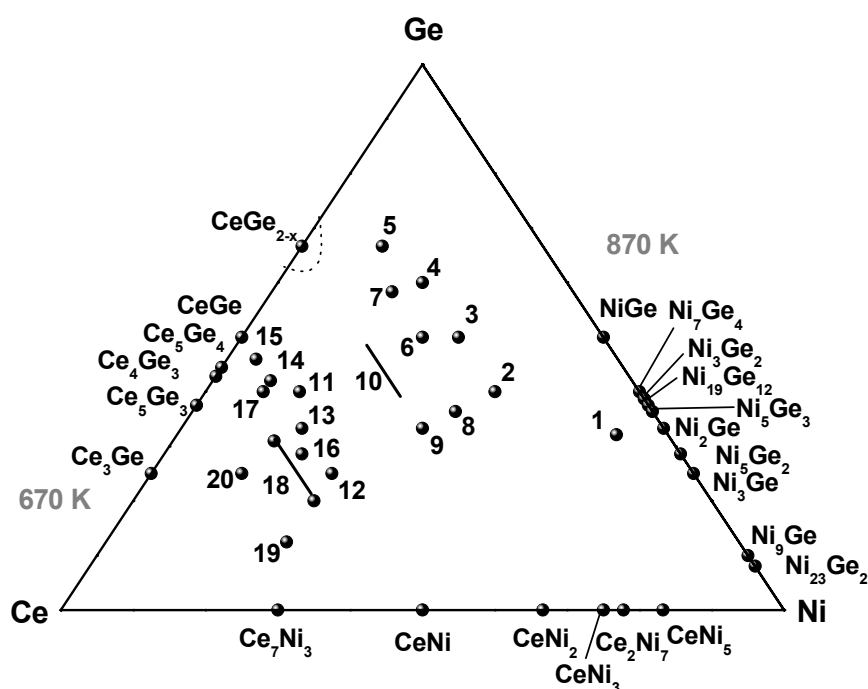


Figure I-12 Diagramme de phase ternaire à 670 et 870 K du système Ce-Ni-Ge d'après Salamakha et al. [Salamakha 1996]. Les numéros se rapportent aux composés identifiés au tableau I-1.

N°	Composé	Structure type	Groupe d'espace	Paramètres (Å)		
				a	b	c
1	CeNi <sub>8.5</sub> Ge <sub>4.5</sub>	CeNi <sub>8.5</sub> Si <sub>4.5</sub>	I4/mcm	7.9702(4)		11.7516(6)
2	CeNi <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub>	CeGa <sub>2</sub> Al <sub>2</sub>	I4/mmm	4.150		9.854
3	Ce <sub>2</sub> Ni <sub>3</sub> Ge <sub>5</sub>	U <sub>2</sub> Co <sub>3</sub> Si <sub>5</sub>	Ibam	9.790(5)	11.842(7)	5.928(4)
4	CeNiGe <sub>3</sub>	SmNiGe <sub>3</sub>	Cmmm	4.140(2)	21.824(4)	4.174(2)
	CeNiGe <sub>3</sub> *	Yb <sub>3</sub> Rh <sub>4</sub> Sn <sub>13</sub>		9.774		
5	Ce <sub>2</sub> NiGe <sub>6</sub>	Ce <sub>2</sub> CuGe <sub>6</sub>	Amm2	4.0695(6)	4.1668(5)	21.705(3)
6	CeNiGe <sub>2</sub>	CeNiSi <sub>2</sub>	Cmcm	4.260(2)	16.793(6)	4.215(2)
7	Ce <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub> Ge <sub>7</sub>	U <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> Si <sub>7</sub>	Cmmm	4.243(1)	25.758(5)	4.289(1)
8	Ce <sub>3</sub> Ni <sub>4</sub> Ge <sub>4</sub>	U <sub>3</sub> Ni <sub>4</sub> Si <sub>4</sub>	Immm	4.1162(5)	4.1829(3)	23.962(3)
9	CeNiGe	TiNiSi	Pnma	7.2418(3)	4.3078(2)	7.2408(4)
10	Ce(Ni, Ge) <sub>2</sub>	AlB <sub>2</sub>	P6/mmm	4.1618(4)		4.2665(7)
11	Ce <sub>0.47</sub> Ni <sub>0.13</sub> Ge <sub>0.40</sub>	Inconnu				
12	Ce <sub>2</sub> NiGe	Inconnu				
13	Ce <sub>3</sub> NiGe <sub>2</sub>	La <sub>3</sub> NiGe <sub>2</sub>	Pnma	11.924(6)	4.311(2)	11.624(7)
14	Ce <sub>0.50</sub> Ni <sub>0.08</sub> Ge <sub>0.42</sub>	Inconnu				
15	Ce <sub>0.50</sub> Ni <sub>0.04</sub> Ge <sub>0.46</sub>	Inconnu				
16	Ce <sub>11</sub> Ni <sub>4</sub> Ge <sub>6</sub>	La <sub>11</sub> Ni <sub>4</sub> Ge <sub>6</sub>	C2/m	18.236(9)	4.321(3)	13.939(9)
					γ=106.74(4)°	
17	Ce <sub>0.52</sub> Ni <sub>0.08</sub> Ge <sub>0.40</sub>	Inconnu				
18	Ce <sub>0.55</sub> Ni <sub>0.14</sub> 0.25Ge <sub>0.31-0.20</sub>	Inconnu				
19	Ce <sub>5</sub> Ni <sub>2</sub> Ge	Inconnu				
20	Ce <sub>5</sub> NiGe <sub>2</sub>	Inconnu				

\*référence : [Das 1997].

Tableau I-1 Données cristallographiques des composés ternaires appartenant au système Ce-Ni-Ge d'après Salamakha [Salamakha 1996] sauf exception\*. Les numéros (N°) correspondent à ceux indiqués sur la figure I-10.

Composé	Structure type	Groupe d'espace	Paramètres (Å)			Référence
			a	b	c	
Ce <sub>7</sub> Ni <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> Th <sub>7</sub>	P6 <sub>3</sub> mc	9.92(2)		6.33(2)	[Roof 1961]
CeNi	BCr	Cmcm	3.783(8)	10.372(12)	4.286(8)	[Abrahams 1964]
CeNi <sub>2</sub>	Cu <sub>2</sub> Mg	Fd-3m	7.225			[Kalycak 1974]
CeNi <sub>3</sub>	CeNi <sub>3</sub>	P6 <sub>3</sub> /mmc	4.945(5)		16.48(1)	[Virkar 1969]
Ce <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>	Ce <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>	P6 <sub>3</sub> /mmc	4.93		24.19	[Lemaire 1969]
CeNi <sub>5</sub>	CaCu <sub>5</sub>	P6/mmm	4.879		3.994	[Guang-Can 1984]
α-CeGe <sub>2</sub>	Gd <sub>2</sub> Si <sub>3</sub>	Imma	4.340	4.248	14.070	[Mayer 1968]
β-CeGe <sub>2</sub>	ThSi <sub>2</sub>	I4 <sub>1</sub> /amd	4.27(1)		14.08(1)	[Gladyshevskii 1964]
CeGe	BFe	Pnma	8.35(2)	4.08(1)	6.02(1)	[Hohnke 1966]
Ce <sub>5</sub> Ge <sub>4</sub>	Ge <sub>4</sub> Sm <sub>5</sub>	Pnma	7.96	15.21	8.04	[Smith 1967]
Ce <sub>4</sub> Ge <sub>3</sub>	Th <sub>3</sub> P <sub>4</sub>	I-43d				
Ce <sub>5</sub> Ge <sub>3</sub>	Mn <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	P6 <sub>3</sub> /mcm	8.84(1)		6.72(1)	[Mayer 1971]
Ce <sub>3</sub> Ge	Inconnu					
NiGe	MnP	Pnma	5.381	3.428	5.811	[Pfisterer 1950]
Ni <sub>3</sub> Ge <sub>2</sub>	AsNi	P6 <sub>3</sub> /mmc	3.863(4)		4.998(4)	[Ellner 1971]
Ni <sub>5</sub> Ge <sub>3</sub>	Ni <sub>5</sub> Ge <sub>3</sub>	C2	11.682(6)	6.737(3)	6.264(3)	[Ellner 1971]
Ni <sub>5</sub> Ge <sub>3</sub>	InNi <sub>2</sub>	P6 <sub>3</sub> /mmc	3.913		5.064	[Kanematsu 1963]
Ni <sub>19</sub> Ge <sub>12</sub>	Ni <sub>19</sub> Ge <sub>12</sub>	C2	11.631	6.715	10.048	[Ellner 1971]
Ni <sub>3</sub> Ge	Au Cu <sub>3</sub>	Pm-3m	3.572			[Suzuki 1984]
Ni <sub>3</sub> Ge	NaTl	Fd-3m	5.7436(16)			[Bhan 1978]
Ni <sub>2</sub> Ge	InNi <sub>2</sub>	P6 <sub>3</sub> /mmc	3.948		5.036	[Lecocq 1963]
Ni <sub>2</sub> Ge	Co <sub>2</sub> Si	Pnma	5.113(1)	3.830(2)	7.264(4)	[Ellner 1971]
Ni <sub>7</sub> Ge <sub>4</sub>	Ni <sub>7</sub> Ge <sub>4</sub>	P-6m2	3.937		5.078	[Ellner 1971]
Ni <sub>23</sub> Ge <sub>2</sub>	Cu	Fm-3m	3.542			[Buschow 1983]
Ni <sub>5</sub> Ge <sub>2</sub>	Ni <sub>5</sub> Ge <sub>2</sub>	P6 <sub>3</sub> /mmc	6.827(3)		12.395(5)	[Ellner 1971]
Ni <sub>9</sub> Ge	Cu	Fm-3m	3.542			[Pearson 1957]

Tableau I-2 Données cristallographiques des composés binaires appartenant aux systèmes Ce-Ni, Ce-Ge et Ni-Ge.

### I.C.2.b Propriétés physiques

Parmi les composés binaires du système Ce-Ge, CeGe<sub>2</sub> et CeGe<sub>1.6</sub> (tous les deux de structure type ThSi<sub>2</sub>) sont des composés ferromagnétiques ( $T_C=7$  K et  $T_C=6$  K respectivement) avec  $M_{Ce}=1.5 \mu_B$  pour CeGe<sub>1.6</sub> [Yashima 1982, Lambert 1990]. Parmi les composés binaires du système Ce-Ni, Ce<sub>7</sub>Ni<sub>3</sub> présente un ordre antiferromagnétique en dessous de  $T_N=1.8$  K coexistant avec un état "Fermion Lourd" ( $\gamma=1.3 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-2}$ ) [Sereni 1994]; tandis que CeNi, CeNi<sub>2</sub>, CeNi<sub>3</sub>, Ce<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub> et CeNi<sub>5</sub> sont de valence intermédiaire [Gignoux 1982, Gignoux 1983, Krill 1981, Padalia 1981, Nemoskalenko 1988].

Les propriétés physiques des composés ternaires du système Ce-Ni-Ge étaient peu connues quand nous avons commencé leur étude en 1999. Cependant, de même que CeNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> que nous avons déjà décrit, CeNiGe<sub>2</sub> a été lui aussi beaucoup étudié. Il fait partie de la classe des matériaux "Fermions Lourds" avec une faible masse effective ( $\gamma=97.6 \text{ mJmol}^{-1}\text{K}^{-2}$ ) et présente deux transitions antiferromagnétiques à  $T_N^{\text{II}}=3.9 \text{ K}$  et  $T_N^{\text{I}}=3.2 \text{ K}$  [Pecharsky 1991]. Ce germaniure montre également de l'effet Kondo et des effets dus au champ cristallin [Cornut 1972, Das 1992]. Sa structure magnétique (étude par diffraction neutronique sur poudre) n'a pu être déterminée [Schobinger-Papamantellos 1993]. CeNiGe est un composé de valence intermédiaire [Kuang 1992] tandis que CeNiGe<sub>3</sub> semble présenter, en dessous de 4.2 K, un ordre magnétique de type verre de spin [Das 1997].

*Une grande variété de propriétés physiques a été observée dans de nombreux composés ternaires à base de cérium. Cette diversité nous a encouragé à étudier l'influence de l'environnement chimique sur le magnétisme du cérium dans une série de composés appartenant au système Ce-Ni-Ge. Jusqu'à ce jour et à notre connaissance, aucune étude systématique n'avait été réalisée au sein d'un même système. Nous espérons que cette première approche entreprise par des chimistes donnera envie aux physiciens d'étudier plus amplement ces germaniures ternaires.*

## I.D Références du Chapitre I

- [**Abrahams 1964**] : S. C. Abrahams, J. L. Bernstein, R. C. Sherwood, J. H. Wernick et H. J. Williams, J. Phys. Chem. Solids, 25 (1964) 1069.
- [**Andres 1975**] : K. Andres, J. E. Graebner et H. R. Ott, Phys. Rev. Lett., 35 (1975) 1779.
- [**Ansari 1988**] : P. H. Ansari, B. Qi, G. Liang, I. Perez, F. Luand, M. Croft, J. Appl. Phys., 63 (1988) 3503.
- [**Bhan 1978**] : S. Bhan et H. Kudielka, Zeitschrift Fuer Metallkunde, 69 (1978) 333.
- [**Buschow 1983**] : K. H. J. Buschow, P. G. van Engen et R. Jongebreur, J. Magn. Magn. Mater., 38 (1983) 1.
- [**Coqblin 1982**] : B. Coqblin, "Magnetism of Metals and Alloys", édité par M. Cyrot, North Holland Publishing Company, (1982), *Chap. 3, pp. 295-377*.
- [**Cornut 1972**] : B. Cornut et B. Coqblin, Phys. Rev. B, 5 (1972) 4541.
- [**Das 1992**] : I. Das et E. V. Sampathkumaran, Solid State Comm., 83 (1992) 765.
- [**Das 1997**] : A. Das, Latika Menon, A. K. Nigam et S. K. Malik, Physica B, 230-232 (1997) 165.
- [**De Muer 2000**] : A. De Muer, Thèse de doctorat, (2000) *UJF Grenoble I*.
- [**Doniach 1977**] : S. Doniach, Physica B & C, 91 (1977) 231.
- [**Ellner 1971**] : M. Ellner, T. Gödecke et K. Schubert, J. Less-Common Met., 24 (1971) 23.
- [**Fisk 1988**] : Z. Fisk, Science, 239 (1988) 33.
- [**Fukuhara 1995**] : T. Fukuhara, K. Maezawa, H. Ohkuni, J. Sakurai et H. Sato, J. Magn. Magn. Mater., 140-144 (1995) 889.
- [**Geibel 1991a**] : C. Geibel, S. Thies, D. Kaczorowski, A. Mehner, A. Grauel, B. Seidel, U. Ahlheim, R. Helfrich, K. Petersen, C. D. Bredl et F. Steglich, Z. Phys. B, 83 (1991) 305.
- [**Geibel 1991b**] : C. Geibel, C. Schank, S. Thies, H. Kitazawa, C. D. Bredl, A. Böhm, M. Rau, A. Grauel, R. Caspary, R. Helfrich, U. Ahlheim, G. Weber et F. Steglich, Z. Phys. B, 84 (1991) 1.
- [**Gegenwart 1999**] : P. Gegenwart, F. Kromer, M. Lang, G. Sparn, C. Geibel, F. Steglich, Phys. Rev. Lett., 82 (1999) 1293.
- [**Gegenwart 2000**] : P. Gegenwart, P. Hinze, C. Geibel, M. Lang, F. Steglich, Physica B, 281&282 (2000) 5.
- [**Gignoux 1982**] : D. Gignoux, F. Givord, R. Lemaire, H. Launois et F. Sayetat, J. de Phys., 43 (1982) 173.

- [**Gignoux 1983**] : D. Gignoux, F. Givord, R. Lemaire et F. Tasset, J. Less-Common Met., *94* (1983) 165.
- [**Gladyshevskii 1964**] : E. I. Gladyshevskii, Journal of Structural Chemistry, translated from Zhurnal Strukturnoi Khimii, *5* (1964) 523.
- [**Grosche 1997**] : F. M. Grosche, S. J. S. Lister, F. V. Carter, S. S. Saxena, R. K. W. Haselwimmer, N. D. Mathur, S. R. Julian et G. G. Lonzarich, Physica B, *239* (1997) 62.
- [**Gruner 1972**] : Gruner and Zawadowski, Solid State Commun., *11* (1972) 663.
- [**Guang-Can 1984**] : Che Guang-Can, Yu Yu-De et Liang Jing-Kui, Wuli Xuebao, Acta Physica Sinica, *33*(6) (1984) 770.
- [**Heuser 1998**] : K. Heuser, E.-W. Scheidt, T. Schreiner and G. R. Stewart, Phys. Rev. B, *57* (1998) 198.
- [**Julian 1998**] : S. R. Julian, F. V. Carter, F. M. Grosche, R. K. W. Haselwimmer, S. J. Lister, N. D. Mathuer, G. J. McMullan, C. Pfliegerer, S. S. Saxena, I. R. Walker, N. J. W. Wilson, and G. G. Lonzarich, J. Magn. Magn. Mater., *177-181* (1998) 265.
- [**Hohnke 1966**] : D. Hohnke et E. Parthé, Acta Crystallographica, *20* (1966) 572.
- [**Kalycak 1974**] : Ja. M. Kalycak and O. I. Bodak, Metallofizika, Kiev (Academya Nauk Ukrainskoi SSR, Institut Metallofiziki), *52* (1974) 119.
- [**Kanematsu 1963**] : K. Kanematsu, K. Yasukochi et T. Ohoyama, J. Phys. Soc. Jpn., *18*(10) (1963) 1429.
- [**Knebel 1999**] : G. Knebel, M. Brando, J. Hemberger, M. Nicklas, W. Trinkl and A. Loidl, Phys. Rev. B, *59* (1999) 12390.
- [**Knopp 1988**] : G. Knopp, A. Loidl, R. Caspary, U. Gottwick, C. D. Bredl, H. Spille, F. Steglich et A. P. Murani, J. Magn. Magn. Mater., *74* (1988) 341.
- [**Kondo 1964**] : J. Kondo, Progress of Theoretical Physics, *32* (1964) 37.
- [**Krill 1981**] : G. Krill et J. P. Kappler, Journal of Physics C (Solid State Physics), *14* (1981) L515.
- [**Kuang 1992**] : J. P. Kuang, H. J. Cui, J. Y. Li, F. M. Yang, H. Nakotte, E. Brück et F. R. de Boer, J. Magn. Magn. Mater., *104* (1992) 1475.
- [**Lambert 1990**] : B. Lambert-Andron, E. Houssay, R. Madar, F. Hippert, J. Pierre et S. Auffret, J. Less-Common Met., *167* (1990) 53.
- [**Lecocq 1963**] : P. Lecocq, Annales de Chimie, Paris, *8* (1963) 85.
- [**Lemaire 1969**] : R. Lemaire et D. Paccard, Bulletin de la Société Française de Minéralogie et de Cristallographie, *92* (1969) 9.



- [**Maple 1986**] : M. B. Maple, J. W. Chen, Y. Dalichaouch, T. Kohara, C. Rossel, M. S. Torikachvili, M. W. McElfresh et J. D. Thompson, Phys. Rev. Lett., *56 (1986) 185*.
- [**Maple 1994**] : M. B. Maple, J. Low Temp. Phys., *95 (1994) 225*.
- [**Maple 1995**] : M. B. Maple, J. Low Temp. Phys., *99 (1995) 223*.
- [**Mathur 1998**] : N. D. Mathur, F. M. Grosche, S. R. Julian, I. R. Walker, D. M. Freye, R. K. W. Haselwimmer and G. G. Lonzarich, Nature, *394 (1998) 394*.
- [**Mayer 1968**] : I. Mayer et Y. Eshdat, Inorg. Chem., Washington D. C., *7(9) (1968) 1904*.
- [**Mayer 1971**] : I. Mayer et I. Felner, J. Less-Common Met., *24 (1971) 243*.
- [**Nemoshkalenko 1988**] : V. V. Nemoshkalenko, L. I. Nikolaev, A. V. Yushchenko, P. V. Gel', A. I. Senkevich, M. D. Koterlin et II. Kravchenko, Metallofizika, *10 (1988) 3*.
- [**Ott 1983**] : H. R. Ott, H. Rudigier, Z. Fisk et J. L. Smith, Phys. Rev. Lett., *50 (1983) 1595*.
- [**Ott 1987**] : H. R. Ott, Z. Fisk, Handbook of the Physics and Chemistry of the Actinides, édité par A. J. Freeman and G. H. Lander (Elsevier, Amsterdam), *p- 85 (1987)*.
- [**Padalia 1981**] : B. D. Padalia, V. Prabhawalkar, P. D. Prabhawalkar, E. V. Sampathkumaran, L. C. Gupta et R. Vijayaraghavan, Journal of Physics C (Solid State Physics), *14 (1981) L93*.
- [**Palstra 1985**] : T. T. M. Palstra, A. A. Menovsky, J. van den Berg, A. J. Dirkmaat, P. H. Kes, G. J. Nieuwenhuys et J. A. Mydosh, Phys. Rev. Lett., *55 (1985) 2727*.
- [**Pearson 1957**] : W. B. Pearson et L. T. Thompson, Canadian Journal of Physics, *35(4) (1957) 349*.
- [**Pecharsky 1991**] : V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner Jr. et L. L. Miller, Phys. Rev. B, *43 (1991) 10906*.
- [**Pfisterer 1950**] : H. Pfisterer et K. Schubert, Zeitschrift fuer Metallkunde, *41 (1950) 358*.
- [**Roof 1961**] : R. B. Roof Jr., A. C. Larson et D. T. Cromer, Acta Crystallographica, *14 (1961) 1084*.
- [**Rudermann 1954**] : M. H. Rudermann, C. Kittel, Phys. Rev., *96 (1954) 99*.
- [**Sakurai 1973**] : J. Sakurai, Y. Kubo, T. Kondo, J. Pierre, E. F. Bertaut, J. Phys. Chem. Solids, *34 (1973) 1305*.
- [**Salamakha 1996**] : P. Salamakha, M. Konyk, O. Sologub et O. Bodak, J. Alloys Compd., *236 (1996) 206*.
- [**Sato 1998**] : H. Sato, Y. Aoki, J. Urakawa, T. D. Matsuda, H. Sugawara, T. Fukuhara, K. Maezawa, J. Magn. Magn. Mater., *177-181 (1998) 409*.
- [**Schlabitx 1986**] : W. Schlabitx, J. Baumann, B. Pollit, U. Rauchschwalbe, H. M. Mayer, U. Ahlheim et C. Bredl, Z. Phys. B, *62 (1986) 171*.

[**Schobinger-Papamantellos 1993**] : P. Schobinger-Papamantellos, A. Krimmel, A. Grauel et K. H. J. Buschow, J. Magn. Magn. Mater., *125 (1993) 151*.

[**Sereni 1994**] : J. G. Sereni, O. Trovarelli, J. P. Kappler, C. Paschke, T. Trappmann et Hv. Lohnneysen, Physica B, *199-200 (1994) 567*.

[**Smith 1967**] : G. S. Smith, A. G. Tharp et Q. Johnson, Acta Crystallographica, *22 (1967) 940*.

[**Yosida 1957**] : K. Yosida, Phys. Rev., *106 (1957) 893*.

[**Steglich 1979**] : F. Steglich, J. Aarts, C. D. Bredl, W. Lieke, D. Meschede, W. Franz et H. Schäfer, Phys. Rev. Lett., *43 (1979) 1892*.

[**Steglich 1997**] : F. Steglich, P. Gegenwart, R. Helfrich, C. Langhammer, P. Hellmann, L. Donnevert, C. Geibel, M. Lang, G. Sparn, W. Assmus, G. R. Stewart et A. Ochiai, Z. Phys. B, *103 (1997) 235*.

[**Stewart 1984**] : G. R. Stewart, Z. Fisk, J. O. Willis et J. L. Smith, Phys. Rev. Lett., *52 (1984) 679*.

[**Stewart 2001**] : G. R. Stewart, Rev. Mod. Phys., *73 (2001) 797*.

[**Suzuki 1984**] : T. Suzuki, Y. Oya et S. Ochiai, Metallurgical Transactions, Section A : Physical Metallurgy and Materials Science, *15A (1984) 173*.

[**Thomas 1996**] : F. Thomas, C. Ayache, I. A. Fomine, J. Thomasson, C. Geibel, J. Phys. : Condens. Matter, *8 (1996) 9909*.

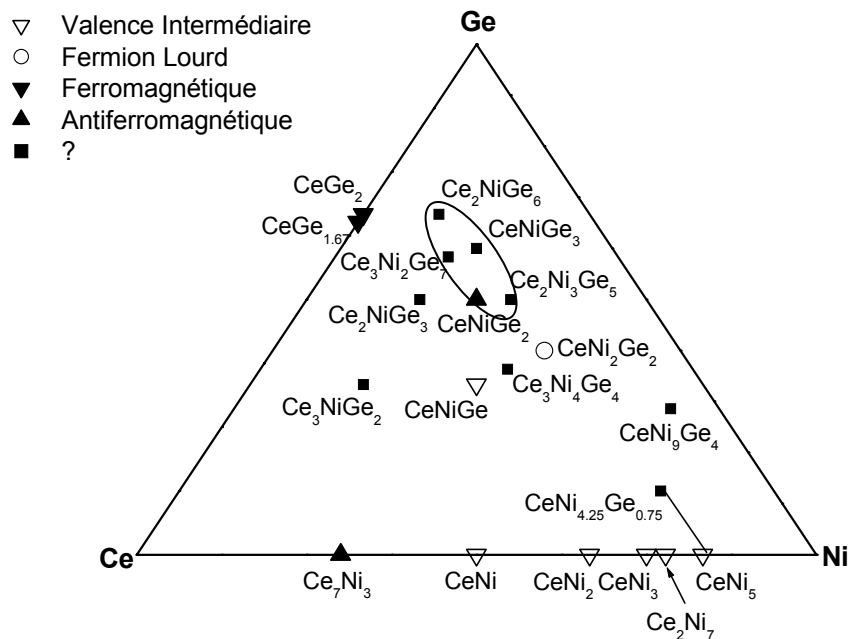
[**Trémolet de Lacheisserie 1999**] : E. du Trémolet de Lacheisserie, Magnétisme, Tome I : Fondements, Collection : Matière Condensée – Grenoble Sciences, *EDP Sciences 2000 (2<sup>ème</sup> édition)*.

[**Virkar 1969**] : A. V. Virkar et A. Raman, J. Less-Common Met., *18 (1969) 59*.

[**Yashima 1982**] : H. Yashima, T. Satoh, H. Mori, D. Watanabe et T. Ohtsuka, Solid State Comm., *41 (1982) 1*.

## CHAPITRE II

Relations structures - propriétés magnétiques  
 dans les germaniures antiferromagnétiques :  
 $\text{Ce}_3\text{Ni}_2\text{Ge}_7$  ( $\text{Ce}_3\text{Ni}_2\text{Sn}_7$ ),  $\text{Ce}_2\text{NiGe}_6$  ( $\text{Ce}_2\text{CuGe}_6$ ),  
 $\text{CeNiGe}_3$  et  $\text{CeNiGe}_2$ .





*Nous présentons ici les résultats obtenus sur les composés riches en germanium, soit  $Ce_3Ni_2Ge_7$ ,  $CeNiGe_3$ ,  $Ce_2NiGe_6$  et  $CeNiGe_2$ . Ces phases sont décrites dans un même chapitre car leurs propriétés magnétiques (composés antiferromagnétiques) et structurales présentent de nombreuses similitudes. L'ordre de cette description résulte de la complexité des structures magnétiques obtenues (les plus simples sont présentées en premier) mais aussi de l'état de pureté des échantillons (ceux de moins bonne "qualité" sont traités en second). Les propriétés de ces germaniures ternaires sont comparées à celles d'intermétalliques isotypes,  $Ce_3Ni_2Sn_7$  et  $Ce_2CuGe_6$ , le remplacement de Ge par Sn permettant d'étudier l'influence de l'élément p tandis que la substitution de Ni par Cu correspond à une augmentation du nombre d'électrons de conduction.*

*Dans la première partie de ce chapitre, nous présentons la synthèse et l'état de pureté de ces échantillons déterminé à l'aide de l'analyse chimique par microsonde électronique. Puis nous décrirons et commenterons les propriétés physiques de ces composés et en particulier leur structure magnétique.*

## **II.A Synthèse et analyse chimique**

La synthèse de ces germaniures s'effectue en deux étapes successives : la première est une fusion au four à arc ou à induction des éléments constitutifs, la seconde est un recuit sous vide à 800°C. Cette seconde étape s'est avérée systématiquement nécessaire pour stabiliser les phases que nous recherchions. La durée de ce recuit est en général d'un mois. La composition chimique et l'homogénéité des échantillons sont déterminées à l'aide de l'analyse par microsonde électronique, les composés équiatomiques  $CeNiGe$ ,  $CeCuGe$  et  $CeNiSn$  étant utilisés comme phases étalons.

### II.A.1 $Ce_3Ni_2Ge_7$ et $Ce_3Ni_2Sn_7$

$Ce_3Ni_2Ge_7$  a été obtenu par fusion au four à induction suivie d'un recuit sous vide à 800°C pendant 32 jours.

La synthèse de  $Ce_3Ni_2Sn_7$  dans le four à induction s'est révélée plus difficile à cause du faible point de fusion de l'étain par rapport à ceux des autres éléments constitutifs. Il a été préparé en deux étapes dans le four à arc via un composé intermédiaire, le binaire  $CeSn_3$ . L'échantillon ainsi obtenu a également été recuit à 800°C pendant 36 jours.

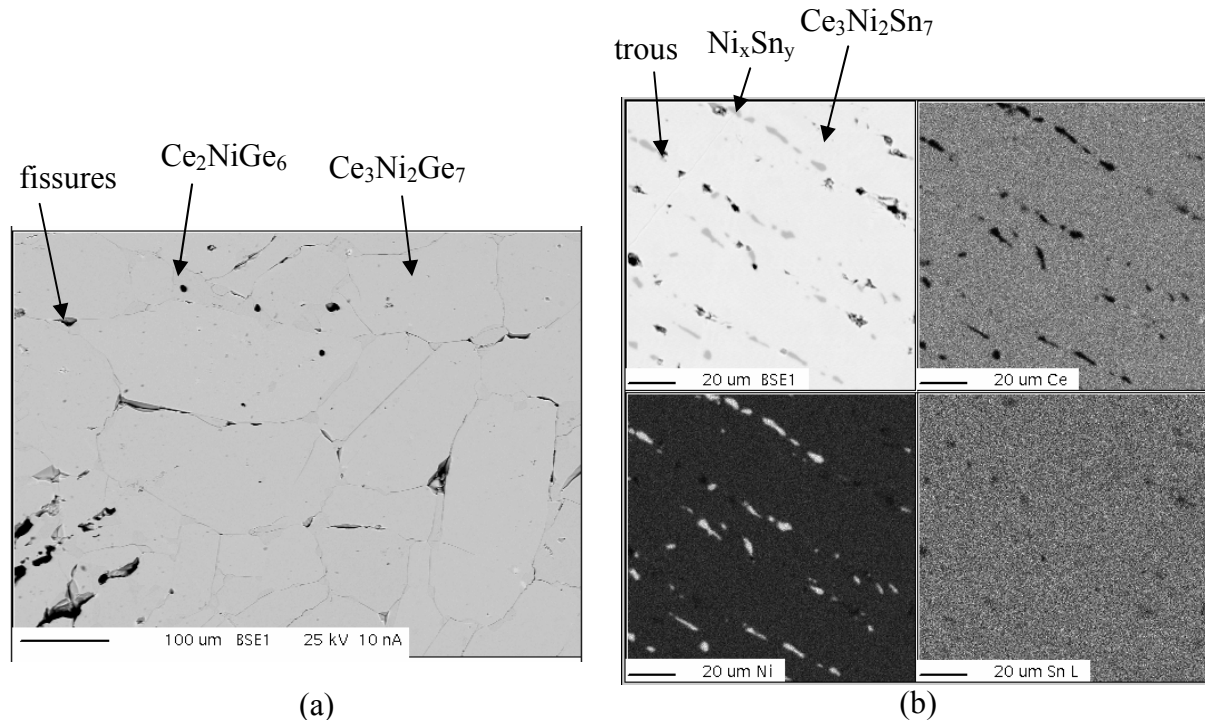


Figure II-1 (a) Cliché de microsonde en électrons secondaires de  $Ce_3Ni_2Ge_7$  obtenu après un recuit à  $800^\circ C$  et (b) Clichés de microsonde en électrons secondaires et cartographies X relatives à Ce, Ni et Sn de  $Ce_3Ni_2Sn_7$  obtenu après un recuit à  $800^\circ C$ .

Les analyses quantitatives (figure II-1) montrent que ces échantillons sont polyphasés après le recuit (biphases plus exactement). Les clichés en électrons secondaires permettent d'avoir un aspect général de la surface du matériau, les différences de contrastes correspondant aux différentes phases en présence ou à des trous. Les différents contrastes sur les cartographies X relatives à Ce, Ni et Sn dépendent de la quantité présente de chacun de ces éléments dans l'échantillon (un élément présent en grande quantité est signalé par des tâches blanches, en noir, quand il est absent et entre les deux, il y a toute une échelle de gris). Nous avons choisi de montrer des zones où les impuretés sont localisées mais en réalité elles sont présentes à l'état de traces dans ces deux échantillons.  $Ce_3Ni_2Ge_7$  présente de nombreuses fissures près desquelles se situent les impuretés tandis que l'échantillon  $Ce_3Ni_2Sn_7$  possède de nombreux trous entre lesquels viennent s'intercaler la phase impureté.

L'analyse qualitative a permis d'identifier les phases parasites (tableau II-1) :  $Ce_2NiGe_6$  dans l'échantillon  $Ce_3Ni_2Ge_7$  et une phase binaire à base de Ni et de Sn dans l'échantillon  $Ce_3Ni_2Sn_7$ .

<i>Echantillon</i>	<i>Composition de l'échantillon (% at.)</i>			<i>Formulation chimique</i>	<i>Phase parasite</i>
	<b>Ce</b>	<b>Ni</b>	<b>Ge/Sn</b>		
<b><math>Ce_3Ni_2Ge_7</math> recuit 32j/800°C</b>	24.7(1)	16.9(9)	58.4(9)	$Ce_3Ni_2Ge_7$	$Ce_2NiGe_6$
	22.5(2)	10.5(3)	67.0(4)		
<b><math>Ce_3Ni_2Sn_7</math> recuit 36j/800°C</b>	24.1(2)	15.4(4)	60.5(2)	$Ce_3Ni_2Sn_7$	$Ni_xSn_y$
	0.4(3)	55.4(5)	44.2(2)		

Tableau II-1 Analyse chimique des échantillons  $Ce_3Ni_2Ge_7$  et  $Ce_3Ni_2Sn_7$  obtenus après un recuit.

Ces deux échantillons n'ont donc pas pu être préparés purs.

### II.A.2 $CeNiGe_3$

Le germaniure  $CeNiGe_3$  a été obtenu par fusion au four à induction suivie d'un recuit à 800°C pendant 31 jours.

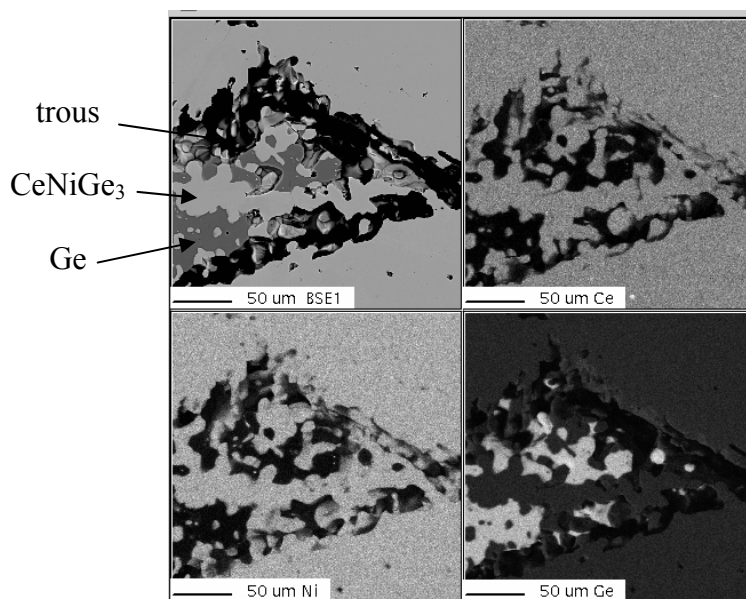


Figure II-2 Clichés de microsonde en électrons secondaires et cartographies X relatives à Ce, Ni et Ge de  $CeNiGe_3$  obtenu après un recuit à 800°C (à noter la présence de nombreux trous).

L'échantillon obtenu présente de nombreux trous (figure II-2) et est polyphasé : la phase majoritaire étant  $CeNiGe_3$  coexistant avec du germanium pur localisé au bord des trous (tableau II-2). Le germanium pur ne s'avère pas gênant pour notre étude car il ne présente pas d'ordre magnétique.

<i>Echantillon</i>	<i>Composition de l'échantillon (% at.)</i>			<i>Formulation chimique</i>	<i>Phase parasite</i>
	Ce	Ni	Ge		
<b>Recuit 31j/800°C</b>	20.5(2)	20.2(2)	59.3(1)	$CeNiGe_3$	Ge
	0.3(4)	0.3(5)	99.4(5)		

Tableau II-2 Analyse chimique de l'échantillon  $CeNiGe_3$  obtenu après un recuit.

### II.A.3 $Ce_2NiGe_6$ et $Ce_2CuGe_6$

L'analyse à la microsonde révèle que les échantillons  $Ce_2NiGe_6$  et  $Ce_2CuGe_6$ , synthétisés au four à arc suivi de recuits sous vide à 800°C pendant 35 jours et 31 jours respectivement, sont un mélange de nombreuses phases (tableau II-3). En particulier, l'échantillon  $Ce_2NiGe_6$  contient beaucoup de  $Ce_3Ni_2Ge_7$  (figure II-3). Malgré les essais successifs d'amélioration de la synthèse (recuit prolongé, ajout d'un excès de germanium...), nous n'avons pas amélioré l'état de pureté de ces deux échantillons.

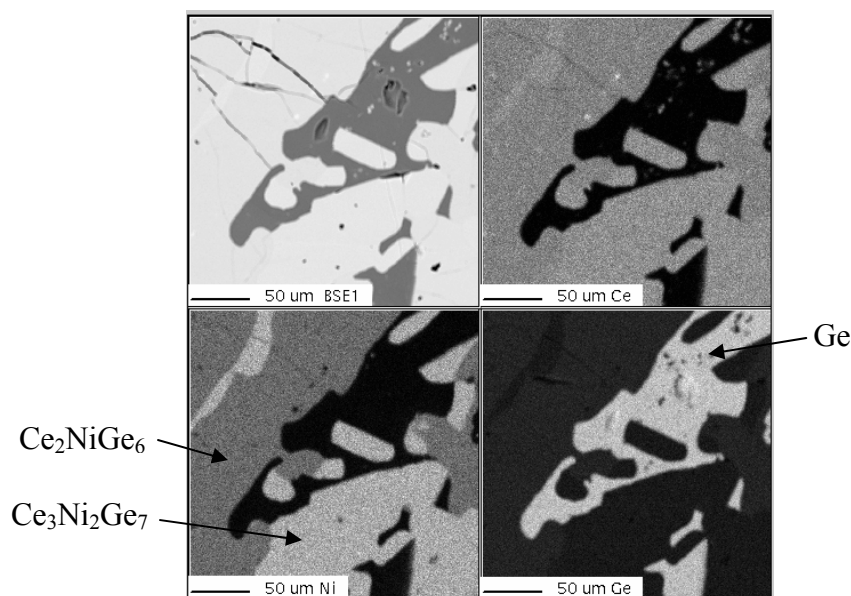


Figure II-3 Clichés de microsonde en électrons secondaires et cartographies X relatives à Ce, Ni et Ge de  $Ce_2NiGe_6$  obtenu après un recuit à 800°C.

<i>Echantillon</i>	<i>Composition de l'échantillon (% at.)</i>			<i>Formulation chimique</i>	<i>Phase parasite</i>
	Ce	Ni/Cu	Ge		
<b><math>Ce_2NiGe_6</math> recuit 35j/800°C</b>	23.2(3)	15.4(4)	60.5(2)	$Ce_2NiGe_6$	Ge $Ce_3Ni_2Ge_7$
	0.2(3)	0.3(7)	99.5(6)		
	26.1(4)	16.1(2)	57.8(5)		
<b><math>Ce_2CuGe_6</math> recuit 31j/800°C</b>	21.8(3)	10.7(2)	67.5(2)	$Ce_2CuGe_6$	$CeCu_2Ge_2$ ~ $CeGe_2$
	20.6(5)	37.9(8)	41.5(4)		
	30.1(4)	7.2(6)	62.7(7)		

Tableau II-3 Analyse chimique des échantillons  $Ce_2NiGe_6$  et  $Ce_2CuGe_6$  obtenus après un recuit.



#### II.A.4 $CeNiGe_2$

L'échantillon  $CeNiGe_2$  a été préparé au four à induction puis recuit 36 jours à  $800^\circ C$ . Son analyse à la microsonde révèle la présence de  $Ce_2Ni_3Ge_5$  comme impureté (tableau II-4 et figure II-4).

<i>Echantillon</i>	<i>Composition de l'échantillon (% at.)</i>			<i>Formulation chimique</i>	<i>Phase parasite</i>
	<b>Ce</b>	<b>Ni</b>	<b>Ge</b>		
<b>Recuit</b>	26.1(5)	24.2(2)	49.7(4)	$CeNiGe_2$	
<b>36j/800°C</b>	20.9(2)	29.0(2)	50.1(1)		$Ce_2Ni_3Ge_5$

Tableau II-4 Analyse chimique de l'échantillon  $CeNiGe_2$  obtenu après un recuit.

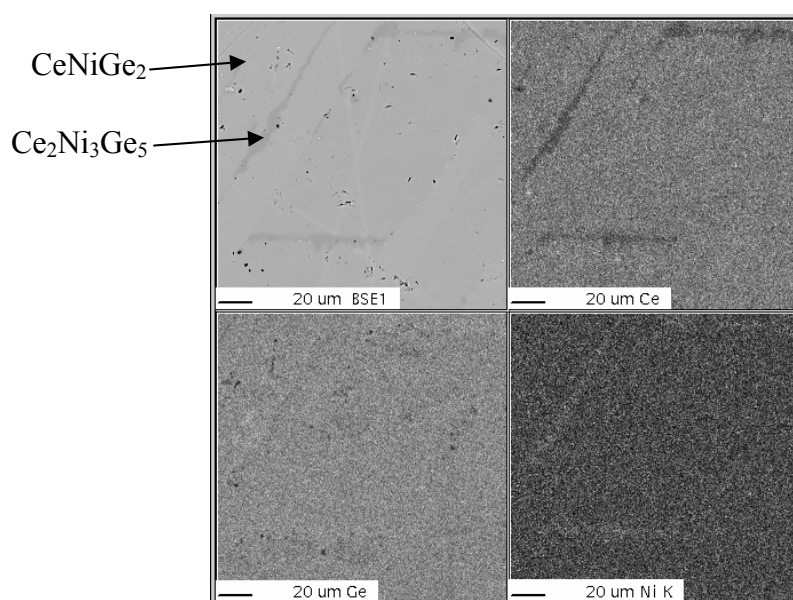


Figure II-4 Clichés de microsonde en électrons secondaires et cartographies X relatives à Ce, Ni et Ge de l'échantillon  $CeNiGe_2$ .

*Ainsi, ces échantillons se sont révélés difficile à synthétiser purs, de nombreux composés ternaires, dont les stoechiométries sont très proches, coexistent dans le même échantillon. Les essais de recuits prolongés à des températures comprises entre  $600^\circ C$  et  $1000^\circ C$  n'ont pas amélioré l'homogénéité des échantillons.*

## II.B Propriétés cristallographiques

Les propriétés structurales de ces germaniures ont été déterminées par diffraction neutronique sur poudre sur le spectromètre 3T2 du LLB (CEA-Saclay). Les conditions d'acquisition de ces données sont regroupées dans le tableau II-5. Celles-ci ont ensuite été analysées par la méthode du profil de Rietveld à l'aide du programme Fullprof de Juan Rodriguez-Carvajal [*Rodriguez-Carvajal 1990*].

<i>Conditions d'acquisition des données de neutrons</i>	
Température	298 K
Radiation	$\lambda=1.225 \text{ \AA}$
Domaine angulaire	$5^\circ < 2\theta < 125.7^\circ$
Pas de comptage	$0.05^\circ$
Temps d'acquisition total	24 h

Tableau II-5 Conditions d'acquisition des diagrammes de diffraction de neutrons sur le spectromètre 3T2 du LLB.

Les propriétés structurales de ces composés ont également été déterminées par diffraction des rayons X ( $\lambda_{\text{Cu}}=1.5406 \text{ \AA}$ ,  $5^\circ < 2\theta < 120^\circ$ , pas= $0.02^\circ$  et temps d'acquisition total = 48 h). Dans notre cas, ces deux techniques apportent des informations comparables. En effet, l'intensité obtenue par diffraction des rayons X dépend du nombre d'électrons de chacun des éléments étudiés (Ce : Z=58, Co : Z=27, Ni : Z=28, Cu : Z=29, Ge : Z=32 et Sn : Z=50) tandis que l'intensité obtenue par diffraction des neutrons dépend de la longueur de Fermi caractéristique de chaque élément (Ce : longueur de Fermi  $b=4.84(2) \text{ fm}$ , Co :  $b=2.49(2) \text{ fm}$ , Ni :  $b=10.3(1) \text{ fm}$ , Cu :  $b=7.718(4) \text{ fm}$ , Ge :  $b=8.185(20) \text{ fm}$  et Sn :  $b=6.225(2) \text{ fm}$  [*Sears 1992*]). Ces grandeurs ont des valeurs suffisamment différentes pour que ces éléments puissent être observés indifféremment par ces deux techniques. Cependant, aux grands angles, parce que l'amplitude de diffusion nucléaire ne diminue pas avec l'angle, l'information "Neutrons" est, en valeur relative, plus importante que l'information "RX" correspondante. C'est pourquoi nous avons choisi de présenter seulement les résultats issus de la diffraction neutronique.

### II.B.1 Ce<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>Ge<sub>7</sub> et Ce<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>Sn<sub>7</sub>

Ces deux composés cristallisent dans une structure orthorhombique de type La<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>Sn<sub>7</sub>. Les données cristallographiques relatives au stannure ont déjà été déterminées à partir de l'affinement Rietveld d'un diagramme de diffraction X obtenu sur une poudre [Chevalier 1999].

Une étude par diffraction neutronique a été entreprise à température ambiante pour déterminer les données cristallographiques relatives à Ce<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>Ge<sub>7</sub> et vérifier celles de Ce<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>Sn<sub>7</sub>.

Tous les pics de Bragg du diagramme de diffraction neutronique de Ce<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>Ge<sub>7</sub> s'indexent en considérant la présence de deux phases : Ce<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>Ge<sub>7</sub> et Ce<sub>2</sub>NiGe<sub>6</sub>, ce qui est en accord avec l'analyse chimique décrite précédemment. Le tableau II-6 présente les données cristallographiques concernant Ce<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>Ge<sub>7</sub> et Ce<sub>2</sub>NiGe<sub>6</sub>, point de départ de notre affinement Rietveld [Chevalier 1999, Salamakha 1997].

<b>Données cristallographiques</b>	<b>Ce<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>Ge<sub>7</sub></b>	<b>Ce<sub>2</sub>NiGe<sub>6</sub></b>
Structure-type	La <sub>3</sub> Co <sub>2</sub> Sn <sub>7</sub>	Ce <sub>2</sub> CuGe <sub>6</sub>
Symétrie	Orthorhombique	Orthorhombique
Groupe d'espace	Cmmm (n° 65)	Amm2 (n°38)
Règle de sélection	hkl : h+k=2n	hkl : k+l=2n
Z	2	2
Masse volumique théorique	1046.12 g.mol <sup>-1</sup>	774.58 g.mol <sup>-1</sup>
Paramètres	a=4.243(1) Å; b=25.758(5) Å et c= 4.289(1) Å	a=4.0695(6) Å; b=4.1668(5) Å et c=21.705(3) Å

Tableau II-6 Données cristallographiques des composés Ce<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>Ge<sub>7</sub> et Ce<sub>2</sub>NiGe<sub>6</sub>.

Le tableau II-7 présente les conditions et les facteurs de confiance de l'affinement du diagramme de diffraction de neutrons de Ce<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>Ge<sub>7</sub> correspondant à la figure II-5. Les paramètres de profil de raies U, V et W sont fixés pour un spectromètre de diffraction de neutrons donné. Pour le spectromètre 3T2, ils ont les valeurs suivantes : U=0.3225, V=-0.4975 et W=0.2475. Une fonction de type pseudo-Voigt Thompson-Cox-Hastings modifiée fait intervenir un terme Y qui est directement lié à la taille des grains de poudre et le paramètre U, qui est affiné dans ce cas, nous fournit une information sur les contraintes (cf. encart page suivante). Ces informations n'entrent pas dans le cadre de notre étude mais nous

avons souvent utilisé ce type de fonction car elle paramètre particulièrement bien les raies expérimentales que nous avons rencontrées.

### ***Paramètres de forme de raies***

La fonction pseudo-Voigt est une combinaison linéaire d'une Lorentzienne (L') et d'une Gaussienne (G') de même largeur à mi-hauteur et est la fonction généralement utilisée pour paramétrer les pics de Bragg (profil n°5 du programme Fullprof). La fonction pseudo-Voigt Thompson-Cox-Hastings modifiée fait intervenir un paramètre  $\eta$  qui n'est pas directement affiné mais calculé à partir des largeurs à mi hauteur  $H_L$  et  $H_G$  (profil n°7 du programme Fullprof). Les profils pV et pVTCH sont équivalents à :

$$\Omega_{pV}(x) = \Omega_{pVTCH}(x) = pV(x) = \eta L'(x) + (1 - \eta)G'(x) \quad \text{où : } 0 \leq \eta \leq 1$$

La différence entre les fonctions pseudo-Voigt calculées avec les profils numérotés 5 et 7 concerne seulement la paramétrisation de  $\eta$  et H qui se rapportent à des paramètres ayant une signification physique dans le cas du profil 7. La dépendance de la forme de raie apparaît dans d'autres variables tels que : U, V, W, x, y ...

Les largeurs à mi-hauteur des représentations gaussienne ( $H_G$ ) et Lorentzienne ( $H_L$ ) sont calculées par :

Fonction n°5 :  $\eta = \eta_0 + 2\theta \cdot x$ , H, paramètres affinaibles : ( $\eta_0$ , x, U, V, W, ..)

$$H^2 = \left( U + D_{ST}^2 \right) \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + \frac{I_G}{\cos^2 \theta}$$

Fonction n°7 :  $\eta = \eta(H_G, H_L)$  ;  $H = H(H_G, H_L)$

$$H_G^2 = \left( U + D_{ST}^2 \right) \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + \frac{I_G}{\cos^2 \theta} \quad \text{et} \quad H_L = x \tan \theta + \frac{y + F(S_Z)}{\cos \theta}$$

Les paramètres U, V, W et  $I_G$  sont exprimés en (degrés  $2\theta$ )<sup>2</sup>. U, V et W sont des paramètres dépendant de la géométrie des constituants du diffractomètre et de l'échantillon. Dans le cas de la fonction pVTCH la paramétrisation de  $\eta$  et H se rapportent à des paramètres ayant une signification physique : U (microcontraintes) et Y (effet de taille, modèle isotrope).

<b>Conditions d'affinement</b>	
Nombre de phases	2
Nom des phases	$Ce_3Ni_2Ge_7$ (1) et $Ce_2NiGe_6$ (2)
Nombre de réflexions	541(1) et 427(2)
Nombre de paramètres affinés	23
Bruit de fond	Polynôme d'ordre 3
Fonction de profil	Pseudo-Voigt Thompson-Cox-Hastings modifiée $Y = 0.045(1)$
Paramètres de profil	$U = 0.344(2)$ ; $V = -0.4975$ ; $W = 0.2475$ et $\eta = 0$
<b>Facteurs de confiance</b>	
$R_{B1}(Ce_3Ni_2Ge_7)=6.4\%$ ; $R_{B2}(Ce_2NiGe_6)=13.5\%$ ; $R_p=10.1\%$ ; $R_{wp}=10.8\%$ ; $R_{exp}=4.0\%$ et $\chi^2=7.1$	
<b>Pourcentage massique</b>	
$Ce_3Ni_2Ge_7 : 97.3(7)\%$ et $Ce_2NiGe_6 : 2.7(3)\%$	

Tableau II-7 Conditions d'affinement, facteurs de confiance et pourcentages pondéraux des deux phases en présence issus de l'affinement Rietveld du diagramme de diffraction de neutrons à température ambiante du germaniure  $Ce_3Ni_2Ge_7$ . (1) et (2) désigne les deux phases :  $Ce_3Ni_2Ge_7$  et  $Ce_2NiGe_6$  respectivement.

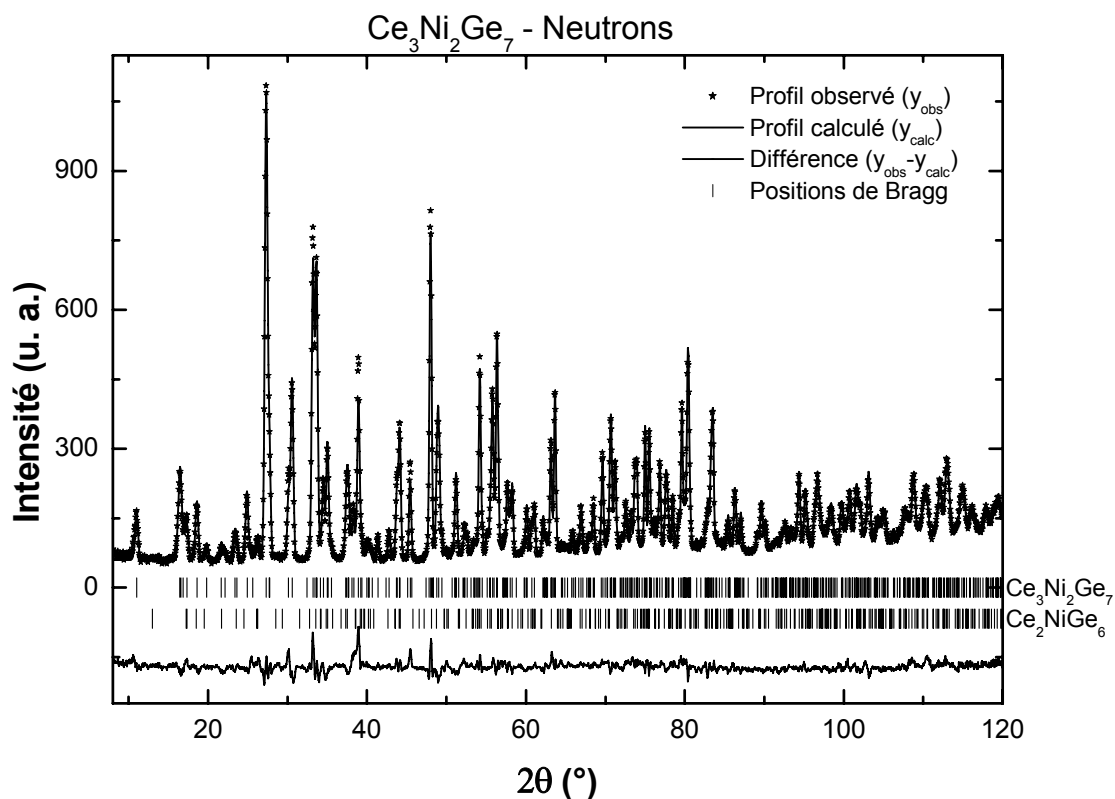


Figure II-5 Affinement Rietveld du diagramme de diffraction de neutrons sur poudre ( $\lambda=1.225 \text{ \AA}$ ) du germaniure  $Ce_3Ni_2Ge_7$  à 300 K : la première série de position de Bragg correspond à la phase  $Ce_3Ni_2Ge_7$  et la seconde à  $Ce_2NiGe_6$ .

Les paramètres cristallins issus de cet affinement sont en bon accord avec ceux rapportés par Salamakha et al. [*Salamakha 1996*] (tableau II-8) et les positions atomiques ont été déterminées pour la première fois (tableau II-9). Cet affinement conduit à 97.3(7) % de  $Ce_3Ni_2Ge_7$  et à 2.7(3) % de  $Ce_2NiGe_6$  en pourcentage massique. Le facteur d'agitation thermique est anormalement élevé sur le site du germanium 1, nous reviendrons sur ce résultat à la fin de cette section après avoir présenté la structure cristallographique de ce germaniure.

<i>Paramètres</i>	<i>Référence [Salamakha 1996]</i>	<i>ce travail</i>
<b>a</b> (Å)	4.243(1)	4.2327(6)
<b>b</b> (Å)	25.758(5)	25.5517(4)
<b>c</b> (Å)	4.289(1)	4.2896(5)

Tableau II-8 Paramètres de maille pour  $Ce_3Ni_2Ge_7$  : comparaison entre les données de la littérature et l'affinement à partir des données de diffraction de neutrons à température ambiante.

<i>Atomes</i>	<i>Sites</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B<sub>iso</sub></i> (Å <sup>2</sup> )
<b>Ce(1)</b>	2d	0	0	1/2	0.55(8)
<b>Ce(2)</b>	4i	0	0.3169(2)	0	0.67(5)
<b>Ni</b>	4j	0	0.12853(6)	1/2	0.67(2)
<b>Ge(1)</b>	2b	1/2	0	0	2.46(7)
<b>Ge(2)</b>	4i	0	0.0882(1)	0	0.64(3)
<b>Ge(3)</b>	4j	0	0.4128(1)	1/2	0.74(3)
<b>Ge(4)</b>	4j	0	0.2217(1)	1/2	0.58(3)

Tableau II-9 Résultats de l'affinement du diagramme de diffraction de neutrons de  $Ce_3Ni_2Ge_7$  : positions atomiques et facteurs d'agitation thermique.

En revanche, le diagramme de diffraction relatif à  $Ce_3Ni_2Sn_7$  montre l'existence de pics de Bragg non attribuables à un composé binaire connu comme NiSn [*Bhargava 1973*],  $Ni_3Sn_2$  [*Fjellvag 1986*] ou  $Ni_3Sn_4$  [*Jeitschko 1982*]. Nous avons alors choisi de travailler avec deux zones exclues pour traiter ces données. Le tableau II-10 présente les conditions et les facteurs de confiance du diagramme de diffraction de neutrons affiné de  $Ce_3Ni_2Sn_7$  correspondant à la figure II-6.

Les paramètres cristallins (tableau II-11) et les positions atomiques (tableau II-12) sont sensiblement identiques à ceux obtenus par Chevalier et al. [*Chevalier 1999*]. Une sensible variation du taux d'occupation du nickel a été observée. En effet, une sous stœchiométrie au niveau du métal de transition est souvent observée dans les stannures ternaires. La nouvelle formulation est alors :  $Ce_3Ni_{1.78}Sn_7$  soit plus généralement  $Ce_3Ni_{2-x}Sn_7$ .

<i>Conditions d'affinement</i>	
Nombre de phases	1
Nom de la phase	$Ce_3Ni_2Sn_7$
Nombre de réflexions	637
Nombre de paramètres affinés	25
Bruit de fond	pointé
Fonction de profil	Pseudo-Voigt
Paramètres de profil	$U = 0.3225$ ; $V = -0.4975$ ; $W = 0.2475$ et $\eta = 0.41(1)$
<i>Facteurs de confiance</i>	
$R_B(Ce_3Ni_2Sn_7) = 9.6\%$ ; $R_p = 17.5\%$ ; $R_{wp} = 19.1\%$ ; $R_{exp} = 5.2\%$ et $\chi^2 = 13.6$	

Tableau II-10 Conditions et facteurs de confiance issus de l'affinement Rietveld du diagramme de diffraction de neutrons à température ambiante du germaniure  $Ce_3Ni_2Sn_7$ .

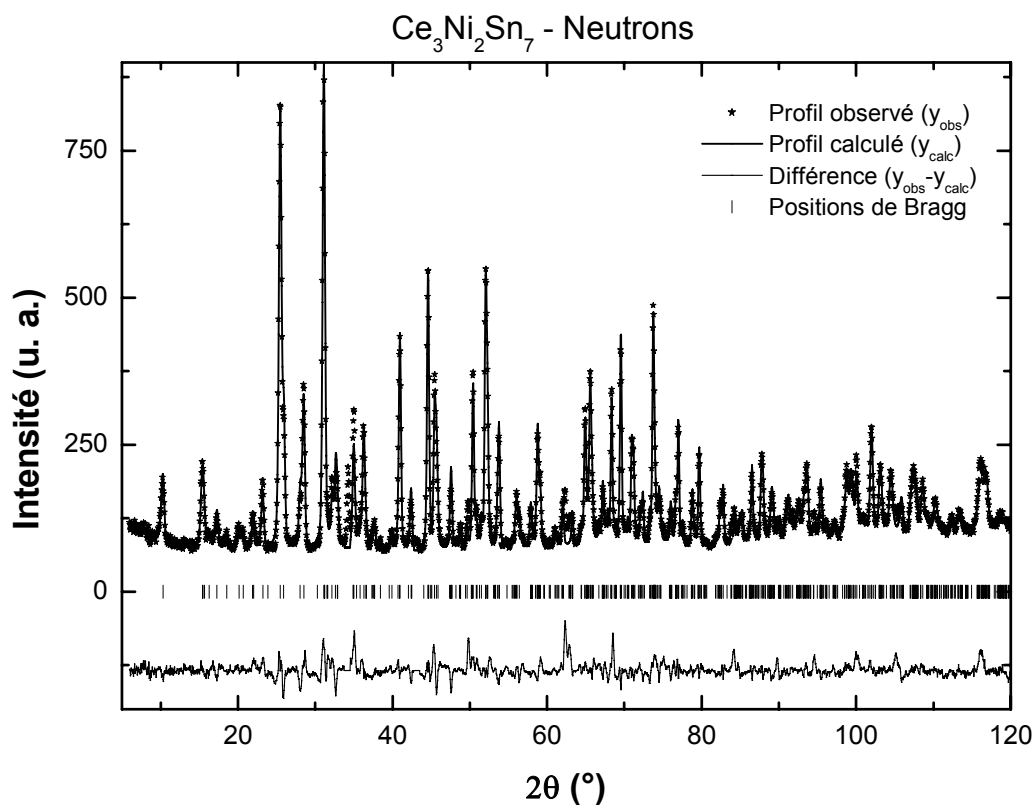


Figure II-6 Diagramme de diffraction de neutrons sur poudre ( $\lambda = 1.225 \text{ \AA}$ ) pour  $Ce_3Ni_2Sn_7$  à 300 K.

<i>Paramètres</i>	<i>Référence [Chevalier 1999]</i>	<i>ce travail</i>
<b>a</b> (Å)	4.5650(2)	4.5617(3)
<b>b</b> (Å)	27.3041(9)	27.301(1)
<b>c</b> (Å)	4.5690(2)	4.5696(3)

Tableau II-11 Paramètres de maille pour  $Ce_3Ni_2Sn_7$  : comparaison entre les données de la littérature (affinement RX) et l'affinement à partir des données de diffraction de neutrons à température ambiante.

Atomes	Sites	x	y	z	$B_{iso} (\text{Å}^2)$	Taux d'occupation
Ce(1)	2d	0	0	1/2	0.1(1)	100%
Ce(2)	4i	0	0.3152(2)	0	1.2(1)	100%
Ni	4j	0	0.12799(9)	1/2	0.8(6)	89(1)%
Sn(1)	2b	1/2	0	0	0.8(1)	100%
Sn(2)	4i	0	0.0894(2)	0	1.4(1)	100%
Sn(3)	4j	0	0.4099(2)	1/2	0.8(1)	100%
Sn(4)	4j	0	0.2185(2)	1/2	1.3(1)	100%

Tableau II-12 Résultats de l'affinement du diagramme de diffraction de neutrons de  $Ce_3Ni_2Sn_7$  : positions atomiques, facteurs d'agitation thermique et taux d'occupation.

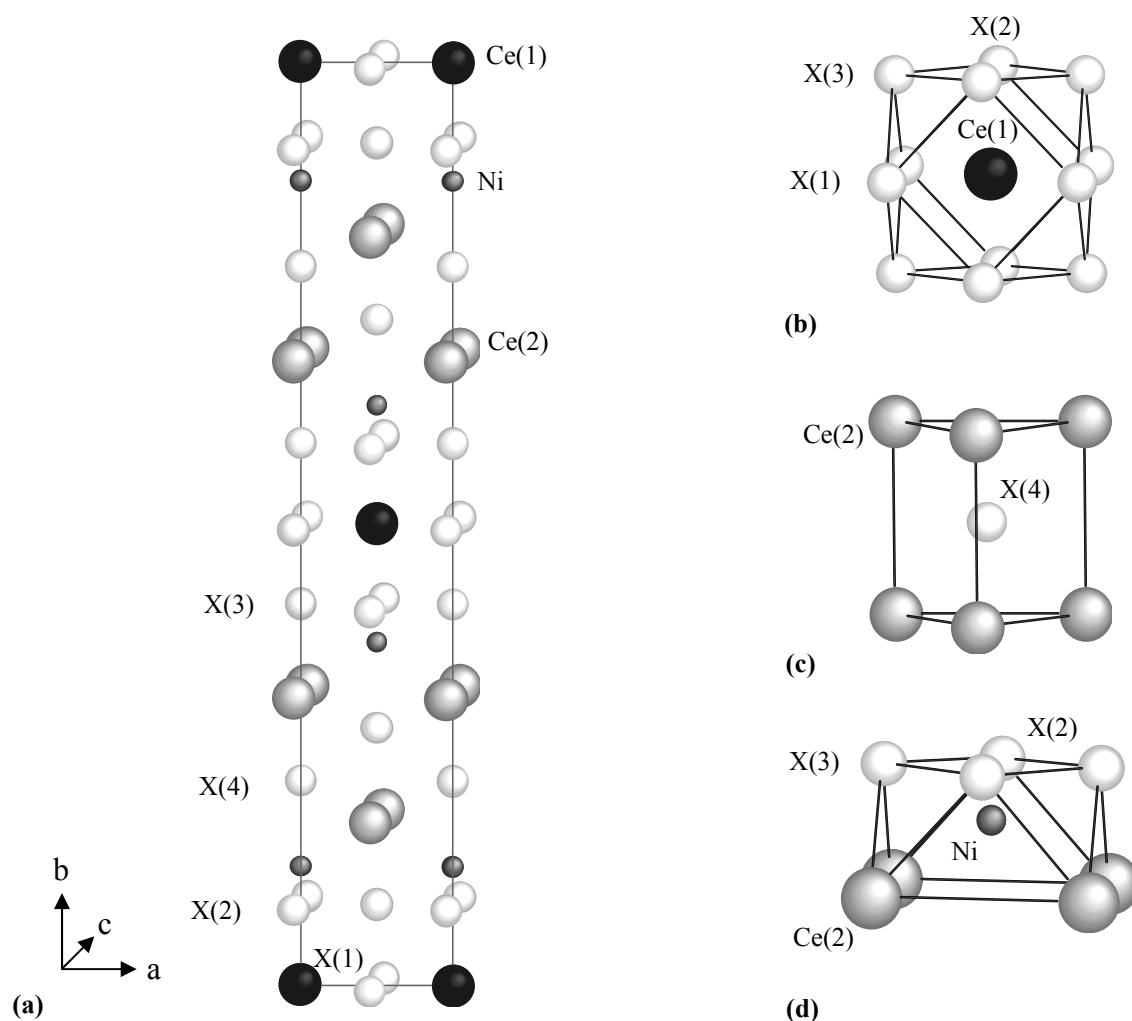


Figure II-7 (a) Structure cristalline des composés  $Ce_3Ni_2X_7$  avec  $X=Ge, Sn$  avec différents polyèdres existants : (b) cubooctaèdres  $[X_{12}]$ ; (c) prismes trigonaux  $[Ce_6]$  et (d) antiprismes  $[Ce_4X_4]$ .

La structure cristalline de ces deux composés isotypes est présentée à la figure II-7. Trois types de polyèdres peuvent être distingués : des cubooctaèdres  $[Ge_{12}]$  ou  $[Sn_{12}]$  centrés sur l'atome Ce(1), des prismes trigonaux  $[Ce_6]$  contenant un atome de germanium ou d'étain et des antiprismes  $[Ce_4Ge_4]$  ou  $[Ce_4Sn_4]$  occupés par un atome de nickel. Le cérium occupe



deux sites cristallographiques non équivalents : Ce(1) au centre des cubooctaèdres et Ce(2) constituant les prismes trigonaux.

Les tableaux II-13 et II-14 regroupent les distances interatomiques calculées autour de chacun des atomes de cérium pour les deux composés Ce<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>Ge<sub>7</sub> et Ce<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>Sn<sub>7</sub>. A noter que pour chacun de ceux-ci, les distances Ce-ligands autour de l'atome Ce(1) sont toujours plus courtes que celles autour de l'atome Ce(2). De plus, ces distances sont plus courtes dans Ce<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>Ge<sub>7</sub> que dans Ce<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>Sn<sub>7</sub>, ce qui laisse supposer que les interactions cérium-ligands (le terme "hybridation" est aussi employée pour désigner ces interactions) seront plus importantes dans le germaniure que dans le stannure. Ainsi, la substitution du germanium par l'étain conduit à une augmentation du volume de la maille ( $V(\text{Ce}_3\text{Ni}_2\text{Ge}_7)=463.9(1) \text{ \AA}^3 \rightarrow V(\text{Ce}_3\text{Ni}_2\text{Sn}_7)=569.09(9) \text{ \AA}^3$ ), correspondant à une pression interne négative sur le réseau cristallographique.

<i>dCe(1)-Z (Å)</i>	<i>dCe(2)-Z (Å)</i>
Ce(1)-2Ce(1) 4.2327(6)	Ce(2)-2Ce(2) 4.2327(6)
Ce(1)-2Ce(1) 4.2896(5)	Ce(2)-2Ce(2) 4.2896(5)
Ce(1)-2Ni 3.284(6)	Ce(2)-2Ce(2) 4.021(3)
Ce(1)-4Ge(1) 3.013(2)	Ce(2)-4Ni 3.320(2)
Ce(1)-4Ge(2) 3.111(2)	Ce(2)-2Ge(2) 3.218(3)
Ce(1)-4Ge(3) 3.073(2)	Ce(2)-2Ge(3) 3.256(3)
	Ce(2)-2Ge(4) 3.243(3)
	Ce(2)-4Ge(4) 3.170(6)

Tableau II-13 Distances interatomiques sélectionnées autour de chacun des cérium (*dCe(1)-Z* et *dCe(2)-Z*, Z désignant les plus proches voisins Ce(1), Ce(2), Ni ou Ge) à T=300 K dans Ce<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>Ge<sub>7</sub> (en Å).

<i>dCe(1)-Z (Å)</i>	<i>dCe(2)-Z (Å)</i>
Ce(1)-2Ce(1) (×2) 4.561(3)	Ce(2)-2Ce(2) 4.561(3)
Ce(1)-2Ce(1) (×2) 4.569(3)	Ce(2)-2Ce(2) 4.569(3)
Ce(1)-2Ni (×2) 3.494(3)	Ce(2)-2Ce(2) 4.218(7)
Ce(1)-4Sn(1) (×4) 3.228(1)	Ce(2)-4Ni 3.584(3)
Ce(1)-4Sn(2) (×4) 3.348(3)	Ce(2)-2Sn(2) 3.461(6)
Ce(1)-4Sn(3) (×4) 3.358(3)	Ce(2)-2Sn(3) 3.451(6)
	Ce(2)-2Sn(4) 3.475(6)
	Ce(2)-4Sn(4) 3.360(2)

Tableau II-14 Distances interatomiques sélectionnées autour de chacun des cérium (*dCe(1)-Z* et *dCe(2)-Z*, Z désignant les plus proches voisins Ce(1), Ce(2), Ni ou Sn) à T=300 K dans Ce<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>Sn<sub>7</sub> (en Å).

**Remarque sur le facteur d'agitation thermique de Ge(1) dans Ce<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>Ge<sub>7</sub>**

Nous avons remarqué que le facteur d'agitation thermique du germanium Ge(1) est anormalement élevé par rapport aux autres (tableau II-9). Pour essayer de comprendre cette propriété, nous avons fait un affinement en utilisant un facteur d'agitation anisotrope pour ce site. Dans ce cas, ce facteur s'écrit sous la forme d'une matrice 3×3 avec les 9 composantes (sans dimension) :  $\beta_{xx}$ ,  $\beta_{xy}$ ,  $\beta_{xz}$ ,  $\beta_{yx}$ ,  $\beta_{yy}$ ,  $\beta_{yz}$ ,  $\beta_{zx}$ ,  $\beta_{zy}$  et  $\beta_{zz}$ . Ge(1) est dans un site 2b d'un système orthorhombique ce qui engendre, par sa symétrie (mmm), des éléments extradiagonaux nuls :  $\beta_{xy} = \beta_{xz} = \beta_{yz} = 0$ . Cet affinement a donné les facteurs d'agitation suivants (avec des facteurs de confiance identiques aux précédents) :  $\beta_{xx} = 126(16) \cdot 10^{-4}$ ,  $\beta_{yy} = 25(1) \cdot 10^{-4}$  et  $\beta_{zz} = 189(18) \cdot 10^{-4}$ . A partir de ces valeurs, nous pouvons recalculer un facteur d'agitation isotrope équivalent :

$$B_{i_{so}} = \frac{4}{3} [\beta_{xx} a^2 + \beta_{yy} b^2 + \beta_{zz} c^2 + 2\beta_{xy} ab \cos \gamma + 2\beta_{xz} ac \cos \beta + 2\beta_{yz} bc \cos \alpha].$$

Nous avons obtenu une valeur en accord avec la précédente :  $B_{iso} = 2.96 \text{ \AA}^2$ .

Le facteur d'agitation anisotrope peut aussi s'exprimer en fonction des composantes  $U_{ii}$  correspondant directement au carré du déplacement :  $U_{ii} = \langle \bar{u}_i^2 \rangle$ .  $U_{ii}$  et  $\beta_{ii}$  sont liés par la

relation :  $U_{ii} = \frac{\beta_{ii}}{2\pi^2 a_i^{*2}}$ , avec  $a_i^*$ , la direction considérée dans le domaine réciproque. Dans le

cas du système orthorhombique Ce<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>Ge<sub>7</sub>, nous avons obtenu :  $U_{xx} = 0.0114 \text{ \AA}^2$ ,  $U_{yy} = 0.0837 \text{ \AA}^2$  et  $U_{zz} = 0.0176 \text{ \AA}^2$  et nous en déduisons les déplacements suivant les directions  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$  :  $u_x = 0.1069 \text{ \AA}$ ,  $u_y = 0.2893 \text{ \AA}$  et  $u_z = 0.1327 \text{ \AA}$ . Il est à noter que  $u_y$  est supérieur d'un facteur 2-3 à  $u_x$  et  $u_z$ . Cette propriété du Ge(1) ( $B_{iso}(\text{Ge1}) \gg B_{iso}(\text{autres Ge de la structure Ce}_3\text{Ni}_2\text{Ge}_7)$ ) est à relier aux propriétés structurales des germaniures. En effet, lors du passage de la structure cristalline de Ce<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>Ge<sub>7</sub> à celle de Ce<sub>2</sub>NiGe<sub>6</sub>, c'est précisément les atomes Ge(1) qui disparaissent (avec également les atomes Ce(1)); nous verrons les analogies structurales entre ces deux structures par la suite. Ces deux composés ont des stoechiométries très proches et l'analyse chimique a prouvé que nous ne pouvions jamais synthétiser l'un sans avoir l'autre sous forme de traces. Une autre explication à ce facteur d'agitation anormalement élevé serait qu'il y ait un déficit en germanium sur ce site mais des affinements réalisés avec cette hypothèse n'ont pas conduit à des résultats probants.

Les données mises à disposition sont des données sur poudre et il n'est pas réellement justifié d'aller aussi loin dans l'analyse (caractère anisotrope de B).

### II.B.2 $CeNiGe_3$

Il y a une ambiguïté au sujet de la structure cristalline de  $CeNiGe_3$  : Salamakha et al. ont annoncé une structure orthorhombique de type  $SmNiGe_3$  [*Salamakha 1996*] tandis que Das et al. ont proposé une structure cubique de type  $Yb_3Rh_4Sn_{13}$  (contenant des lacunes de Ni) [*Das 1997*]. Nous avons entrepris une étude par Microscopie Electronique à Transmission puis par diffraction neutronique pour lever cette ambiguïté.

L'étude par MET a été réalisée au Département de Microscopie Electronique de l'Université Bordeaux I à l'aide d'un microscope JEOL 2000FX. Les clichés de diffraction ont été réalisés sur l'échantillon  $CeNiGe_3$  pulvérulent qui a été mélangé avec de l'acétone avant d'être déposé sur une grille en carbone. Les images haute résolution ont été réalisées sur un bloc polycristallin de  $CeNiGe_3$  qui a été aminci par bombardement ionique. Les simulations d'images ont été faites grâce au programme Cirius.

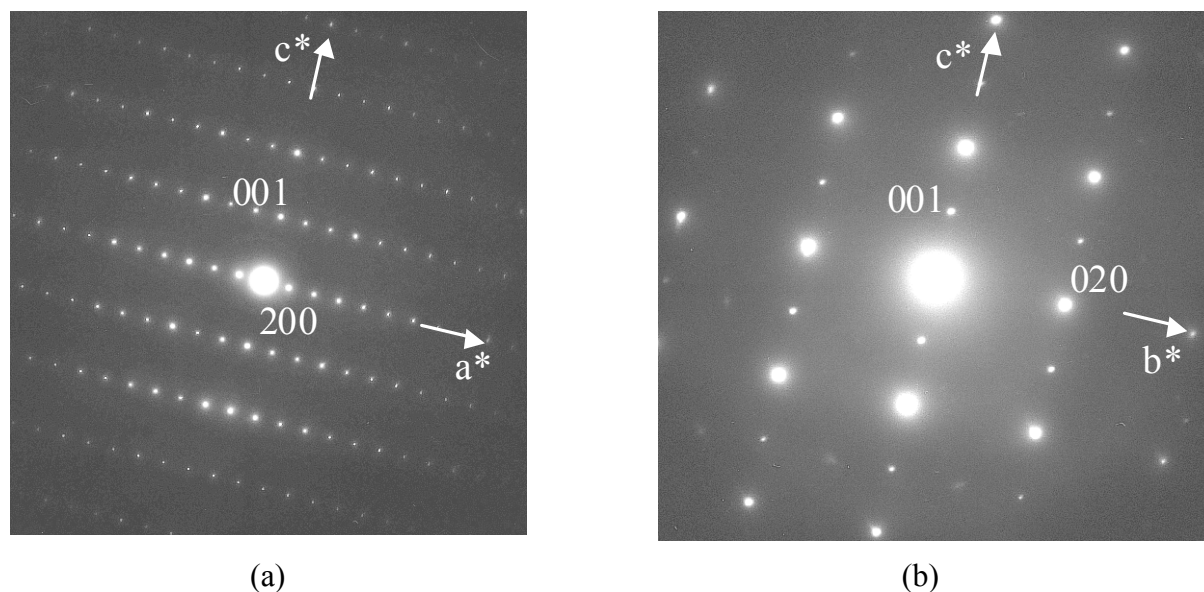


Figure II-8 Clichés de diffraction électronique obtenus suivant les axes de zone  $[010]$  (a) et  $[100]$  (b) d'une microcristallite de  $CeNiGe_3$ .

La figure II-8 présente deux clichés de diffraction électronique représentatifs du composé  $CeNiGe_3$ . Ceux-ci révèlent des réflexions dans deux plans de base qui peuvent être indexés dans une maille orthorhombique de type  $SmNiGe_3$  (groupe d'espace :  $Cmmm$ ). La figure II-9 montre l'image Haute Résolution en microscopie électronique suivant l'axe de zone  $[001]$ . Cette image est représentative de l'ensemble de l'échantillon  $CeNiGe_3$  et est en

accord avec les clichés de diffraction reportés à la figure II-8. Aucune réflexion supplémentaire, ni traces de diffusion n'ont été observées dans le réseau réciproque. Pas de défauts supplémentaires n'ont été détectés sur cette image. Pour résumer, aucun défaut local n'est observé. Cette image expérimentale est comparée à des images calculées pour différentes épaisseurs de la structure orthorhombique de  $CeNiGe_3$ . Cette image simulée, présentée en insert de la figure II-9, est en accord avec l'expérience et confirme les propriétés structurales de  $CeNiGe_3$ . L'absence de défaut indique qu'il n'y a pas d'écart à la stoechiométrie souhaitée, à l'échelle nanométrique.

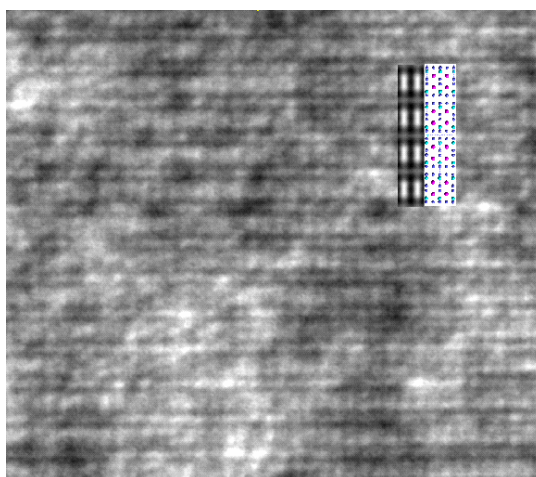


Figure II-9 Image expérimentale haute résolution de microscopie électronique représentant les plans atomiques de  $CeNiGe_3$  dans le plan de base ( $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ), avec l'image calculée en insert, ainsi qu'une représentation schématique de la structure.

Une étude par diffraction neutronique a été menée à température ambiante pour déterminer la structure cristalline de  $CeNiGe_3$ . Le tableau II-15 regroupe les données cristallographiques des deux phases en présence dans cet échantillon :  $CeNiGe_3$  et Ge d'après Salamakha et al. [Salamakha 1996] et Straumanis et al. [Straumanis 1942].

<b>Données cristallographiques</b>	<b><math>CeNiGe_3</math></b>	<b>Ge</b>
Structure-type	SmNiGe <sub>3</sub>	Ge
Symétrie	Orthorhombique	Cubique
Groupe d'espace	Cmmm (n° 65)	Fd-3m (n°227)
Règle de sélection	hkl : h+k=2n	hkl : h+k=l=2n
Z	4	8
Masse volumique théorique	416.6 g.mol <sup>-1</sup>	72.59 g.mol <sup>-1</sup>
Paramètres	a=4.140(2) Å, b=21.824(4) Å et c=4.174(2) Å	a = 5.65692 Å
Positions atomiques		Ge : 1/8 1/8 1/8

Tableau II-15 Données cristallographiques (phase principale  $CeNiGe_3$  [Salamakha 1996] et impureté Ge [Straumanis 1942]) pour l'échantillon  $CeNiGe_3$ .

Le tableau II-16 présente les conditions et les facteurs de confiance relatifs à l'affinement du diagramme de diffraction de neutrons de  $CeNiGe_3$  (cf. figure II-10). Le germanium est peu présent, compte tenu des pourcentages massiques obtenus : 0.6(1) % contre 99.4(6) % pour le composé  $CeNiGe_3$ .

<b>Conditions d'affinement</b>	
Nombre de phases	2
Nom des phases	$CeNiGe_3(1)$ et $Ge(2)$
Nombre de réflexions	403(1) et 24(2)
Nombre de paramètres affinés	28
Bruit de fond	Polynôme d'ordre 5
Fonction de profil	Pseudo-Voigt
Paramètres de profil	$U = 0.3225$ ; $V = -0.4975$ ; $W = 0.2475$ et $\eta = 0.39(1)$
<b>Facteurs de confiance</b>	
$R_{B1}(CeNiGe_3) = 5.8\%$ ; $R_{B2}(Ge) = 5.9\%$ ; $R_p = 10.1\%$ ; $R_{wp} = 9.9\%$ ; $R_{exp} = 5.3\%$ et $\chi^2 = 3.4$	
<b>Pourcentage massique</b>	
$CeNiGe_3$ : 99.4(6) % et $Ge$ : 0.6(1)%	

Tableau II-16 Conditions d'affinement, facteurs de confiance et pourcentages pondéraux des deux phases en présence issus de l'affinement Rietveld du diagramme de diffraction de neutrons à température ambiante du germaniure  $CeNiGe_3$ .

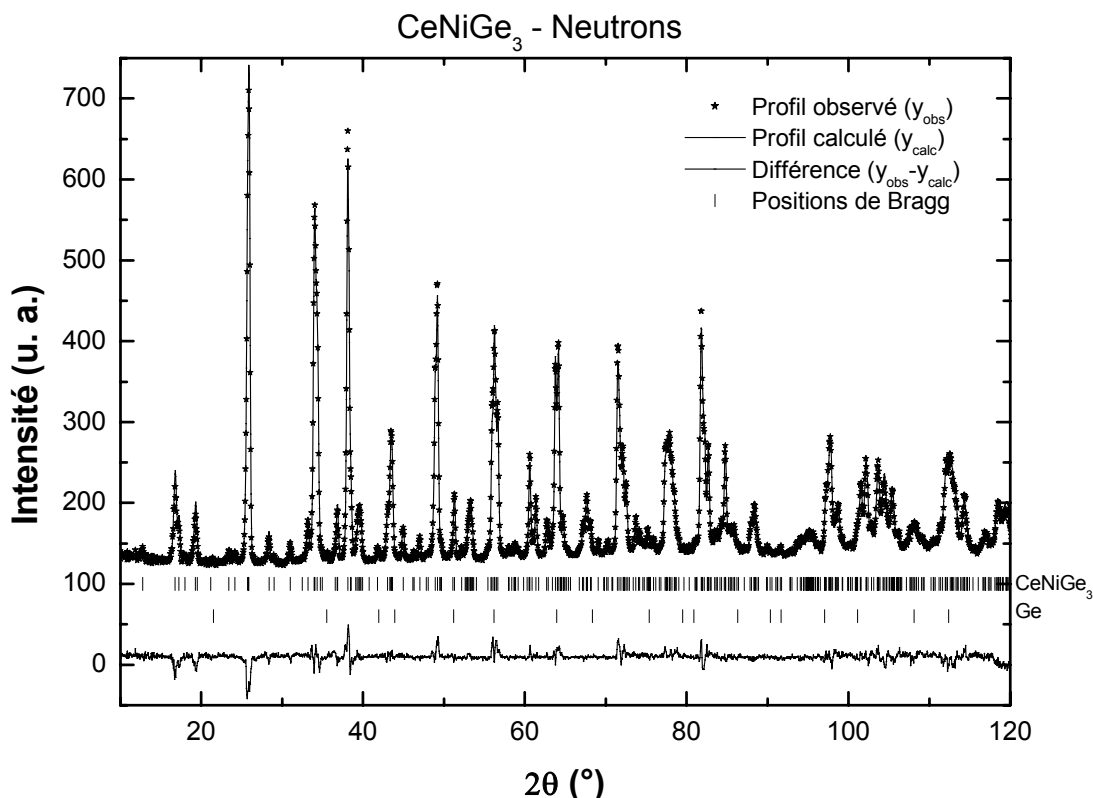


Figure II-10 Affinement Rietveld du diagramme de diffraction de neutrons sur poudre ( $\lambda = 1.225 \text{ \AA}$ ) du germaniure  $CeNiGe_3$  à 300 K : la première série de position de Bragg correspond à la phase  $CeNiGe_3$  et la seconde à  $Ge$ .

Les paramètres cristallins affinés pour  $CeNiGe_3$  sont en bon accord avec ceux rapportés par Salamakha [*Salamakha 1996*] (tableau II-17) et les positions atomiques ont été déterminées pour la première fois (tableau II-18). Nous avons vérifié que les taux d'occupation restaient à 100 % sur chaque site.

<i>Paramètres</i>	<i>Référence [Salamakha 1996]</i>	<i>ce travail</i>
<b>a</b> (Å)	21.824(4)	21.8083(6)
<b>b</b> (Å)	4.174(2)	4.1351(1)
<b>c</b> (Å)	4.140(2)	4.1684(1)

Tableau II-17 Paramètres de maille pour  $CeNiGe_3$  : comparaison entre les données de la littérature et l'affinement à partir des données de diffraction de neutrons à température ambiante.

<i>Atomes</i>	<i>Sites</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B<sub>iso</sub></i> (Å <sup>2</sup> )
<b>Ce</b>	4h	0.1681(2)	0	1/2	0.25(3)
<b>Ni</b>	4g	0.3913(1)	0	0	0.39(3)
<b>Ge(1)</b>	4g	0.2833(1)	0	0	0.30(4)
<b>Ge(2)</b>	4g	0.0564(1)	0	0	0.16(3)
<b>Ge(3)</b>	4h	0.4440(1)	0	1/2	0.23(3)

Tableau II-18 Résultats de l'affinement du diagramme de diffraction de neutrons de  $CeNiGe_3$  : positions atomiques et facteurs d'agitation thermique.

La structure de  $CeNiGe_3$  est représentée à la figure II-11 avec les différents environnements présents : des prismes trigonaux [ $Ce_6$ ] contenant un atome de germanium, des cubes de germanium [ $Ge_8$ ] vides et des antiprismes [ $Ce_4Ge_4$ ] centrés sur un atome de nickel. A noter qu'il n'y a qu'un seul site cristallographique pour le cérium.

Le tableau II-19 présente les distances cérium-cérium et cérium-ligand dans  $CeNiGe_3$  qu'il sera intéressant de comparer aux mêmes distances dans d'autres germaniures.

<i>dCe-Ce</i> (Å)	<i>dCe-Z</i> (Å)
Ce-2Ce 4.1684(1)	Ce-4Ni 3.208(2)
Ce-2Ce 4.1351(1)	Ce-2Ge(1) 3.265(3)
Ce-2Ce 4.129(4)	Ce-4Ge(1) 3.122(1)
	Ce-2Ge(2) 3.205(3)
	Ce-2Ge(3) 3.200(3)

Tableau II-19 Distances interatomiques sélectionnées autour du cérium ( $d_{Ce-Ce}$  et  $d_{Ce-Z}$ , Z désignant les plus proches voisins Ni ou Ge) à  $T=300$  K dans  $CeNiGe_3$  (en Å).

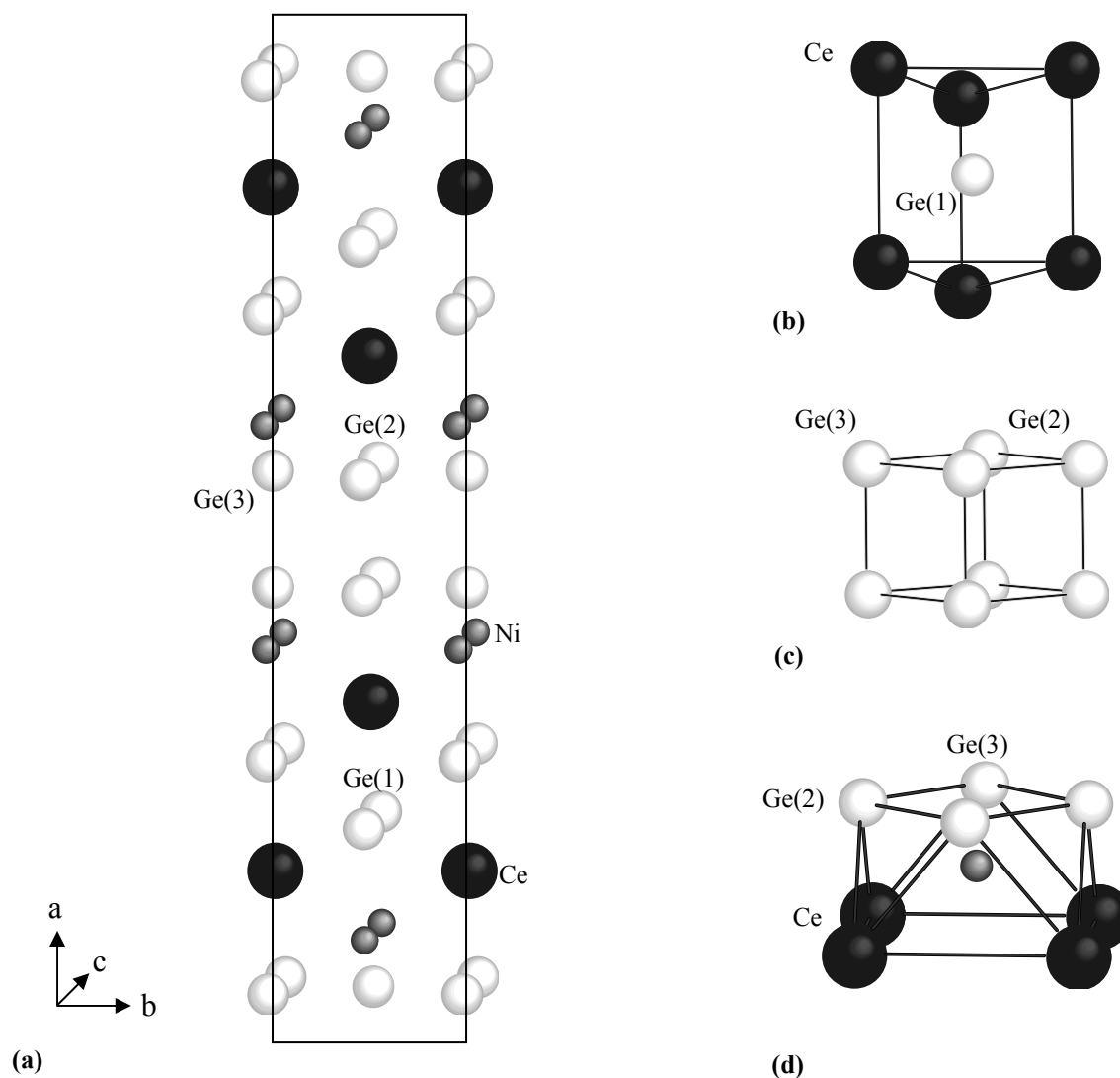


Figure II-11 (a) Structure cristalline de  $CeNiGe_3$  et différents polyèdres présents : (b) prismes trigonaux  $[Ce_6]$ , (c) cubes  $[Ge_8]$  et (d) antiprismes  $[Ce_4Ge_4]$ .

### II.B.3 $Ce_2NiGe_6$ et $Ce_2CuGe_6$

Les propriétés structurales du composé  $Ce_2CuGe_6$  ont été entièrement déterminées par Konyk et al. [Konyk 1988] et sont rappelées dans le tableau II-20.

<b>Données cristallographiques</b>		<b><math>Ce_2CuGe_6</math></b>		
Structure-type		$Ce_2CuGe_6$		
Symétrie		Orthorhombique		
Groupe d'espace		Amm2 (n° 38)		
Règle de sélection		hkl : k+l=2n		
Z		2		
Masse volumique théorique		779.436 g.mol <sup>-1</sup>		
Paramètres cristallins		a=4.0756(2) Å, b=4.2152(1) Å et c=21.5408(7) Å		
Positions atomiques (ci-dessous)				
<i>Atomes</i>	<i>Sites</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
<b>Ce(1)</b>	2a	0	0	0
<b>Ce(2)</b>	2a	0	0	0.667
<b>Cu</b>	2b	1/2	0	0.233
<b>Ge(1)</b>	2a	0	0	0.280
<b>Ge(2)</b>	2a	0	0	0.392
<b>Ge(3)</b>	2b	1/2	0	0.554
<b>Ge(4)</b>	2b	1/2	0	0.126
<b>Ge(5)</b>	2b	1/2	0	0.897
<b>Ge(6)</b>	2b	1/2	0	0.782
<i>dCe-Ce (Å)</i>		<i>dCe(1)-Z (Å)</i>		<i>dCe(2)-Z (Å)</i>
Ce(1)-Ce(1) (×2) 4.0756(2)		Ce(1)-Ge(2) (×2) 3.1391(3)	Ce(2)-Cu (×4) 3.2582(3)	
Ce(1)-Ce(1) (×2) 4.2152(1)		Ce(1)-Ge(3) (×4) 3.1540(3)	Ce(2)-Ge(1) (×2) 3.2198(3)	
Ce(2)-Ce(2) (×2) 4.0756(2)		Ce(1)-Ge(4) (×2) 3.3940(3)	Ce(2)-Ge(3) (×2) 3.1745(3)	
Ce(2)-Ce(2) (×2) 4.2152(1)		Ce(1)-Ge(5) (×2) 3.0125(3)	Ce(2)-Ge(4) (×4) 3.0618(3)	
Ce(1)-Ce(2) (×2) 4.1693(3)			Ce(2)-Ge(6) (×2) 3.2077(3)	

Tableau II-20 Données cristallographiques et distances interatomiques sélectionnées en Å ( $dCe(1)-Z$  et  $dCe(2)-Z$ , Z désignant les plus proches voisins Ce(1), Ce(2), Cu ou Ge) dans  $Ce_2CuGe_6$  d'après Konyk et al. [Konyk 1988].

D'après Salamakha et al., le composé  $Ce_2NiGe_6$  est de structure type  $Ce_2CuGe_6$  avec les paramètres suivants : a=4.0695(6) Å, b=4.1668(5) Å et c=21.705(3) Å [Salamakha 1996].

Nos échantillons  $Ce_2CuGe_6$  et son isotype  $Ce_2NiGe_6$  ont été analysés par diffraction neutronique sur le spectromètre 3T2 du LLB ( $\lambda=1.225$  Å). Nos échantillons n'étant pas de bonne qualité, nous n'avons pas pu déterminer sans ambiguïté leurs propriétés cristallographiques. Cependant, voici les paramètres que nous avons affiné : a=4.0711(3) Å, b=4.2122(4) Å et c=21.582(2) Å pour  $Ce_2CuGe_6$  et a=4.057(1) Å, b=4.152(1) Å et c=21.709(7) Å pour  $Ce_2NiGe_6$ .

Le schéma de la structure cristallographique des composés  $Ce_2Ni(Cu)Ge_6$  est présenté figure II-12. Selon l'axe  $\bar{c}$ , cette structure peut être décrite par l'empilement de quatre prismes : un prisme trigonal [ $Ce(2)_4Ce(1)_2$ ] (ou [ $Ce(1)_4Ce(2)_2$ ]) entourant le germanium, un antiprisme [ $Ce(2)_4Ge_4$ ] entourant le nickel ou le cuivre, un cube [ $Ge_8$ ] et un antiprisme



$[Ce(1)_4Ge_4]$  vide. A noter qu'il y a deux sites cristallographiques différents pour le cérium, les  $Ce(2)$  constituant les antiprismes  $[Ce(2)_4Ge_4]$  pleins et les  $Ce(1)$  constituant les antiprismes  $[Ce(1)_4Ge_4]$  vides. Cependant, tous ces atomes de cérium, en site (2a), appartiennent à des couches de prismes trigonaux  $[Ce_6]$  séparées par des couches de cubes  $[Ge_8]$ .

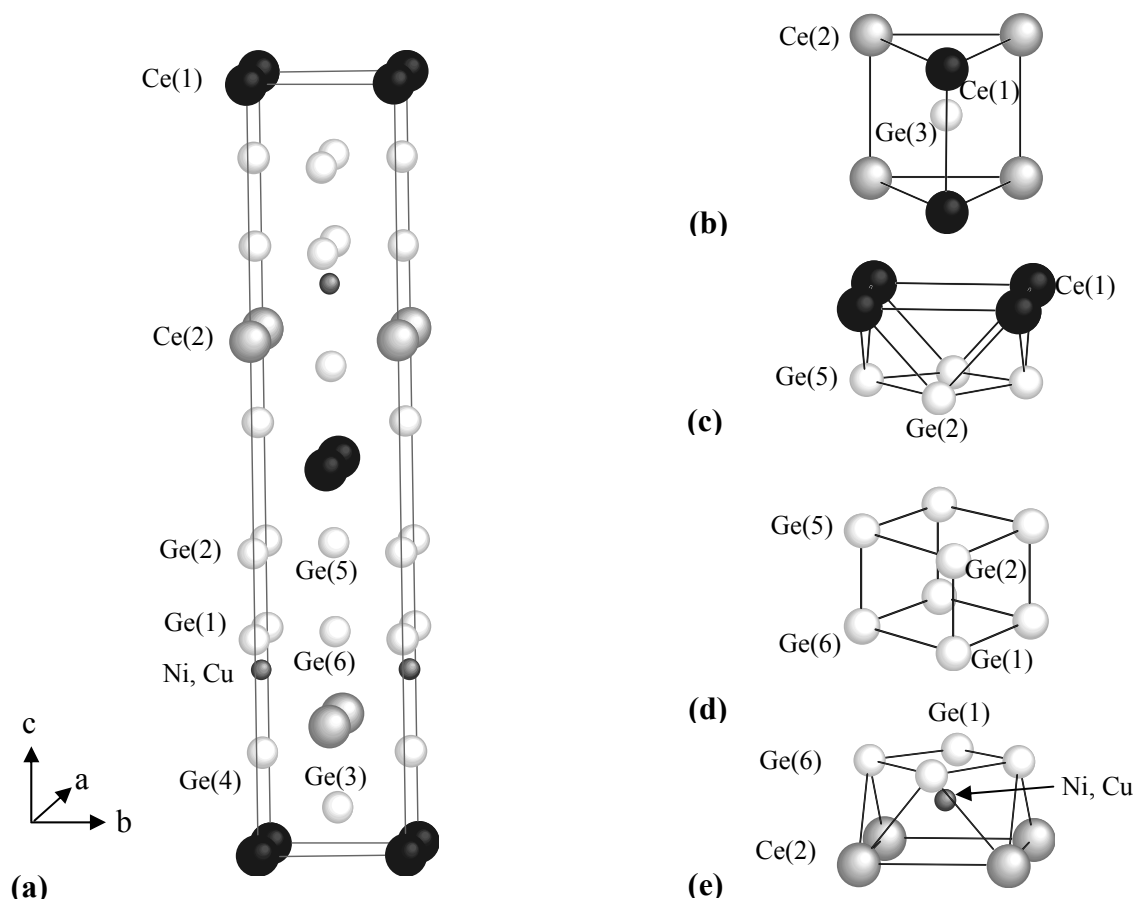


Figure II-12 (a) Structure cristalline de  $Ce_2Ni(Cu)Ge_6$  et présentation des différents polyèdres présents : (b) prismes  $[Ce(2)_4Ce(1)_2]$ , (c) antiprismes  $[Ce_4(1)Ge_4]$  vides, (d) cubes  $[Ge_8]$  et (e) antiprismes  $[Ce(2)_4Ge_4]$  contenant un atome de nickel (ou de cuivre).

#### II.B.4 $CeNiGe_2$

Le diagramme de diffraction neutronique de l'échantillon polycristallin  $CeNiGe_2$  s'indexe entièrement en considérant la présence de deux germaniures ternaires  $CeNiGe_2$  et  $Ce_2Ni_3Ge_5$ . Ce dernier fera l'objet d'une étude complète dans le chapitre III. Nous avons choisi de le classer dans un autre chapitre car il n'est pas apparenté cristallographiquement aux germaniures présentés dans ce chapitre. Le tableau II-21 résume leurs données cristallographiques [Salamakha 1996].

<b>Données cristallographiques</b>	<b><math>CeNiGe_2</math></b>	<b><math>Ce_2Ni_3Ge_5</math></b>
Structure-type	$CeNiSi_2$	$U_2Co_3Si_5$
Symétrie	Orthorhombique	Orthorhombique
Groupe d'espace	$Cmcm$ (n° 63)	$Ibam$ (n° 72)
Règle de sélection	$hkl : h+k=2n$	$hkl : h+k+l=2n$
Z	4	4
Masse volumique théorique	$344.028 \text{ g.mol}^{-1}$	$819.360 \text{ g.mol}^{-1}$
Paramètres	$a=4.260(2) \text{ \AA}$ ; $b=16.793(6)$ $\text{\AA}$ et $c=4.215(2) \text{ \AA}$	$a=9.790(5) \text{ \AA}$ ; $b=11.842(7)$ $\text{\AA}$ et $c=5.928(4) \text{ \AA}$

Tableau II-21 Données cristallographiques concernant  $CeNiGe_2$  et  $Ce_2Ni_3Ge_5$  [Salamakha 1996].

<b>Conditions d'affinement</b>	
Nombre de phases	2
Nom des phases	$CeNiGe_2(1)$ et $Ce_2Ni_3Ge_5(2)$
Nombre de réflexions	322(1) et 652(2)
Nombre de paramètres affinés	31
Bruit de fond	Polynôme d'ordre 5
Fonction de profil	Pseudo-Voigt
Paramètres de profil	$U = 0.3225$ ; $V = -0.4975$ ; $W = 0.2475$ et $\eta = 0.51(1)$
<b>Facteurs de confiance</b>	
$R_{B1}(CeNiGe_2)=4.4 \%$ ; $R_{B2}(Ce_2Ni_3Ge_5)=10.5 \%$ ; $R_p=10.8 \%$ ; $R_{wp}=11.4 \%$ ; $R_{exp}=4.3 \%$ et $\chi^2 = 7.1$	
<b>Pourcentage massique</b>	
$CeNiGe_2 : 93.5(3) \%$ et $Ce_2Ni_3Ge_5 : 6.5(2) \%$	

Tableau II-22 Conditions d'affinement, facteurs de confiance et pourcentages pondéraux des deux phases en présence issus de l'affinement du diagramme de diffraction de neutrons à température ambiante de l'échantillon  $CeNiGe_2$ .

Le tableau II-22 présente les conditions de l'affinement du diagramme de diffraction de neutrons de  $CeNiGe_2$  ainsi que les facteurs de confiance obtenus (cf. figure II-13). Le pourcentage massique de l'impureté est non négligeable :  $Ce_2Ni_3Ge_5 : 6.5(2) \%$  devant celui de la phase majoritaire :  $CeNiGe_2 : 93.5(3) \%$ .

Les paramètres cristallins affinés pour  $CeNiGe_2$  sont en bon accord avec ceux rapportés dans la littérature [Pecharsky 1991, Bodak 1970, Salamakha 1996] (tableau II-23). Les positions atomiques sont présentées dans le tableau II-24 ainsi que les distances inférieures à  $4.5 \text{ \AA}$  dans le tableau II-25. Les taux d'occupation sont restés à 100% sur chaque site.

<b>Références</b>	<b>[Pecharsky 1991]</b>	<b>[Bodak 1970]</b>	<b>[Salamakha 1996]</b>	<b>ce travail</b>
<b>a (Å)</b>	4.2536(4)	4.244	4.260(2)	4.2551(1)
<b>b (Å)</b>	16.787(1)	16.747	16.793(6)	16.7898(5)
<b>c (Å)</b>	4.2090(3)	4.199	4.215(2)	4.2123(1)

Tableau II-23 Paramètres de maille pour  $CeNiGe_2$  : comparaison entre les données de la littérature et l'affinement à partir des données de diffraction de neutrons à température ambiante.

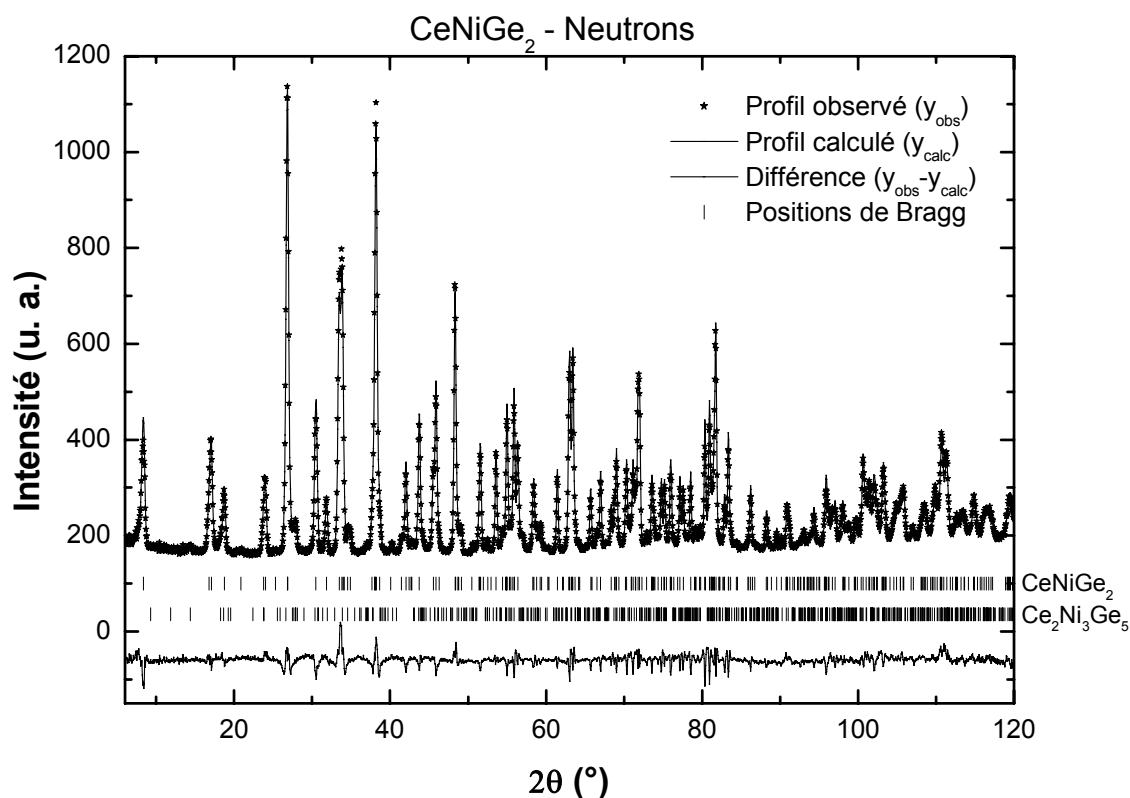


Figure II-13 Affinement Rietveld du diagramme de diffraction de neutrons sur poudre ( $\lambda=1.225 \text{ \AA}$ ) de l'échantillon  $CeNiGe_2$  à 300 K : la première série de position de Bragg correspond à la phase  $CeNiGe_2$  et la seconde à  $Ce_2Ni_3Ge_5$ .

Atomes	Sites	x	y	z	$B_{iso} (\text{Å}^2)$
Ce	4c	0	0.1082(2)	1/4	0.56(5)
Ni	4c	0	0.31857(7)	1/4	0.76(3)
Ge(1)	4c	0	0.4579(1)	1/4	0.91(4)
Ge(2)	4c	0	0.7497(1)	1/4	0.43(4)

Tableau II-24 Résultats de l'affinement du diagramme de diffraction de neutrons de  $CeNiGe_2$  : positions atomiques et facteurs d'agitation thermique.

$dCe-Ce (\text{Å})$	$dCe-Z (\text{Å})$
Ce-2Ce 4.2551(1)	Ce-4Ni 3.237(1)
Ce-2Ce 4.2123(1)	Ce-2Ge(1) 3.300(3)
Ce-2Ce 4.198(4)	Ce-4Ge(1) 3.192(2)
	Ce-2Ge(2) 3.183(3)
	Ce-2Ge(2) 3.190(3)

Tableau II-25 Distances interatomiques sélectionnées autour du cérium ( $dCe-Ce$  et  $dCe-Z$ , Z désignant les plus proches voisins Ni ou Ge) dans  $CeNiGe_2$  à  $T=300 \text{ K}$  (en  $\text{Å}$ ).

La structure cristalline de  $CeNiGe_2$  avec les différents polyèdres est présentée à la figure II-14. Elle est constituée de prismes trigonaux de cérium  $[Ce_6]$  entourant le germanium  $Ge(1)$  et d'antiprismes  $[Ce_4Ge_4]$  entourant le nickel.

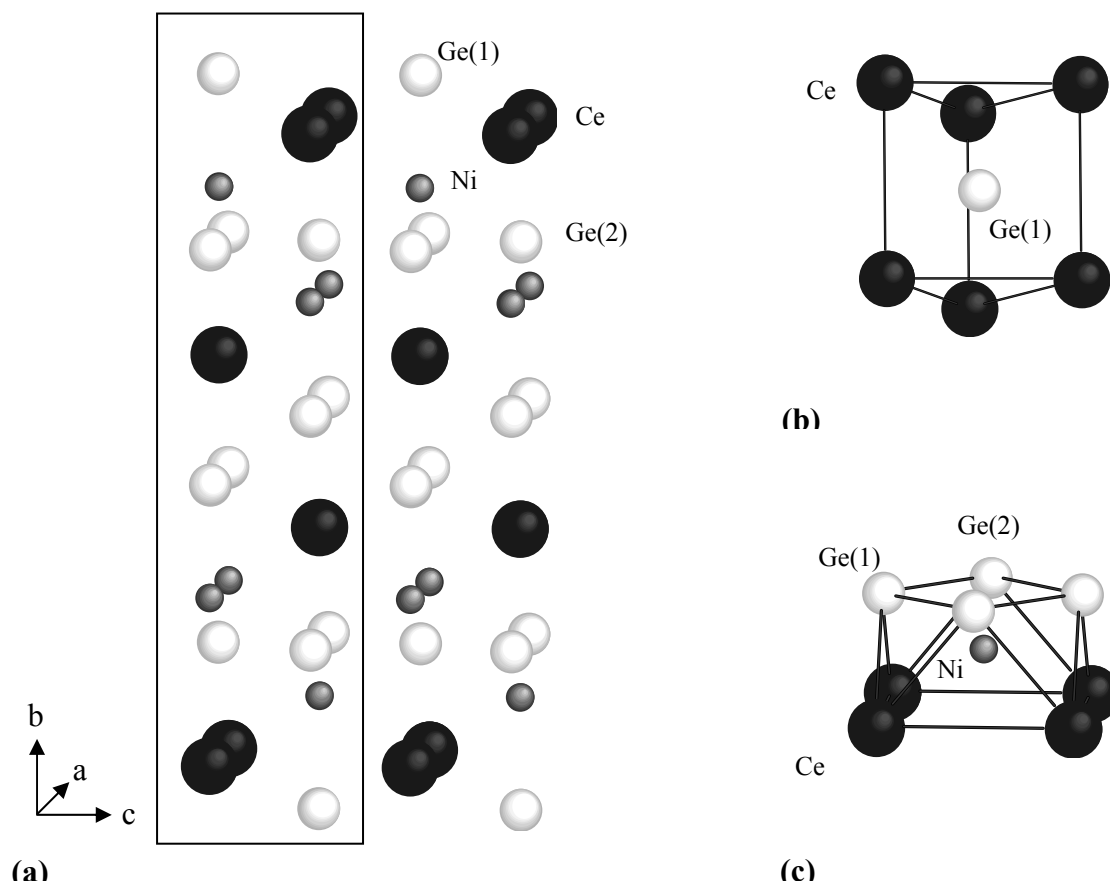


Figure II-14 (a) Structure cristalline de  $CeNiGe_2$  et environnements présents : (b) prismes trigonaux  $[Ce_6]$  et (c) antiprismes  $[Ce_4Ge_4]$ . La ligne solide représente le pourtour de la maille.

### II.B.5 Filiations structurales

Les germaniures ternaires que nous venons d'étudier ( $Ce_3Ni_2Ge_7$ ,  $CeNiGe_3$ ,  $Ce_2NiGe_6$  et  $CeNiGe_2$ ) présentent de nombreuses analogies cristallographiques comme le montre la figure II-15 qui résume leurs structures cristallines.

En effet, celles-ci peuvent être considérées comme des intercroissances de prismes trigonaux  $[Ce_6]$ , d'antiprismes  $[Ce_4Ge_4]$  et de cubes  $[Ge_8]$  ou de cubooctaèdres  $[Ge_{12}]$ . Il est aisé de passer d'une structure à une autre en enlevant ou en rajoutant quelques plans atomiques.

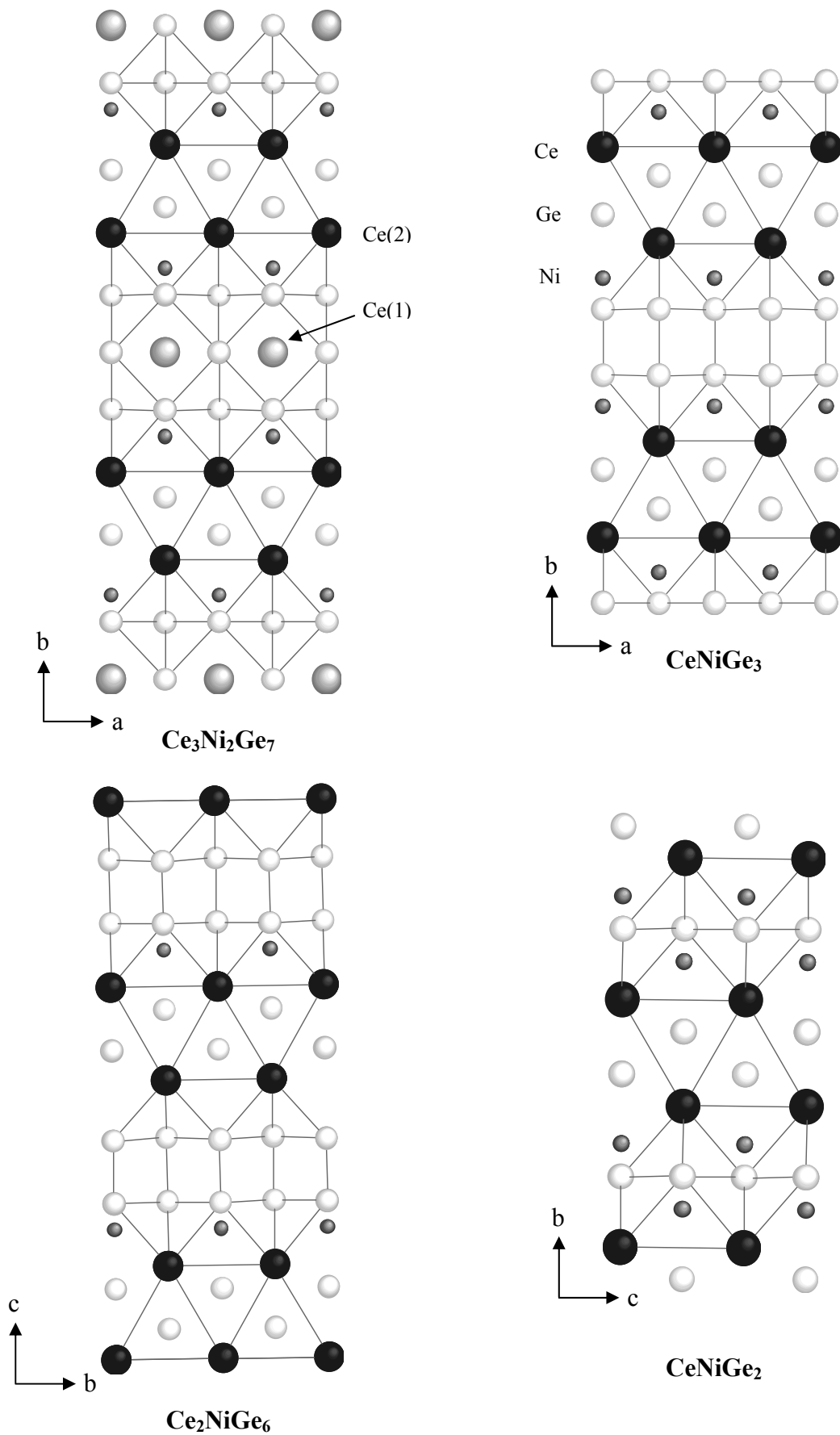


Figure II-15 Structures cristallines des germaniures ternaires :  $Ce_3Ni_2Ge_7$ ,  $CeNiGe_3$ ,  $Ce_2NiGe_6$  et  $CeNiGe_2$ .

Ainsi dans  $Ce_3Ni_2Ge_7$ , des prismes  $[Ce(2)_6]$  entourant Ge et des antiprismes  $[Ce(2)_4Ge_4]$  remplis de Ni sont séparés par des cubooctaèdres  $[Ge_{12}]$  entourant Ce(1). Pour passer de la structure  $Ce_3Ni_2Ge_7$  à la structure  $CeNiGe_3$ , les cubooctaèdres  $[Ge_{12}]$  se sont transformés en cubes  $[Ge_8]$  vides. En d'autres termes, il faut enlever un plan atomique contenant des atomes Ce(1) et Ge pour passer de la structure  $Ce_3Ni_2Ge_7$  à celle de  $CeNiGe_3$ . La moitié des antiprismes  $[Ce_4Ge_4]$  remplis de Ni dans  $CeNiGe_3$  sont devenus vides dans  $Ce_2NiGe_6$ . Il a fallu enlever un plan atomique contenant du Ni pour passer de  $CeNiGe_3$  à  $Ce_2NiGe_6$ . Dans la séquence  $CeNiGe_3 \rightarrow CeNiGe_2$ , il faut ôter un plan atomique de Ge et il n'y a ainsi plus de cubes  $[Ge_8]$  dans  $CeNiGe_2$ .

Parmi ces composés, seul  $Ce_3Ni_2Ge_7$  possède deux sites cristallographiques bien distincts pour les atomes de cérium (Ce(1) en site (2d) au centre des  $[Ge_{12}]$  et Ce(2) en site (4i) constituant des prismes trigonaux  $[Ce_6]$ ). Dans  $Ce_2NiGe_6$ , les deux sites du cérium sont de même symétrie (site (2a)) et constituent des prismes trigonaux  $[Ce_6]$ . Ainsi, tous les atomes de cérium dans ces structures appartiennent à des prismes trigonaux  $[Ce_6]$ , hormis les atomes Ce(1) dans  $Ce_3Ni_2Ge_7$ .

Il est alors intéressant de comparer les distances cérium-cérium (tableau II-26). Les bases des prismes trigonaux forment des triangles isocèles et la distance moyenne au sein des bases de ces prismes augmentent suivant la séquence suivante :  $Ce_3Ni_2Ge_7$  ( $\bar{d}(Ce-Ce)_{base} = 4.092(6)$  Å)  $\rightarrow$   $CeNiGe_3$  ( $\bar{d}(Ce-Ce)_{base} = 4.131(6)$  Å)  $\rightarrow$   $CeNiGe_2$  ( $\bar{d}(Ce-Ce)_{base} = 4.203(8)$  Å) alors que les distances cérium-cérium les plus courtes suivant la hauteur des prismes trigonaux ont été trouvées dans  $CeNiGe_3$ .

$d(Ce-Ce)$ (Å)	$Ce_3Ni_2Ge_7$ (Ce(2))	$CeNiGe_3$	$CeNiGe_2$
<b>Base triangulaire du prisme <math>[Ce_6]</math></b>	(×1) 4.2327(6)	(×1) 4.1351(1)	(×1) 4.2123(1)
	(×2) 4.021(3)	(×2) 4.129(4)	(×2) 4.198(4)
<b>Hauteur du prisme</b>	4.2896(5)	4.1684(1)	4.2551(1)

Tableau II-26 Distances cérium-cérium dans les prismes trigonaux  $[Ce_6]$  (hauteur du prismes et distances dans la base des prismes) en Å dans  $Ce_3Ni_2Ge_7$ ,  $CeNiGe_3$  et  $CeNiGe_2$ .

Dans toutes ces structures, les atomes de cérium appartiennent à des antiprismes  $[Ce_4Ge_4]$  remplis ou non de Ni et il est alors intéressant de comparer les distances cérium-ligand ( $d(Ce-Ni)$  et  $d(Ce-Ge)$ ). Le tableau II-27 présente les distances moyennes pour le

même environnement, à savoir les distances d(Ce-Ni) et d(Ce-Ge) au sein des antiprismes [Ce<sub>4</sub>Ge<sub>4</sub>] et les distances d(Ce-Ge) dans les prismes trigonaux [Ce<sub>6</sub>] pour chacun des germaniures étudiés. Les distances les plus courtes sont observées dans CeNiGe<sub>3</sub>, à l'exception des distances d(Ce-Ge) qui sont plus courtes dans les antiprismes de CeNiGe<sub>2</sub> que dans ceux des autres composés. L'hybridation cérium-ligands semble ainsi plus forte dans les composés CeNiGe<sub>3</sub> et CeNiGe<sub>2</sub> que dans Ce<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>Ge<sub>7</sub>.

<i>Distances moyennes (Å)</i>	<i>Ce<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>Ge<sub>7</sub> (Ce(2))</i>	<i>CeNiGe<sub>3</sub></i>	<i>CeNiGe<sub>2</sub></i>
<i>d(Ce – Ni) (antiprismes)</i>	3.320(2)	3.208(2)	3.237(1)
<i><math>\bar{d}</math>(Ce – Ge) (antiprismes)</i>	3.237(6)	3.202(6)	3.191(5)
<i><math>\bar{d}</math>(Ce – Ge) (prismes)</i>	3.206(9)	3.169(4)	3.222(6)

Tableau II-27 Distances moyennes cérium-ligands dans les mêmes environnements des composés Ce<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>Ge<sub>7</sub>, CeNiGe<sub>3</sub> et CeNiGe<sub>2</sub> (en Å).

*Nous allons à présent comparer les propriétés physiques de ces composés dans le but de les corrélérer avec leurs propriétés structurales.*

## II.C Propriétés physiques et structure magnétique

### II.C.1 Ce<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>Ge<sub>7</sub> et Ce<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>Sn<sub>7</sub>

#### II.C.1.a Mesures magnétiques et électriques

Les courbes de susceptibilité magnétique  $\chi_m=f(T)$  de Ce<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>Ge<sub>7</sub> et Ce<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>Sn<sub>7</sub> présentent un pic caractéristique d'un comportement antiferromagnétique à basse température, respectivement à T<sub>N</sub>=7.2(2) K et T<sub>N</sub>=3.8(2) K (figure II-16(a)). La courbe relative à l'échantillon Ce<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>Ge<sub>7</sub> montre aussi un épaulement vers 10.4 K qui traduit la présence de l'impureté Ce<sub>2</sub>NiGe<sub>6</sub>. En effet, Ce<sub>2</sub>NiGe<sub>6</sub> s'ordonne antiferromagnétiquement en dessous de T<sub>N</sub>=10.4(2) K comme nous le verrons par la suite.

Les susceptibilités magnétiques réciproques de Ce<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>Ge<sub>7</sub> et Ce<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>Sn<sub>7</sub> suivent une loi de Curie-Weiss au dessus de 70 et 40 K respectivement (figure II-16 (b)) :  $\chi_m^{-1} = (T - \theta_p) / C_m$  conduisant à  $\theta_p = -20(1)$  K et  $\mu_{eff} = \sqrt{8C_m} = 2.32(1)$   $\mu_B/at.$  Ce pour Ce<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>Ge<sub>7</sub> et  $\theta_p = -13(1)$  K et  $\mu_{eff} = 2.33(1)$   $\mu_B/at.$  Ce pour Ce<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>Sn<sub>7</sub>.

Les valeurs négatives des températures de Curie paramagnétiques  $\theta_p$  confirment la prédominance des interactions antiferromagnétiques dans ces composés.

Les valeurs du moment effectif sont inférieures à la valeur calculée pour l'ion libre  $Ce^{3+}$  ( $L=3, S=1/2$  d'où  $J=5/2$ ) :  $\mu_{Ce^{3+}} = g_J \sqrt{J(J+1)} = 2.54 \mu_B$  ( $g_J$  étant le facteur de Landé; pour  $Ce^{3+}$  :  $g_J=6/7$ ). Cette réduction du moment effectif peut être traduite par un certain pourcentage d'ions  $Ce^{4+}$  ( $L=0, S=0$ ) coexistant avec les ions  $Ce^{3+}$ . Nous avons alors :  $C_m^{obs.} = C_m(Ce^{3+})[Ce^{3+}] + C_m(Ce^{4+})[Ce^{4+}]$  avec  $C_m(Ce^{3+})$  et  $C_m(Ce^{4+})$  les constantes de Curie calculée pour chaque ion libre  $Ce^{3+}$  et  $Ce^{4+}$  et  $[Ce^{3+}]$  et  $[Ce^{4+}]$ , la concentration en chacun de ces ions, avec  $[Ce^{3+}] + [Ce^{4+}] = 1$ . Nous obtenons :  $[Ce^{3+}] = \sqrt{\frac{\mu_{eff}^{obs.}}{\mu_{Ce^{3+}}}} = 95(1) \%$  et  $[Ce^{4+}] = 5(1) \%$ . En terme de valence intermédiaire, ces considérations conduisent à une valence moyenne :  $v = [Ce^{3+}]v(Ce^{3+}) + [Ce^{4+}]v(Ce^{4+}) = 3.05(7)$  (avec  $v(Ce^{3+})$  et  $v(Ce^{4+})$  la valence entière pour un ion  $Ce^{3+}$  et  $Ce^{4+}$  respectivement).

Les courbures observées à basse température pour les courbes  $\chi_m^{-1} = f(T)$  indiquent la présence d'effet du au champ cristallin.

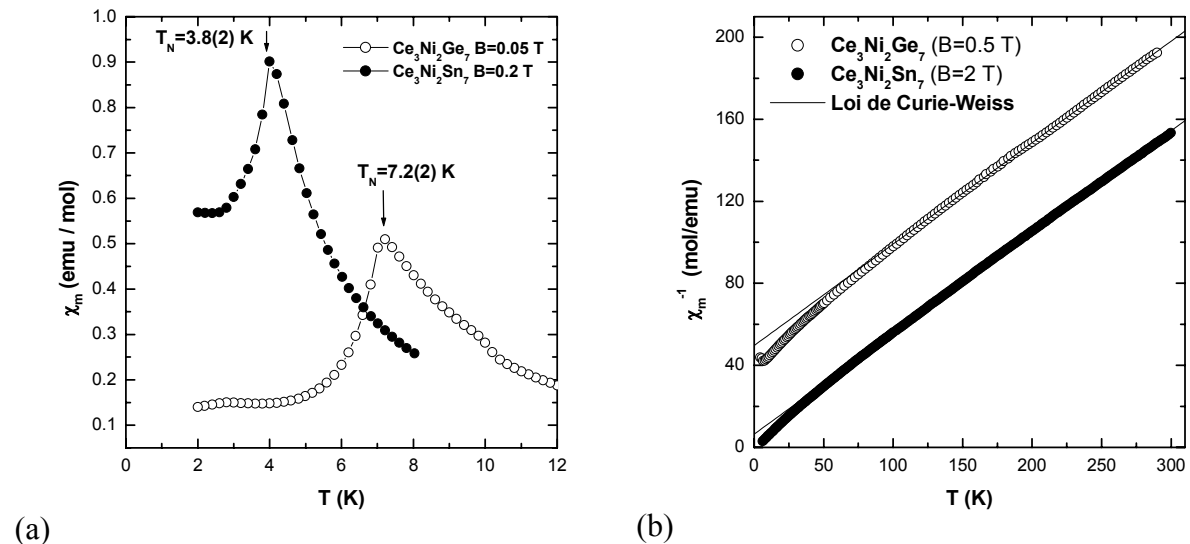


Figure II-16 (a) Dépendance thermique de la susceptibilité magnétique et (b) de la susceptibilité magnétique réciproque des composés isotypes  $Ce_3Ni_2Ge_7$  et  $Ce_3Ni_2Sn_7$  (la courbe de  $Ce_3Ni_2Sn_7$  est déplacée verticalement pour une meilleure clarté).

Quand le champ magnétique appliqué à 2 K augmente, l'aimantation de ces deux composés augmente linéairement pour de faibles valeurs de champ puis plus brutalement aux



alentours de 0.4-0.6 T avant de tendre à la saturation (figure II-17). Ce comportement est typique d'une transition métamagnétique. A 2 K, le champ critique est estimé à 0.6 et 0.4 T pour le germaniure et pour le stannure respectivement. Ainsi, l'antiferromagnétisme dans ces composés est aisément détruit par de faibles champs.

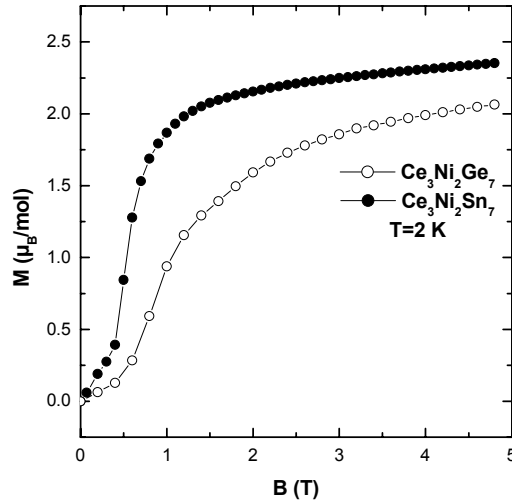


Figure II-17 Dépendance en champ de l'aimantation à  $T=2$  K des composés isotypes  $Ce_3Ni_2Ge_7$  et  $Ce_3Ni_2Sn_7$ .

La figure II-18 montre la dépendance thermique de la résistivité électrique réduite pour  $Ce_3Ni_2Ge_7$  et  $Ce_3Ni_2Sn_7$  au dessus de 4.2 K. A cause de la présence de microfissures dans nos échantillons polycristallins, les valeurs absolues de  $\rho(T)$  ne peuvent pas être déterminées précisément; c'est la raison pour laquelle la résistivité réduite est reportée.

Au dessus de 20 K, la résistivité réduite de  $Ce_3Ni_2Ge_7$  ne varie pas linéairement avec la température (comme c'est le cas pour un métal normal), mais présente une courbure vers 100 K qui est associée à l'effet du champ cristallin (une dégénérescence des niveaux énergétiques, sous l'effet du champ cristallin, engendre une contribution supplémentaire à la résistivité, à partir d'une température relativement élevée, température suffisante pour favoriser le peuplement de ces niveaux dégénérés). A basse température, la résistivité augmente légèrement entre 20 K et 8 K puis diminue fortement. Ceci s'explique par l'apparition de l'effet Kondo en dessous de 20 K (augmentation de la résistivité proportionnelle à  $-\ln(T/T_K)$  : les électrons de conduction étant hybridés avec les électrons f, ils participent en nombre alors plus réduit à la conductivité) puis par l'apparition de l'ordre magnétique à plus basse

température qui casse cet effet. Ce comportement est typiquement celui d'un système Kondo ordonné magnétiquement.

Nous n'avons pas détecté d'anomalie dans la courbe de résistivité de  $Ce_3Ni_2Sn_7$ ; une faible courbure est seulement observée, pas de tendance à la saturation à basse température. Cette différence de comportement montre l'absence de diffusion Kondo, comme cela a été trouvé dans le germaniure.

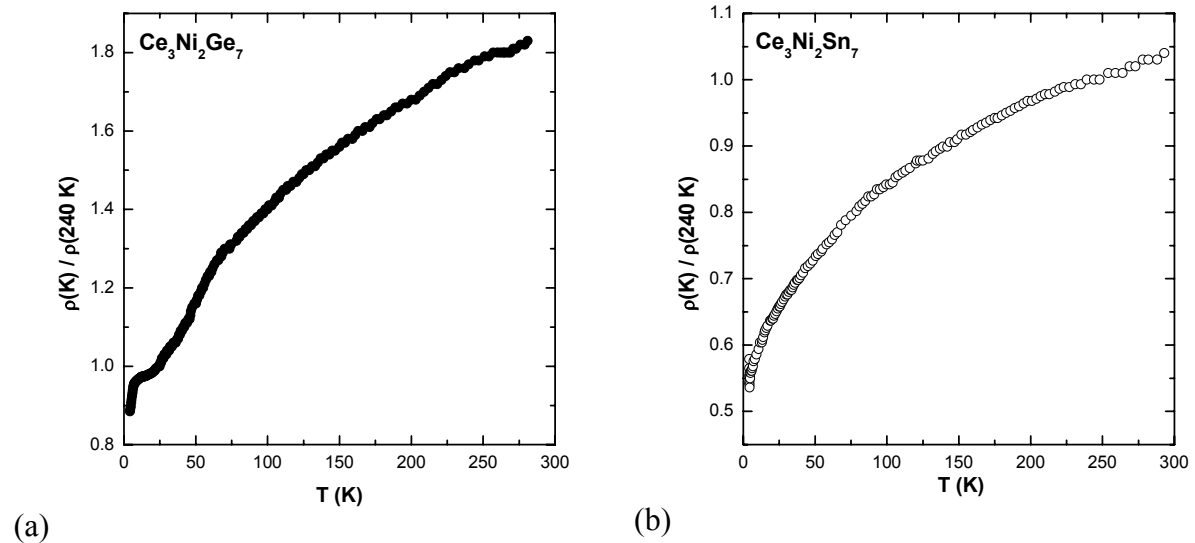


Figure II-18 Résistivité électrique réduite pour les composés : (a)  $Ce_3Ni_2Ge_7$  et (b)  $Ce_3Ni_2Sn_7$ .

### II.C.1.b Structure magnétique

Pour déterminer la structure magnétique de  $Ce_3Ni_2Ge_7$ , nous avons enregistré une série de diagrammes de diffraction neutrons sur le spectromètre G41 ( $\lambda=2.426\text{ \AA}$ ) du LLB (CEA-Saclay), entre 1.4 et 14.5 K, de façon à encadrer la température d'ordre ( $T_N=7.2(2)\text{ K}$ ) de cet échantillon (figure II-19).

Ce spectromètre est particulièrement adapté à ce type d'étude car il a une très bonne résolution aux bas angles où les contributions magnétiques apparaissent préférentiellement.

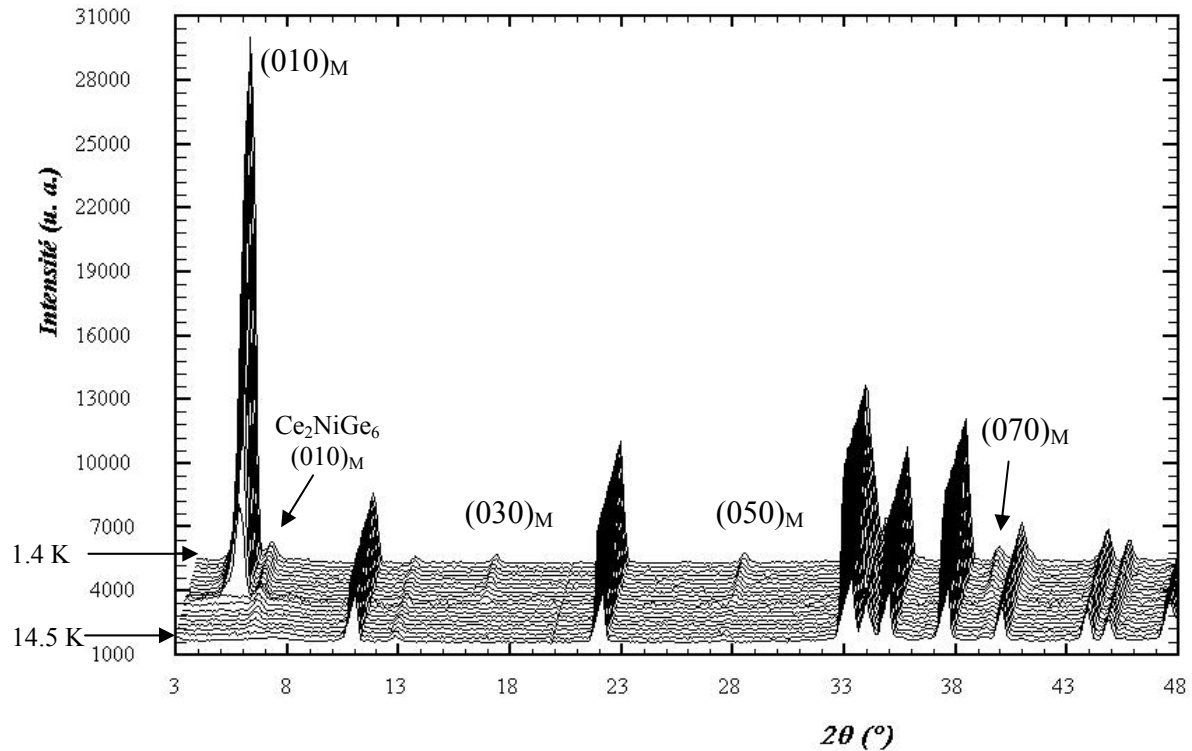


Figure II-19 Diagrammes de diffraction neutronique ( $\lambda=2.426 \text{ \AA}$ ) de  $Ce_3Ni_2Ge_7$  de 14.5 K (1<sup>er</sup> plan) à 1.4 K (dernier plan). A noter l'intervalle entre les températures qui n'est pas respecté. Les pics de Bragg magnétiques sont notés  $(hkl)_M$ .

A 14.5 K, le diagramme de diffraction neutronique de  $Ce_3Ni_2Ge_7$  s'indexe en considérant la présence de deux phases cristallines :  $Ce_3Ni_2Ge_7$  et  $Ce_2NiGe_6$ . Nous avons affiné les paramètres cristallins de  $Ce_3Ni_2Ge_7$  à 14.5 K :  $a=4.2199(5) \text{ \AA}$ ,  $b=25.467(3) \text{ \AA}$  et  $c=4.2763(5) \text{ \AA}$ . Le diagramme affiné avec 14 paramètres correspond aux facteurs de confiance suivant :  $R_{B1}(Ce_3Ni_2Ge_7)=9.69 \%$ ,  $R_{B2}(Ce_2NiGe_6)=18.6\%$ ,  $R_p=15.2 \%$ ,  $R_{wp}=16.5 \%$ ,  $R_{exp}=1.28\%$  et  $\chi^2=165$ . A noter la contraction des paramètres cristallins avec la température (rappelons, les paramètres à 300 K :  $a=4.2327(6) \text{ \AA}$ ,  $b=25.5517(4) \text{ \AA}$  et  $c=4.2896(5) \text{ \AA}$ ).

Quand la température diminue, des pics de Bragg d'origine magnétique apparaissent en dessous de 7.1 K. Ces pics sont encore plus visibles sur le diagramme de diffraction différence (entre ceux enregistrés respectivement à 14.5 K et 1.4 K) de la figure II-20. A remarquer la très forte intensité du premier pic magnétique. A partir de 10.2 K, un petit pic magnétique apparaît à  $2\theta=6.41^\circ$  qui est attribué à l'impureté  $Ce_2NiGe_6$  qui s'ordonne antiferromagnétiquement en dessous de  $T_N=10.4(2) \text{ K}$ .

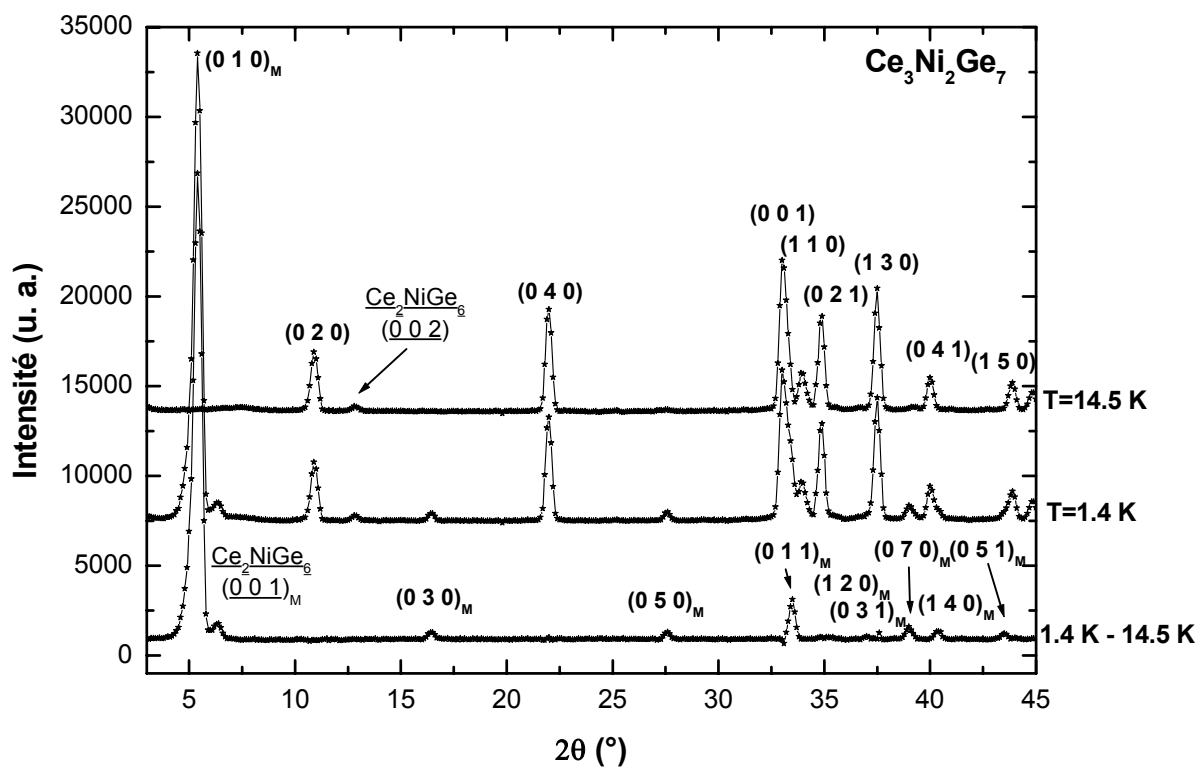


Figure II-20 Diagrammes de diffraction neutronique ( $\lambda=2.426$  Å) de  $Ce_3Ni_2Ge_7$  :  $T=14.5$  K,  $T=1.4$  K et différence " $1.4$  K -  $14.5$  K".

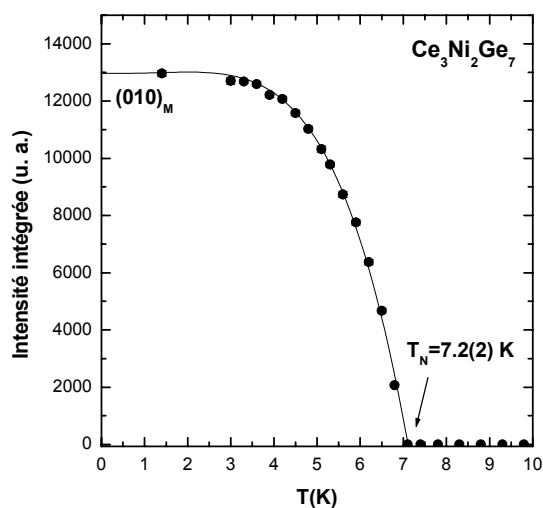


Figure II-21 Variation thermique de l'intensité intégrée du pic magnétique à  $2\theta=5.38^\circ$  de  $Ce_3Ni_2Ge_7$ .

L'intensité intégrée du premier pic magnétique de Ce<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>Ge<sub>7</sub> est présentée à la figure II-21. La température d'ordre qui se déduit de cette courbe est identique à celle obtenue par les mesures magnétiques, soit  $T_N=7.2(2)$  K.

La première étape de détermination d'une structure magnétique consiste à indexer les pics de Bragg magnétiques. Cela revient à déterminer le (ou les) vecteur(s) de propagation qui sera (seront) associé(s) à la structure magnétique, c'est-à-dire de trouver sa périodicité. Pour cela, nous avons utilisé une méthode intuitive qui consiste à essayer des vecteurs de propagation simples.

Dans le cas de Ce<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>Ge<sub>7</sub>, les contributions magnétiques peuvent s'indexer dans la maille cristalline (a×b×c) mais obéissent à la règle de sélection  $h+k=2n+1$  interdite par le groupe d'espace Cmmm de la structure cristalline (cf. figures II-19 et II-20 pour l'indexation). Ainsi, les atomes Ce liés par la translation C [1/2 1/2 0] auront des moments magnétiques antiparallèles entre eux. La structure magnétique est associée au vecteur de propagation  $\vec{k} = (010)$ .

Il y a 6 atomes magnétiques dans une maille de Ce<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>Ge<sub>7</sub> (Ce(1) en site (2d) et Ce(2) en site (4d)), cela est équivalent à 3 atomes magnétiques par maille en comptant la translation de réseau C [1/2 1/2 0] qui génère l'autre moitié des atomes, soit Ce(1) [0 0 1/2], Ce(2') [0 y 0] et Ce(2'') [0 -y 0] (avec  $y=0.3169(2)$ ). Déterminer la structure magnétique de Ce<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>Ge<sub>7</sub> revient à déterminer 18 (3×6) composantes de moments magnétiques, soit finalement 9 (3×3) composantes de moments magnétiques à cause de la translation C [1/2 1/2 0].

Une telle détermination revient à proposer un ensemble de relations entre les moments portés par les différents atomes de cérium et pour cela, il est possible de réaliser une analyse de symétrie. Cette dernière peut se faire selon la théorie des groupes appliquée par Bertaut au problème de résolution des structures magnétiques [Bertaut 1968] : c'est une analyse des représentations irréductibles du groupe du vecteur de propagation et des composantes de moments magnétiques associées. Elle permet de classer systématiquement les différents types de structures possibles, en accord avec le groupe d'espace cristallographique, le vecteur de propagation et le site de l'atome considéré (pour plus de détails, cf. Annexe A-II qui rappelle également la démarche à suivre pour déterminer une structure magnétique). Nous avons

utilisé le programme BasIreps de Juan Rodriguez-Carvajal qui repose sur cette théorie de Bertaut.

***Théorie de Bertaut relative à un site (4d) du groupe d'espace Cmmm et au vecteur de propagation  $\vec{k} = (010)$***

En appliquant l'analyse de symétrie de Bertaut au groupe d'espace Cmmm avec le vecteur de propagation  $\vec{k} = (010)$ , nous avons obtenu 8 représentations irréductibles de dimension 1, notées  $\Gamma_1$  à  $\Gamma_8$ . La représentation  $\Gamma$ , qui décrit les propriétés de transformation des  $6 \times 3 = 18$  composantes de moments magnétiques portés par les six atomes de cérium de la maille unité, est une représentation réductible qui peut s'exprimer comme suit :  $\Gamma = \Gamma_{Ce1} + \Gamma_{Ce2}$  avec  $\Gamma_{Ce1} = \Gamma_3 + \Gamma_5 + \Gamma_7$  et  $\Gamma_{Ce2} = \Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5 + \Gamma_7 + \Gamma_8$ .

Elle permet d'obtenir les vecteurs propres de chacune des huit représentations irréductibles  $\Gamma_i$ , regroupées dans la tableau II-28. Seulement la moitié des atomes magnétiques est incluse dans cette table, la translation C  $[1/2 \ 1/2 \ 0]$  conduisant à un changement de signe du moment magnétique.

	<i>Ce(1) [0 0 1/2]</i>	<i>Ce(2') [0 y 0]</i>	<i>Ce(2'') [0 1-y 0]</i>
$\Gamma_3$	$m_x$	$M_x$	$M_x$
$\Gamma_8$		$M_x$	$- M_x$
$\Gamma_5$	$m_y$	$M_y$	$M_y$
$\Gamma_2$		$M_y$	$- M_y$
$\Gamma_7$	$m_z$	$M_z$	$M_z$
$\Gamma_4$		$M_z$	$- M_z$

*Tableau II-28 Résultats de l'analyse des représentations de Bertaut appliquée au groupe d'espace Cmmm avec le vecteur de propagation  $\vec{k} = (010)$  et pour chaque site de cérium.*

Ainsi, le résultat de cette analyse est un ensemble de modèles possibles qu'il nous faut tester successivement, dans le but de sélectionner celui qui offre le meilleur accord entre les diagrammes de diffraction de neutrons observés et calculés. La solution n'est pas nécessairement un vecteur propre mais peut être une combinaison linéaire des vecteurs propres associés à des représentations irréductibles différentes.

### ***Détermination de la structure magnétique de Ce<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>Ge<sub>7</sub>***

Comme pour les structures cristallines, les données ont été analysées par la méthode du profil de Rietveld à l'aide du programme Fullprof de Juan Rodriguez-Carvajal [*Rodriguez-Carvajal 1990*]. Nous avons utilisé les longueurs de diffusion neutronique et le facteur de forme du Ce<sup>3+</sup> provenant des références [*Sears 1992*] et [*Freeman 1979*] respectivement.

L'analyse par la théorie de Bertaut nous propose six hypothèses à tester.

Une première analyse des réflexions magnétiques observées nous permet d'écarter certaines hypothèses. En effet, les réflexions magnétiques les plus importantes apparaissant sur les diagrammes de diffraction de neutrons à basse température aux très bas angles ont pour indice, (010), (030), (050) et (070), ce qui suggère que les composantes du moment magnétique suivant les directions  $\vec{a}$  et  $\vec{c}$  sont prédominantes. Nous pouvons alors déjà exclure les hypothèses  $\Gamma_2$  et  $\Gamma_5$  pour lesquelles les moments magnétiques sont dirigés suivant l'axe  $\vec{b}$ .

Dans une seconde étape, nous avons réalisé des affinements pour départager les autres hypothèses, sur le diagramme de diffraction à 1.4 K et sur le diagramme de diffraction différence "1.4 K – 14.5 K". Cette dernière solution nous permet de travailler uniquement sur la phase magnétique, ce qui est parfois la seule solution envisageable quand les intensités magnétiques sont très faibles. A noter que lors de ces affinements, tous les paramètres cristallins ainsi que le facteur d'échelle sont fixés aux valeurs obtenues à 14.5 K, hormis la valeur du moment magnétique et les paramètres de forme des raies magnétiques (un profil de type pseudo-Voigt Thompson-Cox-Hastings modifiée a été utilisé et deux paramètres d'asymétrie ont été nécessaires pour prendre en compte la très forte asymétrie du pic (010) aux très bas angles).

Le tableau II-29 rassemble les résultats issus des affinements (réalisés avec 6 paramètres) avec le diagramme de diffraction de neutrons à 1.4 K. A noter que les modèles  $\Gamma_3$  et  $\Gamma_7$  conduisent à un moment magnétique de plus de 3  $\mu_B$ , ce qui n'est pas raisonnable pour un atome de cérium compte tenu de la valeur calculée pour un ion libre Ce<sup>3+</sup> ( $J=5/2$ ), à savoir :  $\mu = g_J J = 2.14 \mu_B$ . Le modèle conduisant au meilleur facteur de confiance ( $R_M=3.3$

%) est la représentation  $\Gamma_8$ . Le tableau II-30 présente les intensités observées et calculées à 1.4 K pour ce modèle.

$hkl$	$\Gamma_3$		$\Gamma_4$		$\Gamma_7$		$\Gamma_8$	
	Int <sub>obs.</sub>	Int <sub>calc.</sub>	Int <sub>obs.</sub>	Int <sub>calc.</sub>	Int <sub>obs.</sub>	Int <sub>calc.</sub>	Int <sub>obs.</sub>	Int <sub>calc.</sub>
<b>(0 1 0)</b>	14235	14306(131)	14235	14457(265)	14235	14368(203)	14235	14596(240)
<b>(0 3 0)</b>	182	576(119)	182	205(38)	182	443(104)	182	212(44)
<b>R<sub>M</sub> (%)</b>	8.6		4.7		8.3		<b>3.3</b>	
<b>m<sub>Ce(1)</sub> (μ<sub>B</sub>/Ce)</b>	3.17(7)				3.09(9)			
<b>M<sub>Ce(2)</sub> (μ<sub>B</sub>/Ce)</b>	0.52(8)		1.97(2)		0.6(1)		1.98(1)	

Tableau II-29 Résultat des affinements réalisés sur le diagramme de diffraction de neutrons à 1.4 K (avec 6 paramètres) de  $Ce_3Ni_2Ge_7$ ,  $R_M$  représente le facteur de Bragg pour la phase magnétique. Bien évidemment, la sélection de la meilleure structure magnétique n'est pas uniquement liée aux deux raies (010) et (030) mais nous les avons citées pour information.

$hkl$	$2\theta(^{\circ})$	Int <sub>obs</sub>	Int <sub>calc</sub>
<b>0 1 0</b>	5.46	14235	14596(240)
<b>0 3 0</b>	16.43	182	212(44)
<b>0 5 0</b>	27.55	157	149(12)
<b>0 1 1</b>	33.43	807	763(47)
<b>1 2 0</b>	35.26	49	43(7)
<b>0 3 1</b>	37.04	58	79(15)
<b>0 7 0</b>	38.95	238	308(54)
<b>1 4 0</b>	40.35	185	185(4)
<b>0 5 1</b>	43.48	105	114(9)
<b>1 6 0</b>	47.82	87	82(6)
<b>1 2 1</b>	49.03	210	226(15)
<b>0 9 0</b>	50.76	136	134(2)
<b>0 7 1</b>	51.92	657	333(102)
<b>1 4 1</b>	53.04	400	397(5)

Tableau II-30 Intensités calculées et observées des réflexions magnétiques de  $Ce_3Ni_2Ge_7$  correspondant à un facteur de Bragg magnétique  $R_M=3.3\%$ .

Ce modèle décrit une structure magnétique dont les moments portés par le cérium sont dirigés suivant l'axe  $\vec{a}$  (figure II-22). Seul le cérium Ce(2) en site (4i) est porteur d'un moment magnétique ordonné. Le cérium Ce(1) en site (2d) n'est pas porteur d'un moment magnétique ordonné à 1.4 K. Il y a donc des couplages ferromagnétiques au sein des prismes trigonaux  $[Ce(2)_6]$ , deux couches successives de prismes trigonaux (selon  $\vec{b}$ ) étant couplées antiferromagnétiquement entre elles.



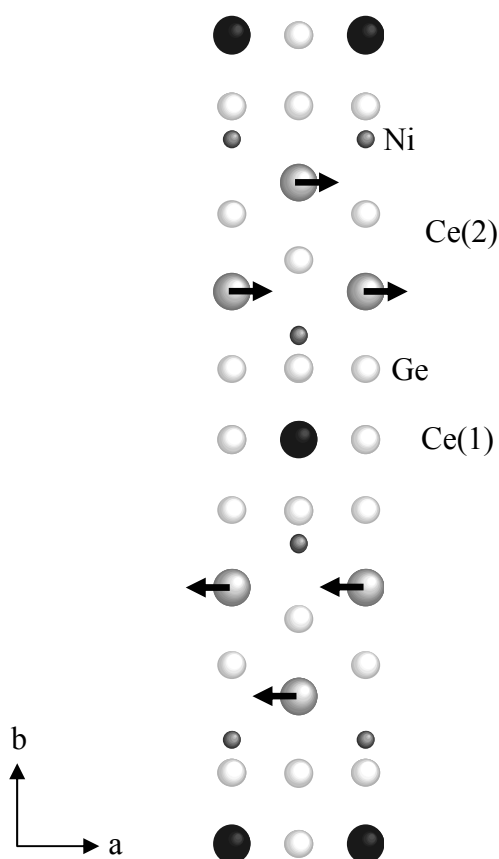


Figure II-22 Structure magnétique (correspondant à la représentation  $\Gamma_8$ ) de  $Ce_3Ni_2Ge_7$  associée au vecteur  $\vec{k} = (010)$  et représentée dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$ .

Ce modèle est obtenu de 1.4 K à  $T_N$ . Les affinements réalisés nous ont permis d'affiner une valeur de moment magnétique porté par Ce(2). La figure II-23 (a) montre la variation thermique de la valeur de ce moment magnétique ordonné. La valeur à saturation du moment magnétique de Ce(2) :  $M_{satCe(2)} = 1.98(2) \mu_B$  à 1.4 K est inférieure à la valeur théorique calculée pour l'ion libre  $Ce^{3+}$  :  $2.14 \mu_B$  ( $\mu = g_J J$  avec  $J=5/2$  et  $g_J=6/7$ ).

Nous avons comparé la courbe de variation thermique des valeurs de moment magnétique avec une fonction de Brillouin calculée pour  $J=5/2$  ( $Ce^{3+}$ ) et  $J=1/2$  (doublet fondamental), normalisée à la valeur à saturation  $1.98(2) \mu_B$  du moment magnétique observé. Nous rappelons brièvement l'expression de l'aimantation dans le cadre de la théorie quantique du paramagnétisme où un atome de nombre quantique de moment cinétique  $J$ , placé dans un

champ magnétique, possède  $2J+1$  niveaux d'énergie également espacés :  $M = NgJ\mu_B B_J(x)$ ,

$x \equiv \frac{gJ\mu_B B}{k_B T}$  où la fonction de Brillouin est définie par :

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{(2J+1)x}{2J}\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{x}{2J}\right).$$

Un écart à cette loi est observé sur la figure II-23 (b), cependant le paramétrage avec  $J=1/2$  s'accorde mieux avec nos résultats expérimentaux, ce qui suggère que le comportement de notre composé n'entre pas dans le cadre d'un modèle d'ions libres  $Ce^{3+}$ . Ce résultat est en accord avec des ions  $Ce^{3+}$  fortement hybridés avec les électrons de conduction.

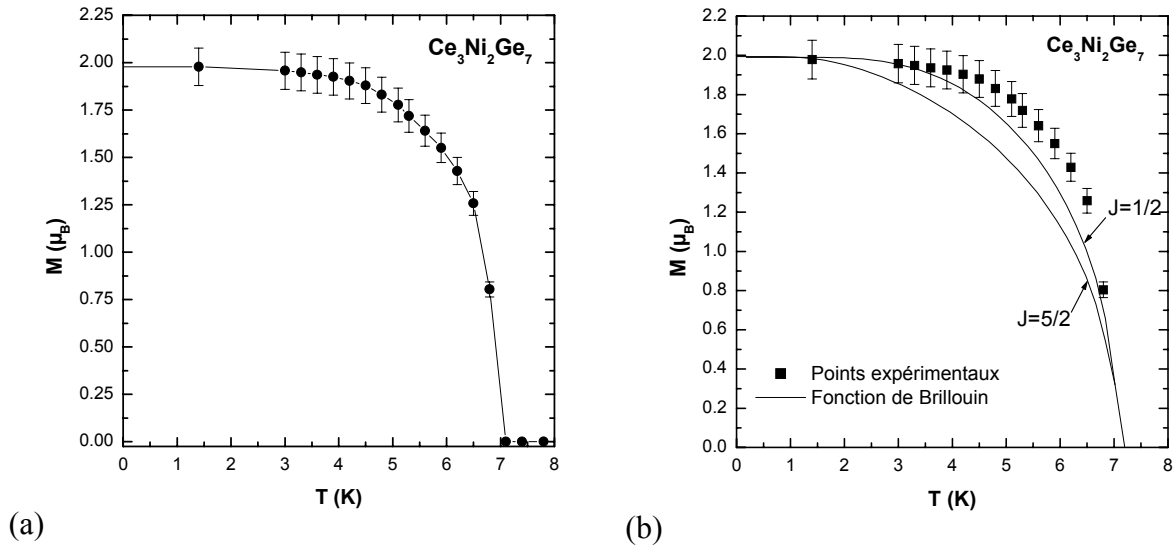


Figure II-23 Variation thermique de la valeur du moment magnétique porté par Ce2 dans  $Ce_3Ni_2Ge_7$  (a) résultats issus de l'affinement à toutes les températures ; (b) comparaison avec une fonction de Brillouin associée à  $J=5/2$ ,  $1/2$  respectivement et normalisée pour un moment à saturation de  $1.98(2) \mu_B$ .

### Détermination de la structure magnétique de $Ce_3Ni_2Sn_7$

De la même façon, nous avons étudié  $Ce_3Ni_2Sn_7$  par diffraction neutronique à basse température, entre 1.4 K et 10 K. A 10.0 K, le diagramme de diffraction neutronique de  $Ce_3Ni_2Sn_7$  a été affiné de manière à obtenir les valeurs des paramètres cristallins:  $a=4.5508(5)$  Å,  $b=27.213(3)$  Å et  $c=4.5502(5)$  Å (affinement réalisé avec 10 paramètres et associé aux facteurs de confiance suivants :  $R_B=8.8$  %,  $R_p=16.9$  %,  $R_{wp}=16.9$  %,  $R_{exp}=1.3$ % et  $\chi^2=169$ ).

La figure II-24 présente l'ensemble des diagrammes de diffraction de neutrons relatifs à  $Ce_3Ni_2Sn_7$ . Un pic diffus dû au cryostat utilisé est observé vers  $2\theta=7^\circ$ , ce qui perturbe le pied du pic magnétique le plus intense  $(010)_M$ . Ce pic diffus n'est pas présent sur les diagrammes relatifs au germaniure car ces derniers ont été collectés avec un autre cryostat.

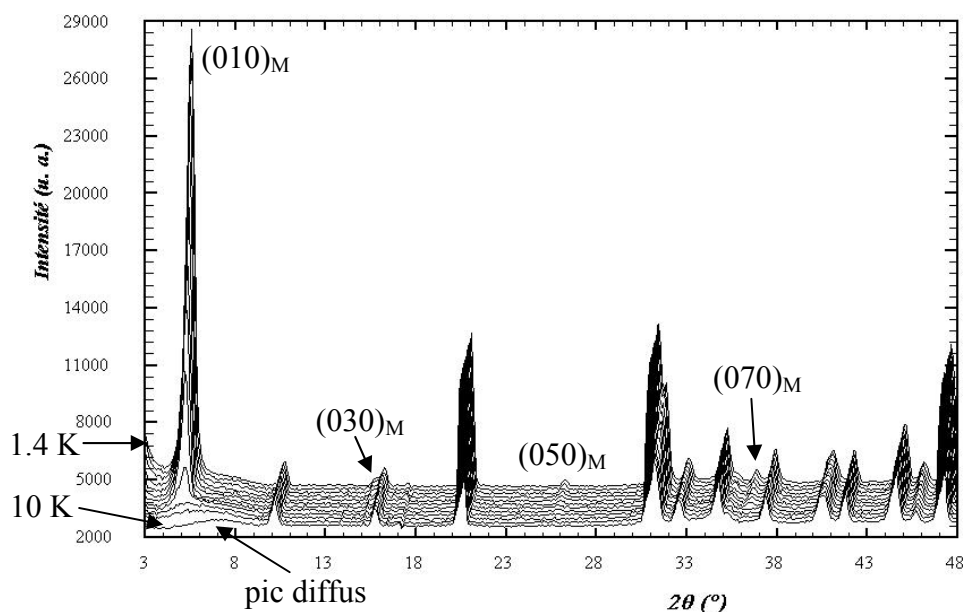


Figure II-24 Diagrammes de diffraction de neutrons ( $\lambda=2.426 \text{ \AA}$ ) de  $Ce_3Ni_2Sn_7$  de 10.0 K (1<sup>er</sup> plan) à 1.4 K (dernier plan). L'intervalle entre les températures n'est pas respecté.

La figure II-25 compare les diagrammes de diffraction différence ("basse température - haute température") pour les deux composés isotypes  $Ce_3Ni_2Ge_7$  ("1.4 K - 14.5 K") et  $Ce_3Ni_2Sn_7$  ("1.4 K - 10 K"). Ces diagrammes présentent de grandes similitudes. Cependant, les pics de Bragg magnétiques de  $Ce_3Ni_2Sn_7$  sont plus faibles en intensité et à des angles plus petits que ceux de  $Ce_3Ni_2Ge_7$ . Ceci s'explique par les paramètres de maille qui sont plus grands dans le cas du stannure que dans le germaniure, ce qui déplace les pics de Bragg vers des angles plus élevés pour ce dernier. Les plus faibles intensités observées pour  $Ce_3Ni_2Sn_7$  suggèrent que le moment magnétique porté par le cérium dans  $Ce_3Ni_2Sn_7$  a une valeur plus faible que dans  $Ce_3Ni_2Ge_7$ .

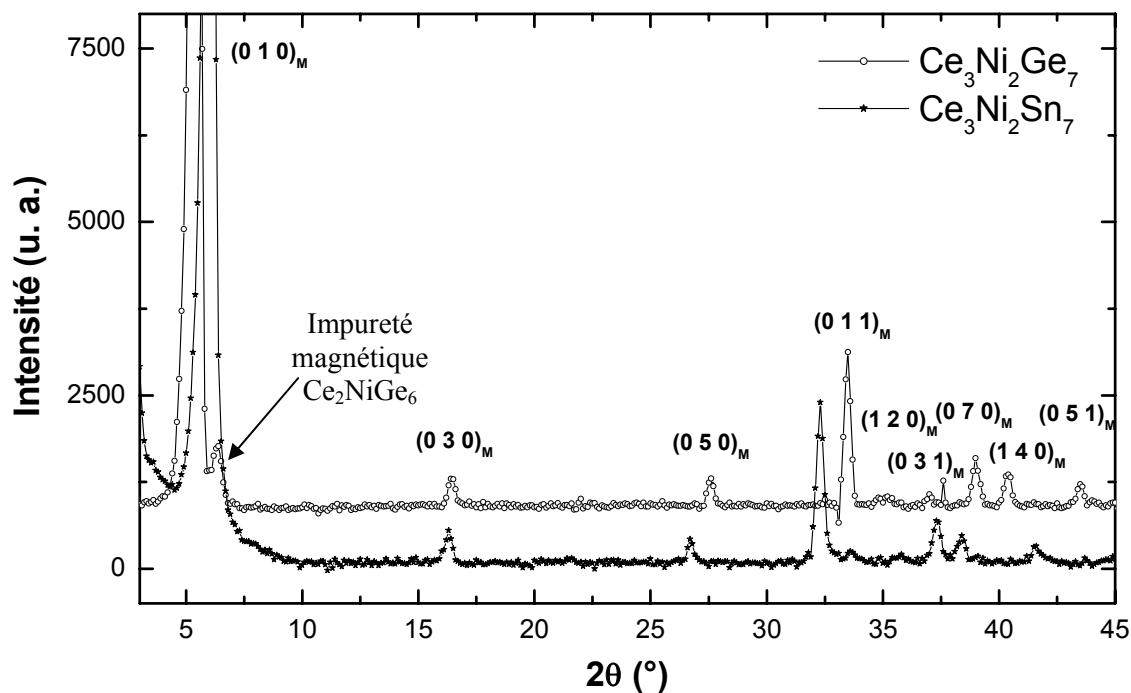


Figure II-25 Diagrammes de diffraction de neutrons de  $Ce_2Ni_3Ge_7$  et  $Ce_3Ni_2Sn_7$  ( $\lambda=2.426 \text{ \AA}$ ) : différence entre celui enregistré à basse température et celui enregistré à haute température, respectivement "1.4 K - 14.5 K" et "1.4 K - 10 K". La raie magnétique  $(010)_M$  a été tronquée pour une meilleure clarté.

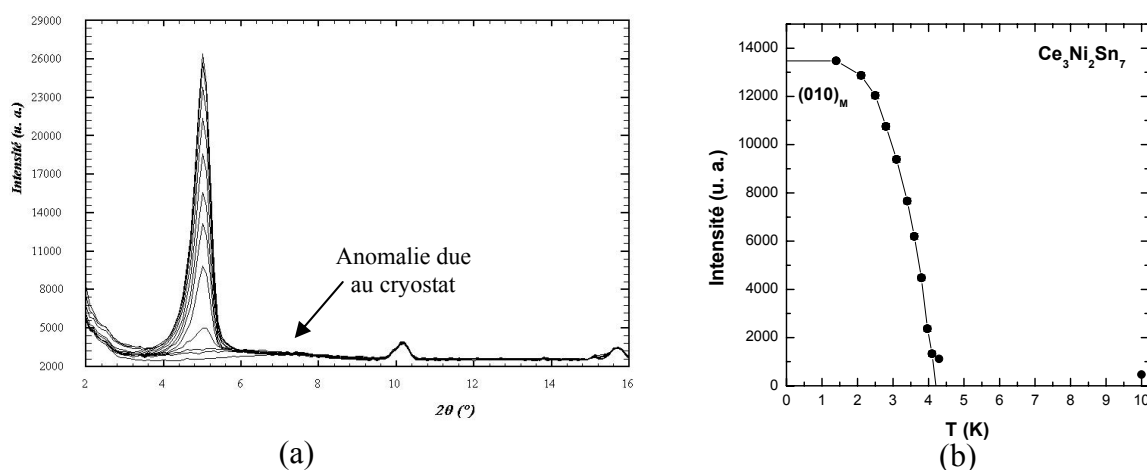


Figure II-26 (a) Zoom sur la raie magnétique  $(010)_M$  de  $Ce_3Ni_2Sn_7$  et (b) intensité intégrée de cette raie.

Un zoom sur la raie magnétique (010)<sub>M</sub> de Ce<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>Sn<sub>7</sub> montre un niveau du bruit de fond à 4.1 K et 4.3 K qui est largement supérieure à celui à 10.0 K (figure II-26 (a)). La variation thermique de l'intensité intégrée du pic (010)<sub>M</sub> met en évidence une température de transition proche de 4.0(2) K; cependant à 4.1 K et 4.3 K, de l'intensité résiduelle persiste. Cet effet peut être attribuer à de l'ordre à courte distance, phénomène qui n'avait pas été observé dans le germaniure isotype.

Les moments magnétiques dans Ce<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>Sn<sub>7</sub> s'ordonnent en dessous de 4.0(2) K suivant le même modèle antiferromagnétique retenue pour Ce<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>Ge<sub>7</sub> (représentation Γ<sub>8</sub>). L'affinement réalisé avec ce modèle sur le diagramme de diffraction neutrons à 1.4 K avec 5 paramètres conduit au facteur de confiance : R<sub>M</sub>=5.4 %. Le tableau II-31 présente les intensités observées et calculées correspondantes à 1.4 K.

<i>h k l</i>	<i>2θ</i> (°)	<i>Int<sub>obs</sub></i>	<i>Int<sub>calc</sub></i>
<b>0 1 0</b>	5.11	12773	12929(2)
<b>0 3 0</b>	15.37	163	195(7)
<b>0 5 0</b>	25.76	79	116(12)
<b>0 1 1</b>	31.37	628	658(2)
<b>1 2 0</b>	32.65	29	38(1)
<b>0 3 1</b>	34.71	62	74(1)
<b>0 7 0</b>	36.36	223	262(4)
<b>1 4 0</b>	37.41	108	166(2)
<b>0 5 1</b>	40.68	130	90(2)
<b>1 6 0</b>	44.37	90	76(2)
<b>0 9 0</b>	47.31	94	121(1)
<b>0 7 1</b>	48.47	84	141(2)
<b>1 4 1</b>	49.3	408	352(6)

Tableau II-31 Intensités calculées et observées des réflexions magnétiques de Ce<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>Sn<sub>7</sub> correspondant à un facteur de Bragg magnétique R<sub>M</sub>=5.4 %.

Ce modèle a été affiné avec un profil de raie de type pseudo-Voigt Thompson-Cox-Hastings modifiée. Le paramètre Y de cette fonction peut être relié directement à une longueur de corrélation par la formule suivante :  $L = \frac{2}{\pi^2} \frac{180\lambda}{Y}$  avec λ, la longueur d'onde utilisée. Ainsi, ces affinements, réalisés à toutes les températures que nous avons à disposition, ont permis d'obtenir une variation thermique de la valeur du moment magnétique ordonné (figure II-27) ainsi qu'une longueur de corrélation. La valeur du moment à saturation à 1.4 K est inférieure à celle du germaniure : M<sub>satCe(2)</sub>=1.67(2) μ<sub>B</sub>. Cette évolution du moment

magnétique est proche de celle d'une fonction de Brillouin pour laquelle  $J=1/2$ . De 1.4 K à 4.0 K, la longueur de corrélation est constante et égale à  $L=330(15)$  Å. A 4.1 K et à 4.3 K, l'ordre magnétique persiste mais à plus courte distance :  $L\sim 75(5)$  Å.

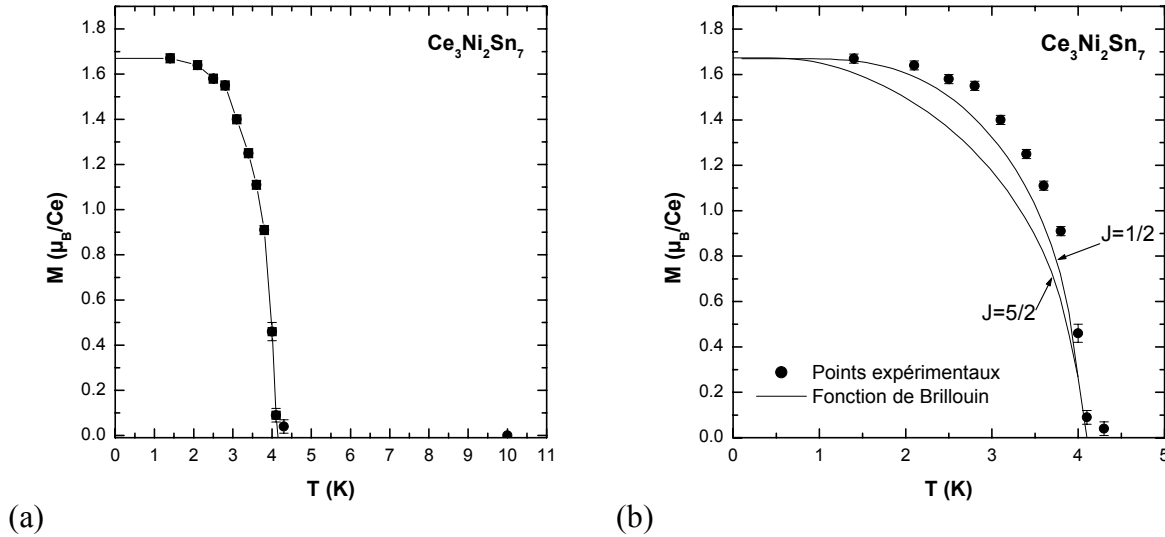


Figure II-27 Variation thermique du moment porté par Ce2 dans  $Ce_3Ni_2Sn_7$  (a) résultats issus de l'affinement à toutes les températures ; (b) comparaison avec une fonction de Brillouin associée à  $J=5/2$ ,  $1/2$  respectivement et normalisée pour un moment à saturation de  $1.67(2) \mu_B$ .

Ainsi,  $Ce_3Ni_2Ge_7$  et  $Ce_3Ni_2Sn_7$  présentent la même structure magnétique avec des atomes Ce(2) en site (4i) porteurs de moments magnétiques dirigés suivant l'axe  $\vec{a}$  et des atomes de cérium Ce(1) en site (2d) non porteurs de moments magnétiques ordonnés jusqu'à 1.4 K. Cependant, dans le stannure, cet ordre persiste à plus courte distance autour de la température d'ordre.

Un arrangement magnétique comparable a été mis en évidence précédemment dans le stannure binaire  $Ce_2Sn_5$ , qui cristallise dans une surstructure de  $CeSn_3$  et qui est bien connu comme composé de valence intermédiaire [Bonnet 1994] (figure II-28). Dans  $Ce_2Sn_5$ , les atomes de cérium occupent deux sites cristallographiques identiques à ceux trouvés dans  $Ce_3Ni_2Sn(Ge)_7$  : Ce(1) se trouvant dans des cubooctaèdres  $[Sn_{12}]$  et Ce(2) formant des prismes trigonaux  $[Ce(2)_6]$ . En dessous de  $T_N=2.9$  K, les mesures de spectroscopie neutronique inélastique révèlent la coexistence d'atomes Ce(1) non magnétiques et d'atomes Ce(2) magnétiques dans  $Ce_2Sn_5$ . Les atomes de Ce(2) forment des couches de prismes trigonaux ferromagnétiques tandis que les atomes Ce(1) ont un comportement de valence intermédiaire.

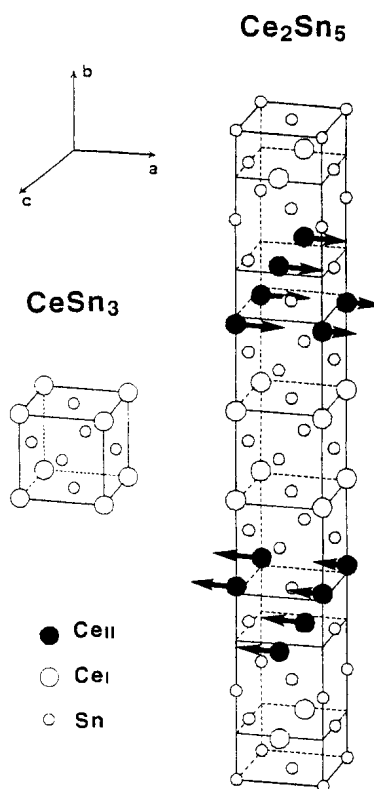


Figure II-28 Structure magnétique de  $Ce_2Sn_5$  [Bonnet 1994].

A la vue de ces résultats, nous avons voulu savoir quelle était la valence de chacun de ces atomes de cérium dans des sites différents. L'absorption X au seuil  $L_{III}$  du cérium est une technique qui permet de répondre à cette question.

### II.C.1.c Etude par absorption X

La région dite XANES correspond à un domaine d'énergie qui s'étend jusqu'à 50 eV après la discontinuité d'absorption. La comparaison de spectres XANES des composés étudiés à ceux de composés modèles permet d'obtenir des informations sur la distribution des niveaux électroniques dans les solides. En effet, l'absorption des rayons X, régie par les règles de sélection, conduit à un transfert électronique, entre un niveau de cœur et le continuum situé au dessus du niveau de Fermi.

La position du pic principal d'absorption est caractéristique d'une transition déterminée. Ainsi dans le cas du cérium, l'énergie de la transition  $L_{III}$  ( $2p_{3/2} \rightarrow 5d$ ) du cérium entre ses niveaux  $2p_{3/2}$  et les états collectifs  $5d$  va dépendre de l'effet d'écran dû aux électrons  $4f$ . Ainsi un spectre présentant une structure à deux pics séparés de 8-9 eV est caractéristique des

composés du cérium de valence intermédiaire. Cette structure correspond à une transition électronique entre l'état initial  $2p_{3/2}$  et les états vides  $5d$ , en présence de deux occupations  $4f^n$  différentes ( $4f^0$  et  $4f^1$ ) dans l'état final. Une absorption à basse énergie vers 5725 eV est attribuée à la transition entre les états  $2p^64f^1$  vers  $2p^54f^15d^1$  tandis que celle observée vers 5733 eV est due à la transition entre les états  $2p^64f^0$  et les états  $2p^54f^05d^1$ .

Les mesures d'absorption X réalisées sur  $Ce_3Ni_2Ge_7$  et  $Ce_3Ni_2Sn_7$  indiquent (figure II-29) :

- un seul pic d'absorption vers 5725 eV pour le stannure, ce qui montre clairement que le cérium est purement trivalent ( $Ce^{3+}$ ) dans ce composé;
- un pic d'absorption vers 5725 eV ainsi qu'un épaulement vers 5733 eV pour le germaniure, ce qui montre la présence des deux configurations  $4f^0$  et  $4f^1$  et que le cérium est de valence intermédiaire dans ce germaniure.

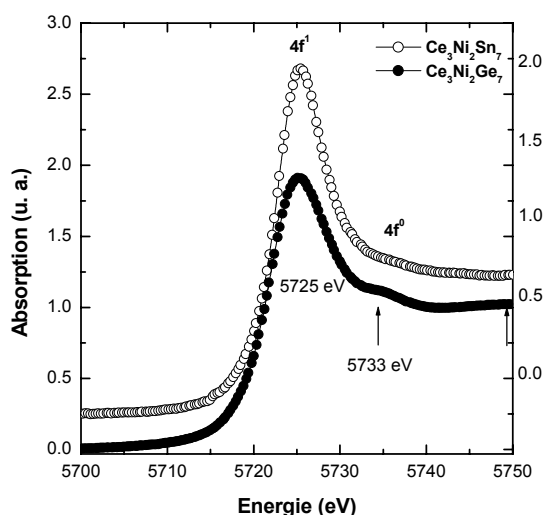


Figure II-29 Spectres d'absorption X au seuil  $L_{III}$  du cérium à température ambiante pour  $Ce_3Ni_2Ge_7$  et  $Ce_3Ni_2Sn_7$  (pour plus de clarté le spectre du stannure est déplacé verticalement).

Rappelons qu'il y a deux sites cristallographiques différents dans ces composés. Deux hypothèses s'offrent alors pour le composé  $Ce_3Ni_2Ge_7$  :

- les deux sites du cérium ont un comportement de valence intermédiaire;
- ou un site contient du cérium trivalent et l'autre site du cérium de valence intermédiaire.

La structure magnétique de  $Ce_3Ni_2Ge_7$  est en accord avec la seconde hypothèse.

Ces observations ont été complétées par un calcul de la valence [Isnard 1999] utilisant une technique de déconvolution du spectre  $L_{III}$ . Le procédé de déconvolution est basé sur une



fonction arctangente qui décrit la transition de l'état 2p au continuum d'énergie et sur une fonction de Lorentz qui prend en compte la densité 5d des états inoccupés et le temps de vie du trou créé dans la couche 2p. Ce paramétrage de spectres  $L_{III}$  est la méthode utilisée par Röhler [Röhler 1985]. Généralement, les spectres au seuil  $L_{III}$  du cérium présentent deux raies blanches correspondant aux états finaux  $2p^54f^1$  et  $2p^54f^0$  et la valence moyenne est calculée à partir des intensités relatives de ces deux seuils. Chaque raie blanche est décomposée en une fonction arctangente et en une fonction lorentzienne. Bien que cette interprétation simplifiée soit critiquée et bien que le rapport des intensités des deux structures au seuil  $L_{III}$  ne soit pas rigoureusement égal au nombre d'occupation 4f, Malterre a démontré que cette approche phénoménologique donne des informations sur le mélange de configurations de l'état fondamental [Malterre 1991]. Cette technique s'est avérée très sensible au faible changement dans la configuration électronique du cérium.

Pour nos composés, l'état de valence affinée est de 3.03(1) pour  $Ce_3Ni_2Ge_7$  et de 3.00(1) pour  $Ce_3Ni_2Sn_7$ . Ainsi, le stannure présente des états 4f plus localisés que le germaniure.

### II.C.2 $CeNiGe_3$

#### *II.C.2.a Mesures magnétiques, électriques et de chaleur spécifique*

L'établissement d'un ordre antiferromagnétique en dessous de  $T_N=5.5(2)$  K est confirmé par la variation thermique de l'aimantation (figure II-30 (a)) qui révèle un net pic à 5.5 K suivi d'une chute à plus basse température. Das et al. prévoit une température d'ordre inférieure (4.2 K) [Das 1997]. L'inverse de la susceptibilité magnétique suit au dessus de 80 K une loi de Curie-Weiss (figure II-30 (b)) avec les paramètres suivants : un moment magnétique effectif  $\mu_{eff}=2.78(1) \mu_B/at.$  Ce (valeur proche de la valeur théorique calculée pour un ion libre  $Ce^{3+} : \mu_{eff}=2.54 \mu_B/at.$  Ce) et une température de Curie paramagnétique  $\theta_p=-18(3)$  K, valeurs en accord avec Das et al. [Das 1997]. La température de Curie paramagnétique négative confirme la nature antiferromagnétique des interactions et la valeur du moment indique la présence de moments magnétiques localisés sur les atomes de cérium.

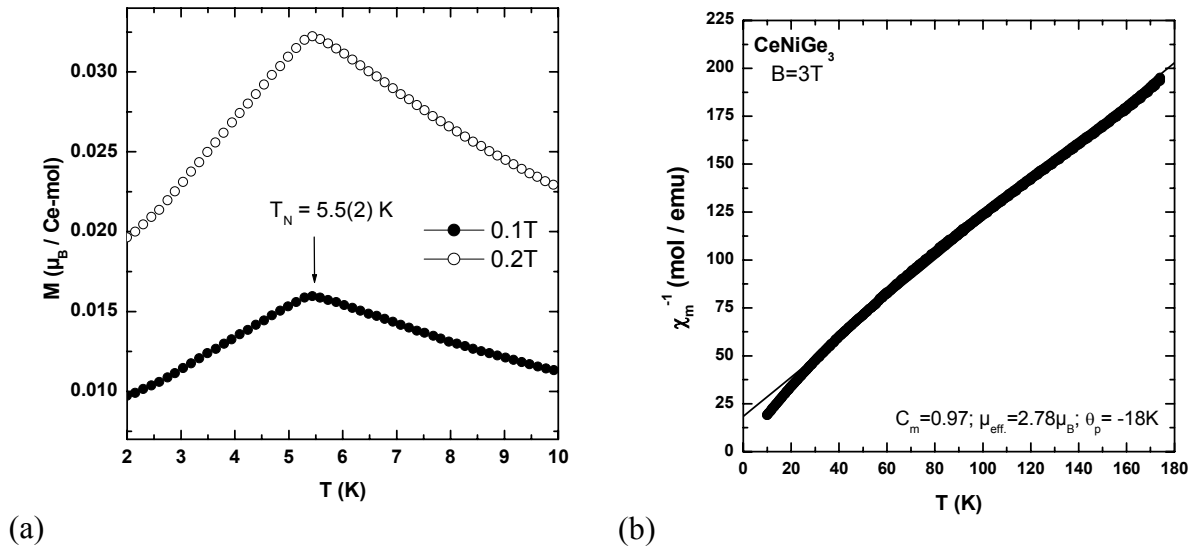


Figure II-30 Variation thermique de l'aimantation (a) et de l'inverse de la susceptibilité magnétique (b) de  $\text{CeNiGe}_3$ .

Des mesures de susceptibilité alternative ont été réalisées pour compléter ces mesures magnétiques. Elles peuvent être réalisées de deux façons : (i) sans champ statique en faisant varier la fréquence du champ alternatif ou (ii) à fréquence fixe en appliquant un champ statique de différentes valeurs.

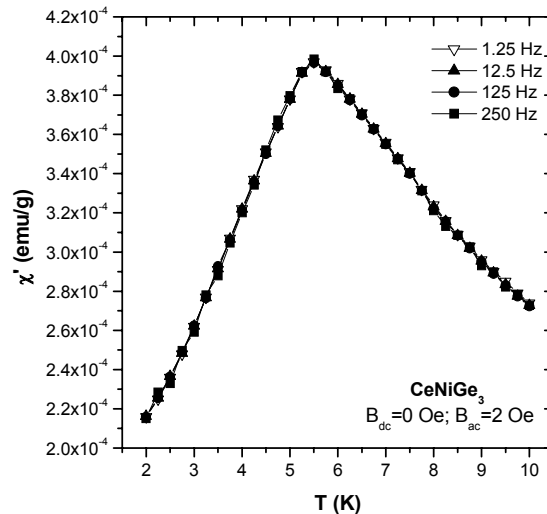


Figure II-31 Variation thermique de la partie réelle de la susceptibilité alternative  $\chi_{ac}$  de  $\text{CeNiGe}_3$  pour différentes valeurs de la fréquence du champ alternatif appliqué ( $B_{ac}=0.2$  T).

La figure II-31 montre la partie réelle de la susceptibilité magnétique alternative ( $\chi'$ ) déterminée pour différentes fréquences sur l'échantillon  $\text{CeNiGe}_3$ . L'ensemble des courbes

$\chi^2=f(T)$  montre un maximum à 5.5(2) K, indiquant un ordre antiferromagnétique à température, ce qui confirme les résultats précédents. Aucune dépendance en fonction de la fréquence n'est observée, ce qui exclut la possibilité d'un état verre de spin pour  $CeNiGe_3$  comme cela fut annoncé par Das et al. [Das 1997].

La figure II-32 (a) montre la variation de l'aimantation en fonction d'un champ appliqué externe en dessous de  $T_N=5.5$  K. A  $T=2$  K ou 3 K, l'aimantation varie linéairement en fonction du champ jusqu'à  $\mu_0H=1$  T; ensuite elle augmente plus rapidement à des champs plus élevés, suggérant une transition métamagnétique. A  $T=2$  K (figure II-32 (b)), deux maxima sont observés dans la dérivée de la courbe  $dM/d\mu_0H=f(\mu_0H)$  révélant un diagramme de phase magnétique ( $\mu_0H$ -T) complexe.

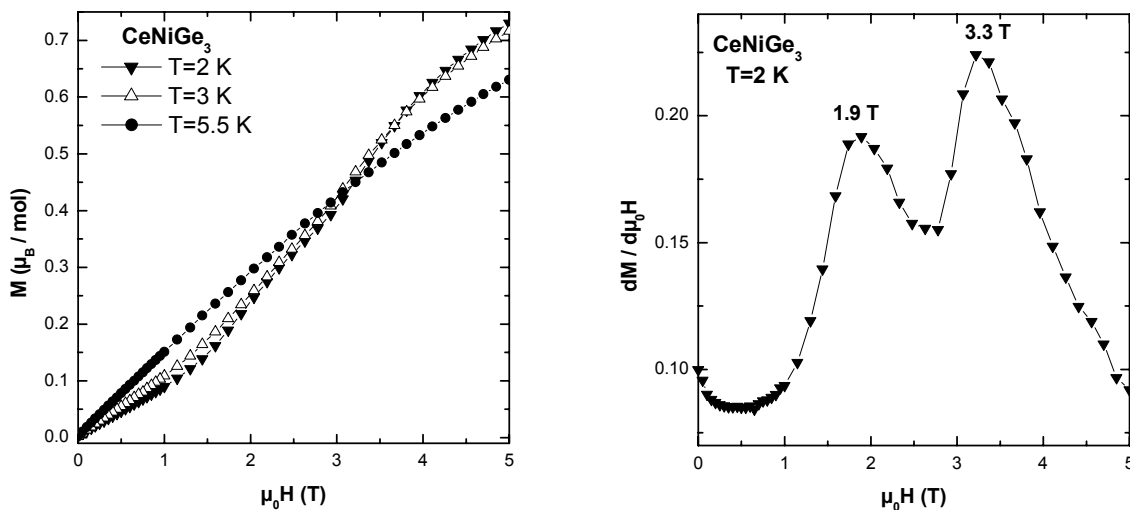


Figure II-32 (a) Variation de l'aimantation en fonction du champ appliqué pour différentes températures; (b) Variation à  $T=2$  K de la dérivée de la courbe  $dM/d\mu_0H$ .

La courbe de la dépendance thermique de la résistivité électrique réduite du germaniure  $CeNiGe_3$  montre certaines caractéristiques d'un système Kondo magnétiquement ordonné (figure II-33) : (i) une forte décroissance en dessous de 5.5 K associée à l'établissement de l'ordre antiferromagnétique; (ii) un plateau entre 6 K et 14 K, (iii) une courbure vers 80 K, caractéristique d'un effet dû au champ cristallin puis (iv) une faible variation de 90 K à 240 K.

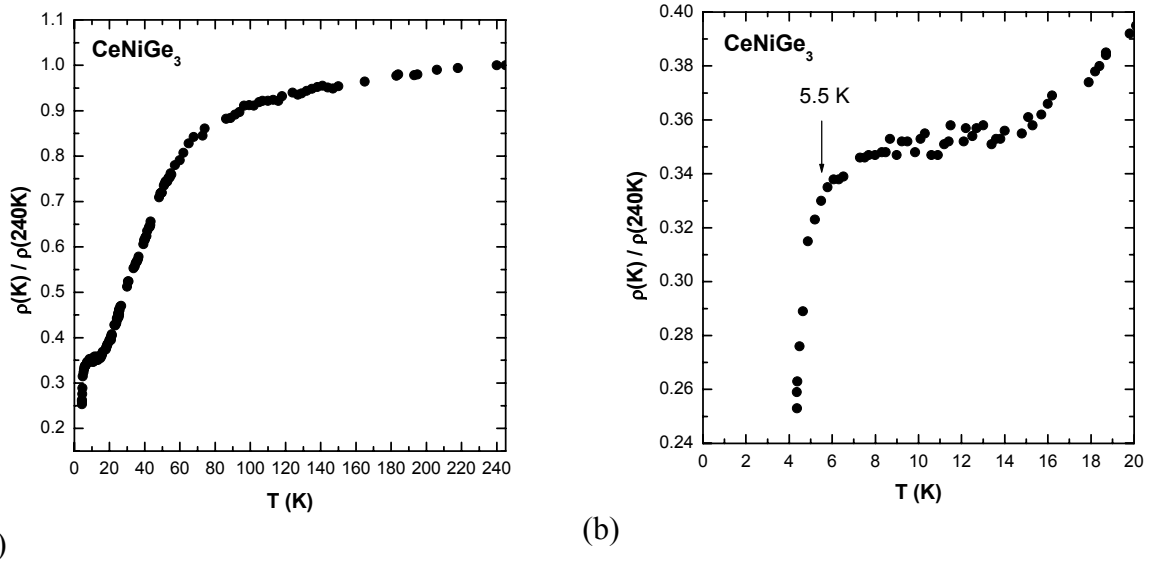


Figure II-33 Variation thermique de la résistivité électrique réduite de  $CeNiGe_3$  : (a)  $4.2 K < T < 240 K$  et (b)  $4.2 K < T < 20 K$ .

Tous ces résultats confirment que  $CeNiGe_3$  s'ordonne antiferromagnétiquement en dessous de  $T_N = 5.5(2)$  K, cette transition ayant été également observée récemment par Pikul et al. [Pikul 2002]. Nous avons voulu confirmer ce comportement magnétique par des mesures de chaleur spécifique.

Deux anomalies sont observées dans la courbe  $C=f(T)$  de la chaleur spécifique de  $CeNiGe_3$  (figure II-34 (a)) : (i) un pic important vers 5.1 K et (ii) un large épaulement vers 4.1 K, mieux visible sur la courbe  $C/T=f(T^2)$  (figure II-34 (b)). Ces mesures suggèrent que  $CeNiGe_3$  possède deux températures d'ordre alors que les mesures magnétiques n'avaient révélé qu'une seule transition à  $T=5.5$  K. Ce résultat est similaire à celui rapporté pour  $CeCoGe_3$ , un germaniure ternaire qui présente deux transitions magnétiques à  $T \approx 21$  K et  $T \approx 18$  K [Pecharsky 1993].

L'analyse de la courbe  $C/T=f(T^2)$  avec une loi de type  $C/T = \gamma + \beta T^2$  en dessous de 1.5 K conduit à un facteur électronique  $\gamma = 22.5 \text{ mJmol}^{-1}\text{K}^{-2}$  (figure II-34 (c)).

L'entropie magnétique à  $T_N$  peut se déduire de l'aire sous la courbe  $C_m/T=f(T)$  (figure II-34 (d)),  $C_m$  étant la contribution magnétique seule après avoir retiré la contribution due aux phonons (cette dernière étant déduite des données à plus haute température). A  $T_N = 5.1$  K, l'entropie magnétique vaut environ 74 % de  $R \ln 2 = 5.76 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-2}$ , correspondant à la valeur de l'entropie pour un doublet fondamental. Ce comportement peut être interprété comme une

conséquence de la présence des interactions de type Kondo. En l'absence d'ordre magnétique à courte distance, une raison plausible pour cette diminution de  $S_M(T_N)$  est due à la dégénérescence du doublet fondamental qui serait partiellement levée par la présence des interactions de type Kondo.

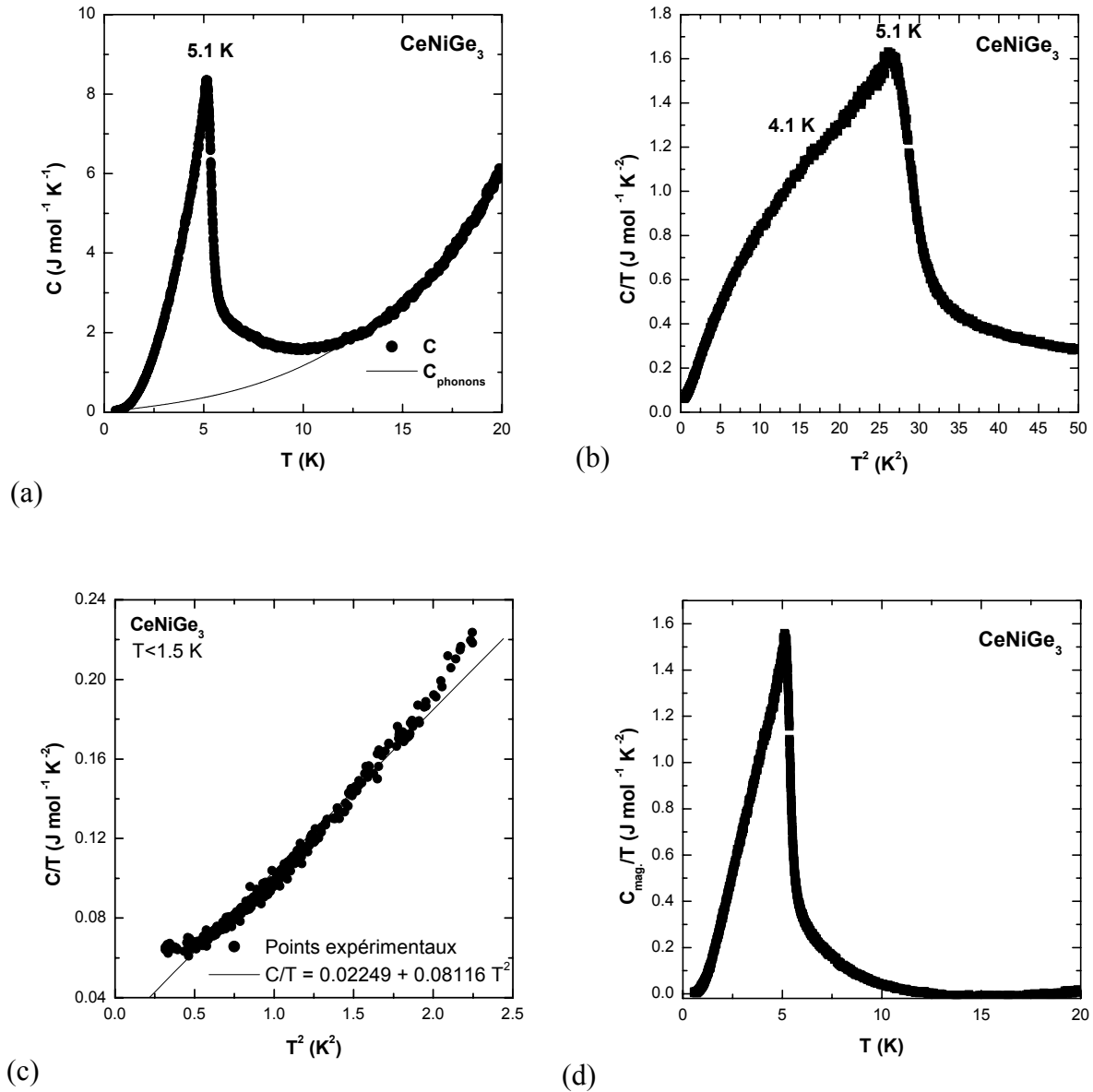


Figure II-34 Variation thermique de la chaleur spécifique de  $CeNiGe_3$  : (a)  $C$  en fonction de  $T$  ainsi que la contribution due aux phonons déduite des valeurs à haute température ( $T < 10$  K); (b)  $C/T = f(T^2)$ ; (c) paramétrage en dessous de  $T = 1.5$  K avec  $C/T = \gamma + \beta T^2$  et (d) la contribution magnétique de la chaleur spécifique  $C_{mag.}/T = f(T)$ .

### ***Notion d'entropie magnétique***

L'entropie est une fonction d'état qui sert à mesurer le degré de désordre d'un système.

De la même façon, l'entropie magnétique mesure l'état de désordre magnétique d'un système. Elle est donc, à une température donnée, une fonction décroissante du champ magnétique appliqué; de même, dans un champ donné, elle est une fonction croissante de la température. Elle peut s'exprimer en fonction du terme magnétique de la chaleur spécifique :

$$S_M(T_L) = \int_0^{T_L} \frac{C_M(T)}{T} dT \text{ avec } C_M(T) = C_p(T) - \gamma T - \beta T^3.$$

Dans le cadre d'une interprétation statistique, l'entropie dépend de la probabilité associée à l'état macroscopique du système et vaut :  $S = k \ln \Omega$  où k est la constante de Boltzmann et  $\Omega$  la probabilité thermodynamique de l'état du système, c'est-à-dire le nombre d'arrangements microscopiques possibles pour un état macroscopique donné (ou  $S = R \ln \Omega$  par mol car  $k=R/N_a$  avec  $R \cong 8.32 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ , la constante des gaz parfaits et  $N_a$ , le nombre d'Avogadro).

### ***Calcul de l'entropie magnétique pour un ion Ce<sup>3+</sup> dans le cas d'un doublet fondamental***

Dans le cas d'un ion Ce<sup>3+</sup> (terme spectroscopique : <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> car L=3, S=1/2 et J=5/2), l'effet d'un champ cristallin conduit à 3 niveaux au plus (doublets). Dans le cas d'un champ cristallin de symétrie cubique, nous obtenons un doublet ( $\Gamma_7$ ) et un quadruplet ( $\Gamma_8$ ). Ainsi, si l'état fondamental est un doublet, la probabilité pour que le spin 1/2 soit sur un de ces deux niveaux est de 50 %. Le nombre d'arrangements possibles dans ce cas-là est alors égal à 2 :  $\Omega=2$ . Ainsi, dans le cas d'un doublet fondamental, l'entropie magnétique pour une mole d'ion Ce<sup>3+</sup> est égale à :  $S_M = R \ln 2$ .

*Ainsi, CeNiGe<sub>3</sub> est un système Kondo magnétiquement ordonné, comme le composé étudié précédemment Ce<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>Ge<sub>7</sub> avec qui il partage de nombreuses relations structurales. Les atomes de cérium Ce(1) au milieu des cubooctaèdres [Ge<sub>12</sub>] dans Ce<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>Ge<sub>7</sub> présente un caractère de valence intermédiaire. Or, ces atomes de cérium ont disparu dans la structure CeNiGe<sub>3</sub>. Nous avons alors voulu vérifier par des mesures d'absorption X que le caractère de valence intermédiaire est supprimé dans CeNiGe<sub>3</sub>.*

### II.C.2.b Absorption X

La figure II-35 présente le spectre d'absorption X du composé  $CeNiGe_3$  à 300 K comparé à celui du composé  $Ce_3Ni_2Ge_7$ . Un seul pic d'absorption est observé vers 5725 eV sur le spectre du  $CeNiGe_3$ , au lieu d'un pic vers 5725 eV et un épaulement vers 5733 eV sur celui de  $Ce_3Ni_2Ge_7$ , ce qui montre que le cérium est purement trivalent ( $Ce^{3+}$ ) dans  $CeNiGe_3$ . Ainsi, le caractère de valence intermédiaire a disparu en passant du germaniure  $Ce_3Ni_2Ge_7$  à l'autre germaniure  $CeNiGe_3$ .

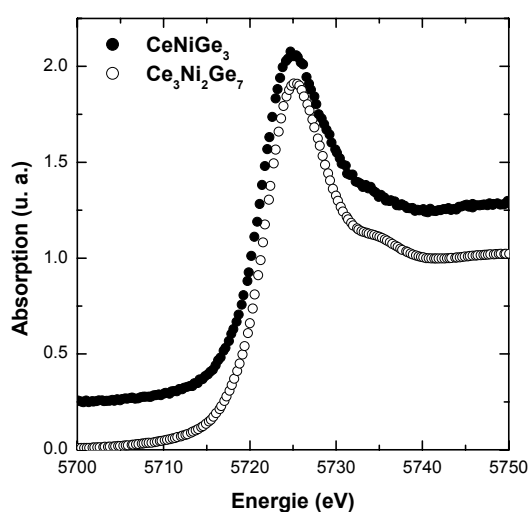


Figure II-35 Spectres d'absorption X au seuil  $L_{III}$  de cérium à température ambiante pour  $CeNiGe_3$  et  $Ce_3Ni_2Ge_7$  à  $T=300$  K (pour plus de clarté le spectre de  $CeNiGe_3$  est déplacé verticalement).

### II.C.2.c Structure magnétique

Pour déterminer la structure magnétique de  $CeNiGe_3$ , nous avons enregistré une série de diagrammes de diffraction de neutrons entre 1.5 K et 11.9 K.

A 11.9 K, au dessus de  $T_N$ , seuls les pics de Bragg d'origine nucléaire sont observés. Ce diagramme nous a permis d'affiner les paramètres cristallins à basse température :  $a=21.8338(8)$  Å,  $b=4.1364(2)$  Å et  $c=4.1654(2)$  Å (affinement réalisé avec 18 paramètres et correspondant aux facteurs de confiance suivants :  $R_{B1}=3.8$  %,  $R_{B2}=15.2$  %,  $R_p=9.1$  %,  $R_{wp}=10.1$  %,  $R_{exp}=0.8$  % et  $\chi^2=175$ ).

Sur la figure II-36, des pics de Bragg d'origine magnétique de faible intensité apparaissent quand la température diminue. Ces pics magnétiques se partagent en deux séries

qui se développent à deux températures différentes et qui n'ont pas la même variation thermique. Un seul pic magnétique appartient à la première série, celui observé à  $2\theta=6.37^\circ$  et indexé  $(100)_{M1}$ . Cette première série ( $M_1$ ) est donc caractérisée par une maille magnétique identique à la maille cristalline et par le vecteur de propagation  $\vec{k}_1 = (1\ 0\ 0)$ . Les réflexions de la seconde série ( $M_2$ ) sont indexées  $(000^\pm)_{M2}$ ,  $(200^\pm)_{M2}$ ,  $(110^-)_{M2}$ ,  $(310^-)_{M2}$ ,... et associées au vecteur de propagation incommensurable  $\vec{k}_2 = (0\ 0.409(1)\ 1/2)$ .  $\vec{k}_1$  et  $\vec{k}_2$  ne subissent aucune variation thermique en dessous de leurs températures d'ordre respectives.

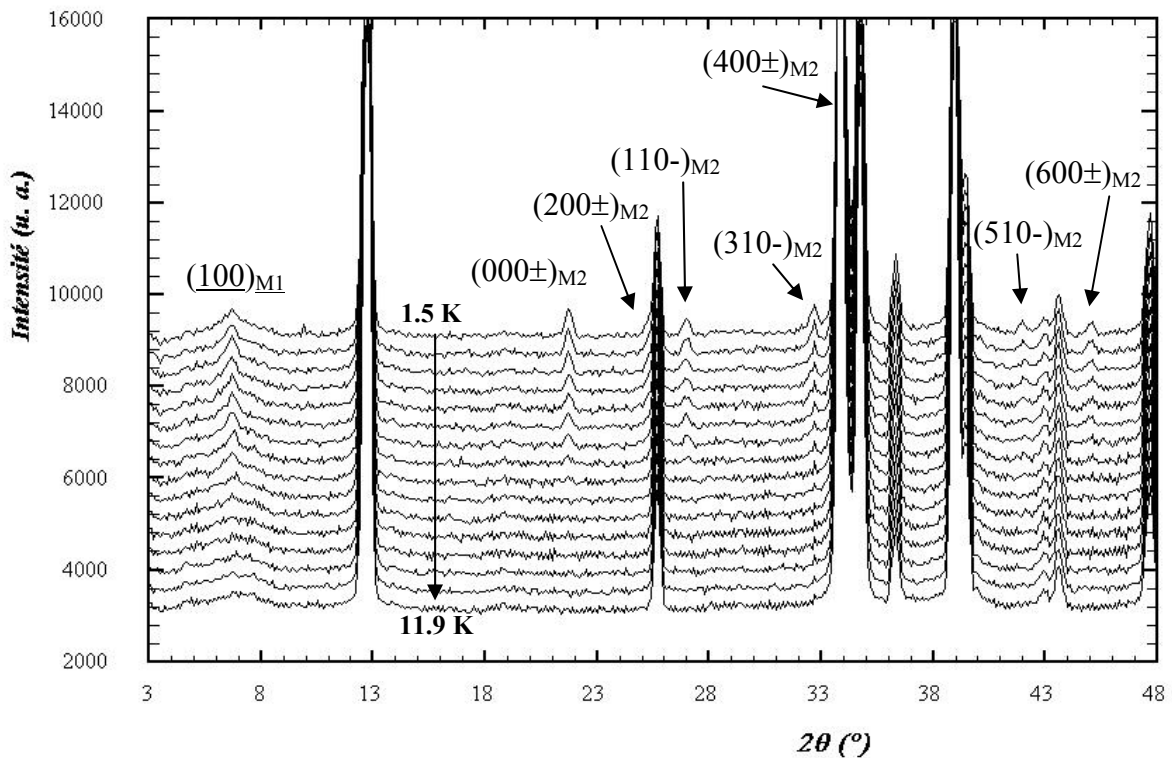


Figure II-36 Diagrammes de diffraction de neutrons ( $\lambda=2.426\text{ \AA}$ ) de  $CeNiGe_3$  de 11.9 K (1<sup>er</sup> plan) à 1.5 K (dernier plan). L'intervalle entre les températures n'est pas régulier. Les indexations des deux séries de pics de Bragg magnétiques sont notées  $(hkl)_{M1}$  et  $(hkl)_{M2}$ .

La figure II-37 montre la variation thermique de la réflexion magnétique la plus intense associée à chaque vecteur de propagation,  $(100)_{M1} - \vec{k}_1$  et  $(000^\pm)_{M2} - \vec{k}_2$  : deux températures de transition magnétique sont déduites de cette variation,  $T_{N1}=5.9(2)\text{ K}$  et  $T_{N2}=5.0(2)\text{ K}$ . Si la réflexion  $(000^\pm)_{M2}$  apparaît à  $T_{N2}$  et montre une augmentation régulière de son intensité jusqu'à 1.5 K, la variation de l'intensité de la réflexion  $(100)_{M1}$  est plus surprenante, passant par un maximum à  $T=4.1\text{ K}$ .



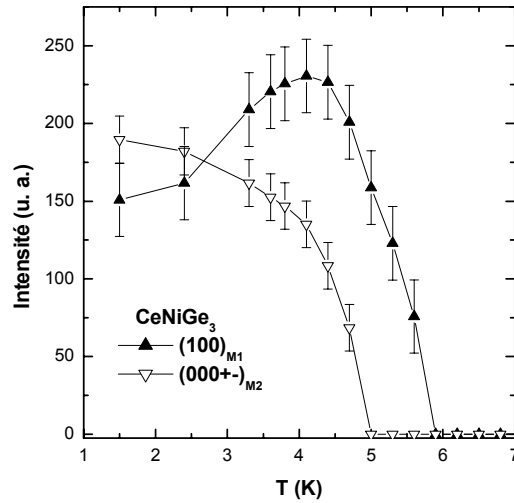


Figure II-37 Evolution thermique de l'intensité de deux réflexions magnétiques de  $\text{CeNiGe}_3$  :  $(100)_{M1}$  et  $(000\pm)_{M2}$  respectivement associées aux vecteurs de propagation  $\vec{k}_1=(1\ 0\ 0)$  et  $\vec{k}_2=(0\ 0.409(1)\ 1/2)$ .

Les structures magnétiques associées à  $\vec{k}_1$  et  $\vec{k}_2$  ont donc des comportements thermiques corrélés. Ainsi ce comportement magnétique semble intrinsèque au matériau. Analysons maintenant chacune de ces structures magnétiques.

### Structure magnétique commensurable associée à $\vec{k}_1=(1\ 0\ 0)$

Entre 5.0 K et  $T_{N1}=5.9(2)$  K, un seul pic magnétique est observé, indexé (100) et obéissant à la règle de sélection :  $h+k=2n+1$ . Cette condition révèle que deux atomes séparés par la translation de réseau C  $[1/2\ 1/2\ 0]$  ont des moments magnétiques non identiques. Si ces moments sont parallèles et ont la même valeur absolue, alors ils doivent être de direction opposée.

Dans la maille orthorhombique de ce germaniure, il y a quatre atomes de cérium, dont les positions sont rappelées dans le tableau II-32 et d'après la condition ci-dessus, nous avons :  $|\vec{M}_{Ce1}| = |\vec{M}_{Ce3}| = M_1$  et  $|\vec{M}_{Ce2}| = |\vec{M}_{Ce4}| = M_2$ .

Les réflexions magnétiques sont observées si  $h+k=2n+1$  et en particulier seule la raie (100) est observée (par exemple, la raie (300) n'est pas observée, elle aurait pu l'être à  $2\theta=19.19^\circ$ ). L'indexation de cette réflexion magnétique observée indique que les composantes du moment magnétique suivant les directions  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$  sont prédominantes.

	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>
<b>Ce1</b>	x	0	1/2
<b>Ce2</b>	-x	0	1/2
<b>Ce3</b>	1/2 + x	1/2	1/2
<b>Ce4</b>	1/2 - x	1/2	1/2

Tableau II-32 Positions atomiques des 4 atomes de cérium en site 4h dans la maille de CeNiGe<sub>3</sub> avec  $x=0.1681(2)$ , Ce3 est déduit de Ce1 par la translation C, idem Ce4 déduit de Ce2.

De plus, le facteur de structure magnétique  $\vec{F}_M(\vec{Q})$  d'une raie (hkl) est proportionnel à :

$$F_M(\vec{Q}) \propto M_1 e^{2i\pi hx} + M_2 e^{-2i\pi hx}.$$

Dans le cas simple d'une structure magnétique colinéaire, deux conditions sont possibles :

- si  $\vec{M}_1 = \vec{M}_2$  :  $F_M(\vec{Q}) \propto 2 \cos(2\pi hx)$  ;
- si  $\vec{M}_1 = -\vec{M}_2$  :  $F_M(\vec{Q}) \propto 2 \sin(2\pi hx)$  .

Avec la coordonnée approchée x des atomes de cérium :  $x \sim 1/6$ , nous avons :

- si h=1 (raie observée) :  $F_M(\vec{Q}) \propto 2 \cos(\frac{\pi}{3}) = 1$  pour  $\vec{M}_1 = \vec{M}_2$   
et  $F_M(\vec{Q}) \propto 2 \sin(\frac{\pi}{3}) = \sqrt{3}$  pour  $\vec{M}_1 = -\vec{M}_2$  ;
- si h=3 (raie non observée) :  $F_M(\vec{Q}) \propto 2 \cos(\pi) = -1$  pour  $\vec{M}_1 = \vec{M}_2$   
et  $F_M(\vec{Q}) \propto 2 \sin(\pi) = 0$  pour  $\vec{M}_1 = -\vec{M}_2$  .

Ainsi, ces calculs du facteur de structure conduisent à  $\vec{M}_1 = -\vec{M}_2$  .

C'est donc la séquence de spin "+ - -" avec un moment suivant l'axe  $\vec{b}$  ou suivant l'axe  $\vec{c}$  qui génère un facteur de structure non nul et donc de l'intensité pour la raie (100). Cependant, seule la raie (100) est observée et cette seule information est insuffisante pour conclure quant à la direction du moment magnétique (suivant  $\vec{b}$  ou  $\vec{c}$ ).

Notons que seuls des affinements sur les diagrammes de diffraction "différences" ["température étudiée - haute température, T=11.9 K"] ont pu être réalisés à cause de la faiblesse du signal magnétique. La comparaison entre les diagrammes de diffraction calculés et expérimentaux conduit aux résultats du tableau II-33. Un profil de raie de type pseudo-Voigt Thompson-Cox-Hastings modifiée (paramètre Y) a été utilisé ce qui nous a permis

d'avoir accès à la longueur de corrélation par la relation :  $L = \frac{2}{\pi^2} \frac{180\lambda}{Y}$ . Juste en dessous de  $T_{N1}=5.9(2)$  K, cet ordre magnétique s'établit d'abord à courte distance avant de se propager à plus grande distance quand la température diminue. Le module du moment magnétique reste quand à lui quasi constant compte tenu de l'imprécision.

$T$	$M_{Ce} (\mu_B)$	$L (\text{Å})$
<b>5.0 K</b>	0.22(2)	95(19)
<b>5.3 K</b>	0.21(3)	66(19)
<b>5.6 K</b>	0.20(3)	58(17)
<b>5.9 K</b>	absence d'ordre magnétique	

Tableau II-33 Evolution thermique du module du moment magnétique porté par les Ce dans CeNiGe<sub>3</sub> ainsi que la longueur de corrélation associée à cet ordre magnétique. Cas de la structure magnétique commensurable ( $\vec{k}_1$ ) seule, entre  $T_{N2}=5.0(2)$  K et  $T_{N1}=5.9(2)$  K.

La structure magnétique associée à  $\vec{k}_1$  est représentée à la figure II-39, avec les moments magnétiques dirigés selon  $\vec{b}$  (figure II-39 (a)) ou  $\vec{c}$  (figure II-39 (b)). Cette structure commensurable peut être comparée à celle de Ce<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>Ge<sub>7</sub> (figure II-39 (c)), où les atomes Ce(1) occupant les cubooctaèdres [Ge<sub>12</sub>] ne portent pas de moment magnétique ordonné. Ainsi, ces deux structures magnétiques sont identiques : les moments sont couplés ferromagnétiquement entre eux au sein des prismes trigonaux [Ce<sub>6</sub>] et antiferromagnétiquement d'une couche de prismes à l'autre.

### **Structure magnétique incommensurable associée à $\vec{k}_2=(0 \ 0.409(1) \ 1/2)$**

Comme cela a déjà été mentionné, deux vecteurs de propagation associés à deux structures magnétiques respectivement commensurable (associée à  $\vec{k}_1$ ) et incommensurable ( $\vec{k}_2$ ) sont observés de 1.5 K à  $T_{N2}=5.0(2)$  K.

Pour le second mode magnétique observé, nous avons appliqué l'analyse des représentations de Bertaut des structures magnétiques pour le groupe d'espace Cmmm, la position de Wyckoff (4h) et pour le vecteur  $\vec{k}_2=(0 \ 0.409(1) \ 1/2)$ . La matrice  $\Gamma$  de transformation du moment magnétique du cérium sous les éléments de symétrie du groupe Cmmm peut se réduire ainsi :  $\Gamma=2\times\Gamma_1+\Gamma_2+2\times\Gamma_3+\Gamma_4$ , où  $\Gamma_{1-4}$  sont les représentations

irréductibles associées à Cmmm et  $\vec{k}_2$ . Les vecteurs de base correspondants sont donnés dans le tableau II-34 pour la moitié des atomes.

	<i>Ce1</i>			<i>Ce2</i>		
$\Gamma_1$	+M <sub>x</sub>	+M <sub>y</sub>		+M <sub>x</sub>	-M <sub>y</sub>	
$\Gamma_2$			+M <sub>z</sub>			+M <sub>z</sub>
$\Gamma_3$	+M <sub>x</sub>	+M <sub>y</sub>		-M <sub>x</sub>	+M <sub>y</sub>	
$\Gamma_4$			+M <sub>z</sub>			-M <sub>z</sub>

Tableau II-34 Résultats de l'analyse des représentations de Bertaut appliquée au groupe d'espace Cmmm avec le vecteur de propagation  $\vec{k}_2 = (0 \ 0.4 \ 1/2)$  et pour le site (4h).

Cette analyse montre que le moment magnétique du Ce se trouve soit dans le plan ( $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ) soit dirigé selon l'axe  $\vec{c}$ . Etant donné que le vecteur de propagation  $\vec{k}_2$  est incommensurable, la structure magnétique peut être de type sinusoïdal (moments qui varient en amplitude) ou hélicoïdale (moments qui varient en direction). Selon le tableau II-34, la direction sinusoïdale est soit parallèle à  $\vec{c}$ , soit perpendiculaire à  $\vec{c}$  et le plan de l'hélice est le plan ( $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ).

Le meilleur affinement nous a conduit à une structure hélicoïdale dans le plan ( $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ). Le déphasage dans le plan de l'hélice (angle formé par les moments portés par Ce1 et Ce2) est constant avec la température :  $\varphi = 72(4)^\circ$ . La figure II-39 (c) représente la structure magnétique commensurable la plus proche, associée à  $\vec{k}_2 = (0 \ 0.4 \ 1/2)$ . Il faut multiplier b par 5 et c par 2 pour retomber sur un motif magnétique identique. Les moments sont situés dans le plan ( $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ) et à cause de la composant  $k_{2z}=1/2$ , le moment magnétique du Ce tourne de  $180^\circ$  d'un plan ( $z=0$ ) à un plan ( $z=1$ ).

Comme cela a déjà été mentionné, deux vecteurs de propagation associés à deux structures magnétiques différentes (commensurable  $\vec{k}_1$  et incommensurable  $\vec{k}_2$ ) sont observés de 1.5 K à  $T_{N2}=5.0(2)$  K. Ainsi, deux hypothèses peuvent être faites et la diffraction neutronique n'est pas capable de les départager :

- soit les deux structures magnétiques sont associées à l'ensemble du volume de l'échantillon et nous avons par exemple à 1.5 K :  $M_1=0.22(2) \mu_B/\text{at. Ce}$  et  $M_2=0.78(3) \mu_B/\text{at. Ce}$ . C'est l'hypothèse que le Programme Fullprof nous a permis de réaliser.

- soit chaque structure magnétique occupe un volume différent de l'échantillon. Dans le cas où le moment magnétique porté par le cérium est supposé identique pour chacune des phases, des volumes des phases commensurable et incommensurable sont respectivement  $V_1=7(5) \%$  et  $V_2=93(5) \%$  pour  $0.8(2) \mu_B$  (à 1.5 K).

La figure II-38 montre le meilleur affinement réalisé sur le diagramme de diffraction différence "1.5 K – 11.9 K" avec deux phases magnétiques (10 paramètres affinés ont conduit aux facteurs de confiance suivants :  $R_{M1}=40.1 \%$ ,  $R_{M2}=15.8 \%$ ,  $R_p=164 \%$ ,  $R_{wp}=61.9 \%$  et  $R_{exp}=0.93 \%$ ). Le tableau II-35 permet de comparer les intensités calculées et observées correspondant à ce diagramme de diffraction différence. Le facteur de confiance de Bragg de la première phase magnétique ( $R_{M1}$ ) est relativement mauvais. Cela se justifie par le profil de cette raie unique qui est particulièrement asymétrique et par sa faible intensité.

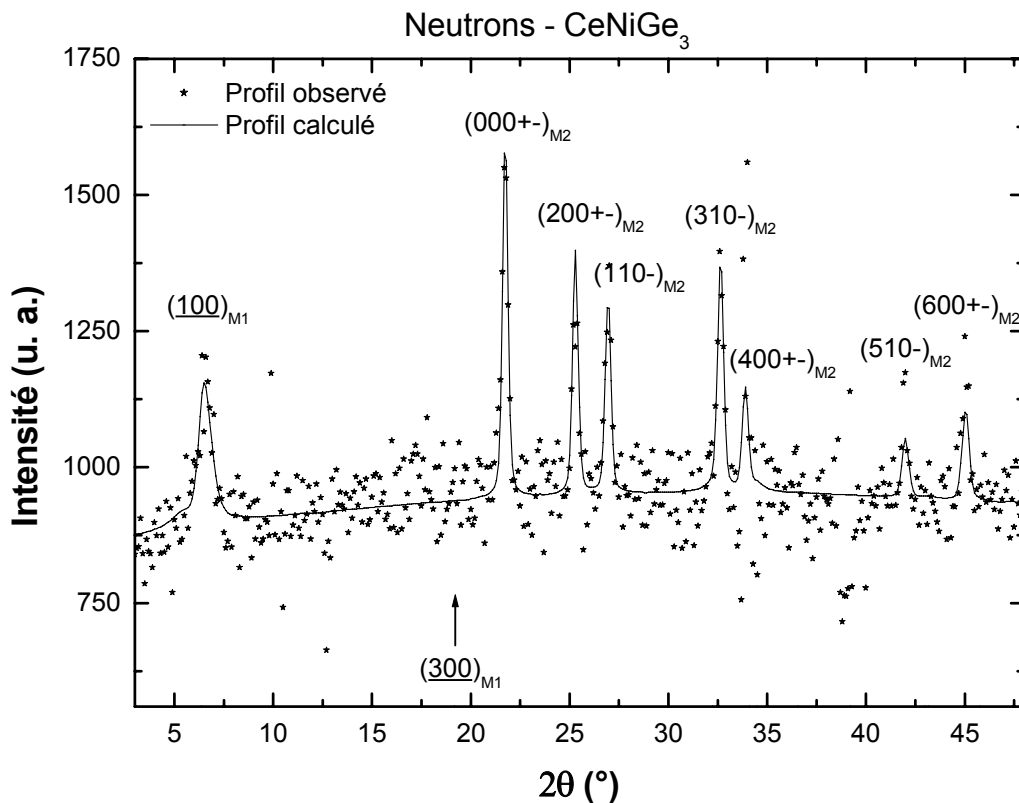


Figure II-38 Diagramme de diffraction de neutrons sur poudre ( $\lambda=2.426 \text{ \AA}$ ) différence "1.5 K – 11.9 K" pour  $CeNiGe_3$  : la première série de positions de Bragg correspond à la phase magnétique associée à  $\vec{k}_1 = (1 \ 0 \ 0)$  et est indexée  $(hkl)_{M1}$  et la seconde associée à  $\vec{k}_2 = (0 \ 0.409(1) \ 1/2)$  est indexée  $(hkl)_{M2}$ .

$hkl$	$2\theta(^{\circ})$	$Int_{obs}$	$Int_{calc}$
$(1\ 0\ 0)_{M1}$	6.37	252	309(43)
$(0\ 0\ 0^{\pm})_{M2}$	21.76	305	267(42)
$(2\ 0\ 0^{\pm})_{M2}$	25.30	158	181(19)
$(1\ 1\ 0^{\sim})_{M2}$	26.96	171	148(25)
$(3\ 1\ 0^{\sim})_{M2}$	32.66	158	184(22)
$(4\ 0\ 0^{\pm})_{M2}$	33.91	95	80(18)
$(5\ 1\ 0^{\sim})_{M2}$	42.00	63	52(12)
$(6\ 0\ 0^{\pm})_{M2}$	45.06	118	84(45)

Tableau II-35 Intensités observées et calculées des réflexions magnétiques de  $CeNiGe_3$ ; la première série correspond à la phase magnétique associée à  $\vec{k}_1=(1\ 0\ 0)$  ( $R_{M1}=40.1\%$ ) et est indexée  $(hkl)_{M1}$  et la seconde associée à  $\vec{k}_2=(0\ 0.409(1)\ 1/2)$  ( $R_{M2}=15.8\%$ ) est indexée  $(hkl)_{M2}$ .

Nous avons réalisé des affinements sur les diagrammes de diffraction différence de 1.5 K à  $T_{N2}=5.0(2)$  avec les deux phases magnétiques. Nous avons déjà cité précédemment une partie des résultats obtenus mais des résultats supplémentaires doivent être ajoutés :

- le déphasage dans le plan de l'hélice est constant avec la température :  $\varphi = 72(4)^{\circ}$ ;
- à 1.5 K le moment magnétique dans l'hélice est égale à  $M_2=0.78(3)\ \mu_B/at$ . Ce et est associé à une longueur de corrélation d'environ  $L_2\sim 70(15)\ \text{\AA}$ , ces mêmes grandeurs sont égales à  $M_2=0.22(2)\ \mu_B/at$ . Ce et  $L_2=10(3)\ \text{\AA}$  à 4.7 K, dernière température en dessous de  $T_{N2}$ . Ainsi, la phase hélimagnétique présente un ordre à plus courte distance près de la température de transition, comme cela avait été également remarqué pour l'autre phase magnétique commensurable.

Cette structure magnétique incommensurable en hélice est due à des frustrations magnétiques au sein des prismes triangulaires. En effet, des couplages antiferromagnétiques dans une géométrie triangulaire ne peuvent pas être satisfaits simultanément. Le meilleur compromis serait alors cette structure en hélice.

Le composé  $CeNiGe_3$  serait ainsi le siège d'une compétition entre deux types de couplages dans les prismes triangulaires de cérium : des couplages ferromagnétiques qui conduiraient à la structure magnétique associée à  $\vec{k}_1$  et des couplages antiferromagnétiques qui conduiraient à la structure hélimagnétique associée à  $\vec{k}_2$ .

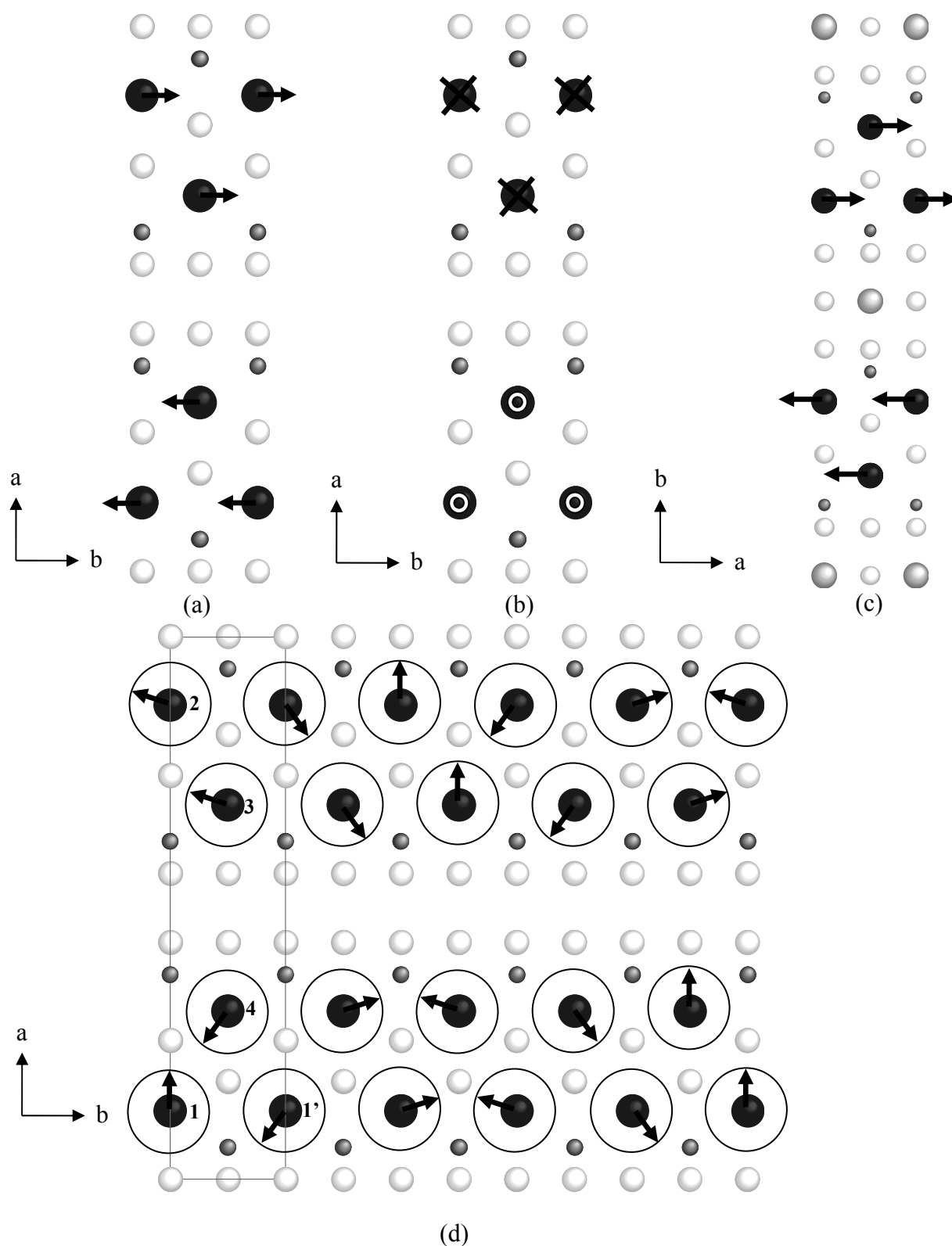


Figure II-39 Structures magnétiques de  $CeNiGe_3$  : (a) et (b) les deux possibilités pour la structure commensurable (moments suivant l'axe  $\vec{b}$  ou suivant l'axe  $\vec{c}$ ), (c) comparaison avec la structure magnétique de  $Ce_3Ni_2Ge_7$  et (d) la structure hélicoïdale incommensurable (l'hélice dans le plan est représentée par un cercle).

### II.C.3 $Ce_2NiGe_6$ et $Ce_2CuGe_6$

Malgré la mauvaise qualité des échantillons  $Ce_2CuGe_6$  et  $Ce_2NiGe_6$  (nombreuses impuretés présentes), nous avons néanmoins étudié leurs propriétés physiques.

#### II.C.3.a Mesures magnétiques

Les courbes  $M=f(T)$  de l'échantillon  $Ce_2NiGe_6$  présente un plateau entre 7.2 K et 10.4 K (figure II-40). C'est en réalité un mélange de deux pics caractéristiques de comportements antiferromagnétiques. Le pic observé vers 7.2 K correspond à la température de transition antiferromagnétique de l'impureté  $Ce_3Ni_2Ge_7$  présente dans cet échantillon. Ainsi,  $Ce_2NiGe_6$  s'ordonne antiferromagnétiquement en dessous de  $T_N=10.4(2)K$ .

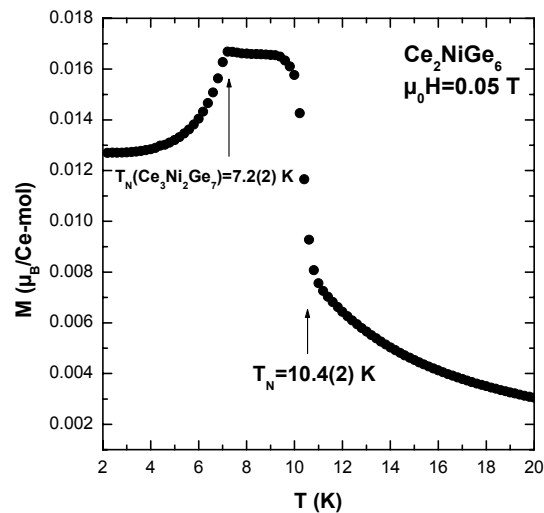


Figure II-40 Dépendance thermique de l'aimantation de l'échantillon  $Ce_2NiGe_6$  mesurée pour un champ appliqué de 0.05 T.

La variation thermique de l'aimantation pour divers champs magnétiques  $\mu_0 H$  appliqués suggère également un ordre antiferromagnétique pour l'échantillon  $Ce_2CuGe_6$ , en dessous de  $T_N=14.8(2) K$  (cf. figure II-41 (a)). Ce résultat est en désaccord avec celui de Yamamoto et al. Pour ces auteurs,  $Ce_2CuGe_6$  est ferrimagnétique en dessous de 15 K [Yamamoto 1996]. A noter que nous n'avons pas observé de réponse magnétique de la part de l'impureté présente, le composé  $CeCu_2Ge_2$ , antiferromagnétique en dessous de 4.1 K [Knopp 1989]. Au delà de 1.6 T, le champ appliqué est assez fort pour "casser" l'ordre antiferromagnétique, montrant ainsi une transition métamagnétique.



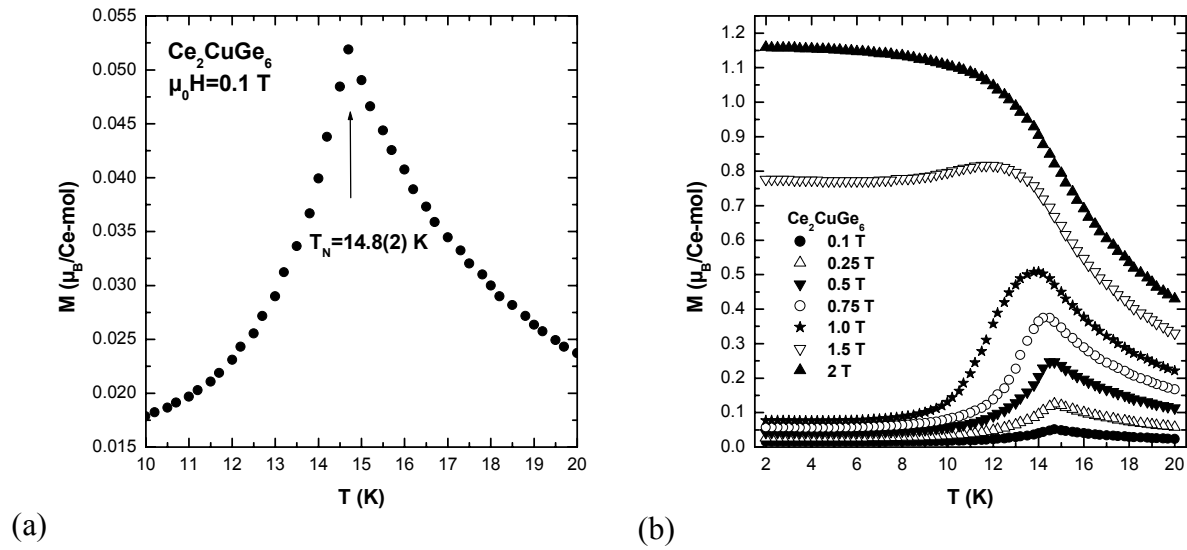


Figure II-41 (a) Variation thermique de l'aimantation de l'échantillon  $Ce_2CuGe_6$  dans un champ  $\mu_0 H = 0.1$  T; (b) Variation de l'aimantation de l'échantillon  $Ce_2CuGe_6$  en fonction du champ appliqué  $\mu_0 H$  à différentes températures.

Nous avons choisi de présenter peu de résultats issus des mesures magnétiques et électriques car ils sont discutables compte tenu des impuretés en présence.

En revanche, l'étude par diffraction neutronique en température s'est avérée intéressante, particulièrement pour  $Ce_2CuGe_6$  dont les propriétés structurales étaient bien connues avant notre étude.

### II.C.3.b Structures magnétiques

Pour appréhender les structures magnétiques de  $Ce_2CuGe_6$  et  $Ce_2NiGe_6$ , nous avons enregistré une série de diagrammes de diffraction de neutrons à basse température, entre 1.4 K et 20.4 K pour le premier, et entre 1.4 K et 14.5 K pour le second.

L'avantage de travailler avec des diagrammes de diffraction "différence" ("basse température – haute température") prend ici tout son sens. En effet, ils permettent d'éliminer les contributions des impuretés, pour peu que celles-ci ne soient pas magnétiquement ordonnées à basse température et pour peu que les données cristallographiques du composé étudié soit bien définies. C'est pourquoi nous traitons le cas de  $Ce_2CuGe_6$  avant celui de  $Ce_2NiGe_6$ . Le seul problème réside dans la valeur du moment magnétique qui ne peut pas ici être quantifiée.

La figure II-42 présente l'ensemble des diagrammes de diffraction de neutrons relatifs à  $Ce_2CuGe_6$ . Quand la température diminue, des pics de Bragg d'origine magnétique apparaissent en dessous de 15.2 K. Ces raies se distinguent des raies nucléaires, ce qui confirme la nature antiferromagnétique de  $Ce_2CuGe_6$ .

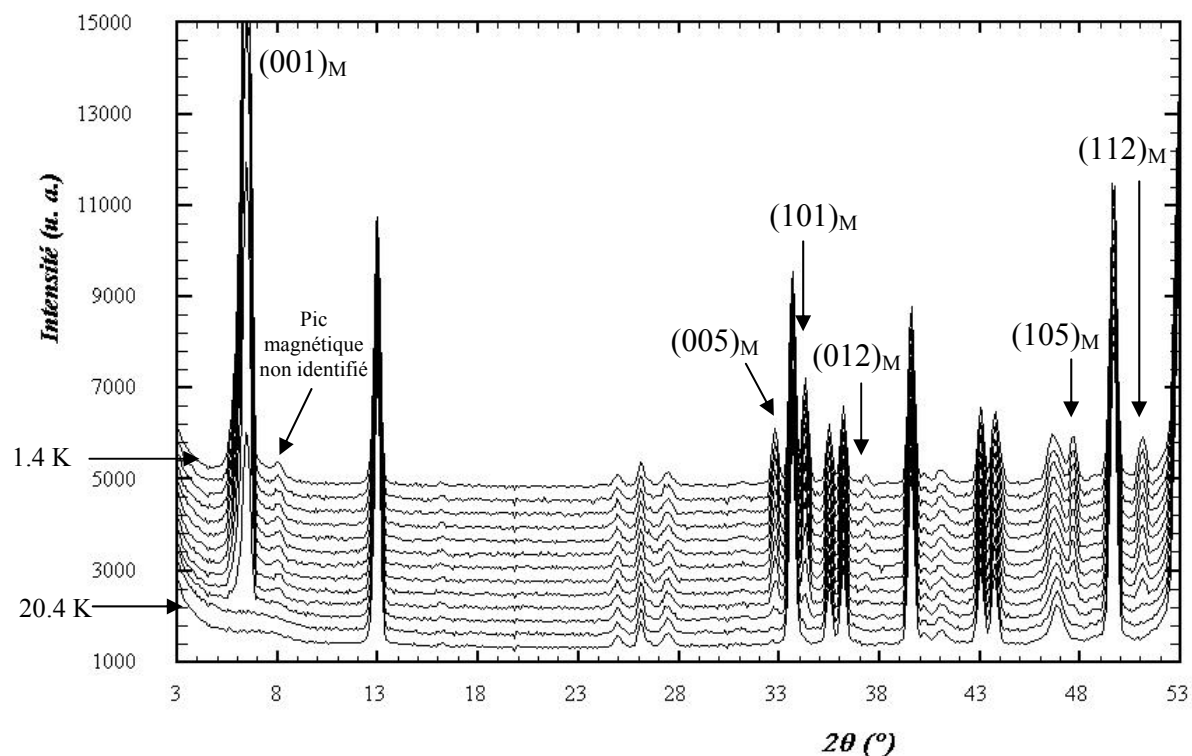


Figure II-42 Diagrammes de diffraction de neutrons ( $\lambda=2.426 \text{ \AA}$ ) de  $Ce_2CuGe_6$  de 20.4 K (1<sup>er</sup> plan) à 1.4 K (dernier plan). L'intervalle entre les températures n'est pas régulier. Les pics de Bragg magnétiques correspondant à  $Ce_2CuGe_6$  sont notés  $(hkl)_M$ .

L'intensité intégrée du pic magnétique le plus intense de  $Ce_2CuGe_6$  est présentée figure II-43. La température d'ordre issu de cette courbe est comparable à celle obtenue par les mesures magnétiques, soit  $T_N=14.8(2) \text{ K}$ .

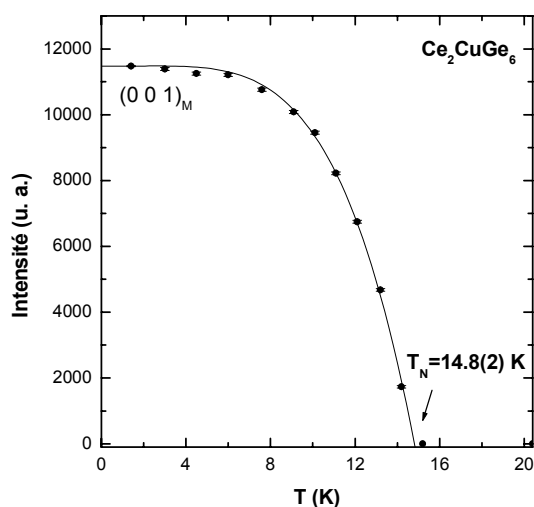


Figure II-43 Variation thermique de l'intensité intégrée du pic magnétique à  $2\theta=6.45^\circ$  de  $Ce_2CuGe_6$ .

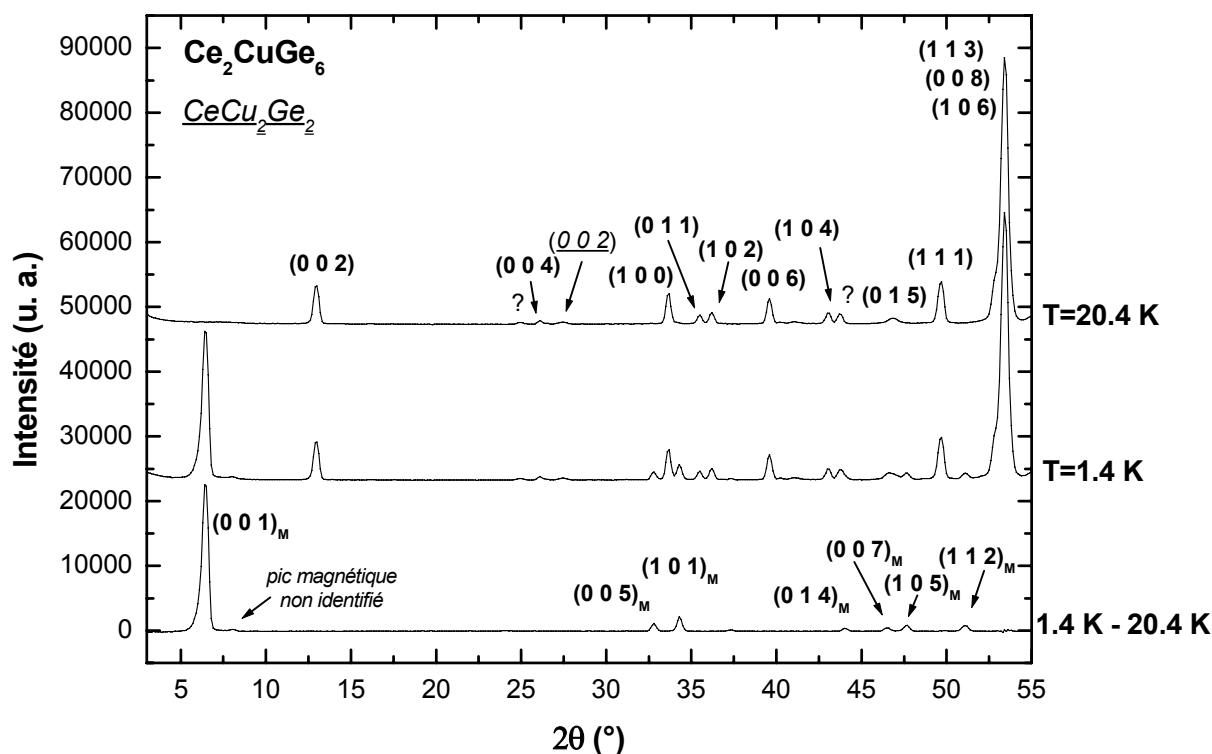


Figure II-44 Diagrammes de diffraction de neutrons de  $Ce_2CuGe_6$  ( $\lambda=2.426 \text{ \AA}$ ):  $T=20.4 \text{ K}$ ,  $T=1.4 \text{ K}$  et différence. Les indexations soulignées correspondent à l'impureté  $CeCu_2Ge_2$ .

Ces pics magnétiques peuvent s'indexer dans la maille nucléaire (a×b×c) mais obéissent à la règle de sélection  $k+l=2n+1$  interdite par le groupe d'espace Amm2 de la structure cristalline de Ce<sub>2</sub>CuGe<sub>6</sub> (cf. figures II-42 et II-44 pour l'indexation de l'ensemble des contributions magnétiques observées). Un pic magnétique non indexé est présent vers  $2\theta=8^\circ$ , que nous attribuons à une impureté non identifiée dans cet échantillon.

Ainsi, les atomes de cérium liés par la translation de réseau A  $[0 \ 1/2 \ 1/2]$  auront des moments magnétiques antiparallèles entre eux. La structure magnétique de Ce<sub>2</sub>CuGe<sub>6</sub> est associée au vecteur de propagation  $\vec{k}=(0 \ 0 \ 1)$ .

***Théorie de Bertaut relative au site (2a) du groupe d'espace Amm2 et au vecteur de propagation  $\vec{k} = (001)$***

Dans une maille de Ce<sub>2</sub>CuGe<sub>6</sub>, les cériums se trouvent dans deux sites cristallographiques identiques (deux sites (2a)). Il y a 4 atomes magnétiques dont les positions sont rappelées dans le tableau II-36.

	<i>Site</i>		<i>Translation A [0 1/2 1/2]</i>
<b>Ce1</b>	2a	0 0 0	0 1/2 1/2
<b>Ce2</b>	2a	0 0 z	0 1/2 1/2+z

Tableau II-36 Positions atomiques des 4 atomes de cérium dans une maille de Ce<sub>2</sub>CuGe<sub>6</sub> avec  $z=0.167$  (proche de 1/6), la colonne de gauche regroupe les positions déduites de la translation de réseau A.

L'analyse de symétrie de Bertaut appliquée au groupe d'espace Amm2 avec le vecteur de propagation  $\vec{k} = (001)$  et pour le site (2a) conduit à la représentation suivante :

$\Gamma = \Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4$ , somme de 3 représentations irréductibles de dimension 1 dont les vecteurs propres sont détaillés dans le tableau II-37. Seule la moitié des atomes magnétiques figure dans cette table, la translation A  $[0 \ 1/2 \ 1/2]$  conduisant à un changement de signe du moment magnétique porté par l'autre moitié des atomes magnétiques.

	<i>Ce1 [0 0 0]</i>	<i>Ce2 [0 0 z]</i>
$\Gamma_2$	$M_z$	$m_z$
$\Gamma_3$	$M_y$	$m_y$
$\Gamma_4$	$M_x$	$m_x$

Tableau II-37 Résultats de l'analyse des représentations de Bertaut appliquée au groupe d'espace Amm2 pour un site (2a) et avec le vecteur de propagation  $\vec{k} = (001)$ .

Les atomes Ce(1) et Ce(2) étant tous les deux en site (2a), le résultat de cette analyse est un ensemble de modèles à tester pour chacun des sites cristallographiques avec des moments parallèles ou antiparallèles entre eux ( $m=\pm M$ ), soit 6 hypothèses à tester.

### ***Détermination de la structure magnétique de $Ce_2CuGe_6$***

Des diagrammes de diffraction ont été calculés en ne considérant que la phase magnétique et pour les six hypothèses ci-dessus que nous avons choisi d'étudier (figure II-45); ceux-ci sont comparés au diagramme de diffraction différence "1.4 K-20.4 K" (figure II-46). Nous avons également pris la même valeur de moment sur les deux sites ( $M_{Ce}=2 \mu_B$ ).

Les réflexions magnétiques dont l'intensité observée aux bas angles est la plus importante sont indexées (001), (003),... ce qui suggère que les composantes de moments magnétiques seront dirigées préférentiellement suivant  $\vec{a}$  ou  $\vec{b}$ . Ainsi, les modèles suivant z sont à rejeter (figure II-45 (a)).

Les hypothèses avec des moments parallèles entre les Ce(1) et les Ce(2) dirigés indifféremment suivant x ou y génèrent une intensité très importante pour la raie (003) à  $2\theta=19.42^\circ$  alors qu'une intensité nulle y est observée. Ces deux hypothèses sont donc à exclure.

Ensuite, il est difficile de départager les deux dernières hypothèses (moments antiparallèles entre les Ce(1) et les Ce(2) dirigés suivant x ou y) avec des diagrammes calculés.

Aucun affinement correct n'a pu être réalisé, aucune valeur de moment porté par les atomes de cérium n'a pu être affiné. Cependant, nos calculs suggèrent que les deux dernières hypothèses sont des modèles possibles de structure magnétique pour  $Ce_2CuGe_6$ .

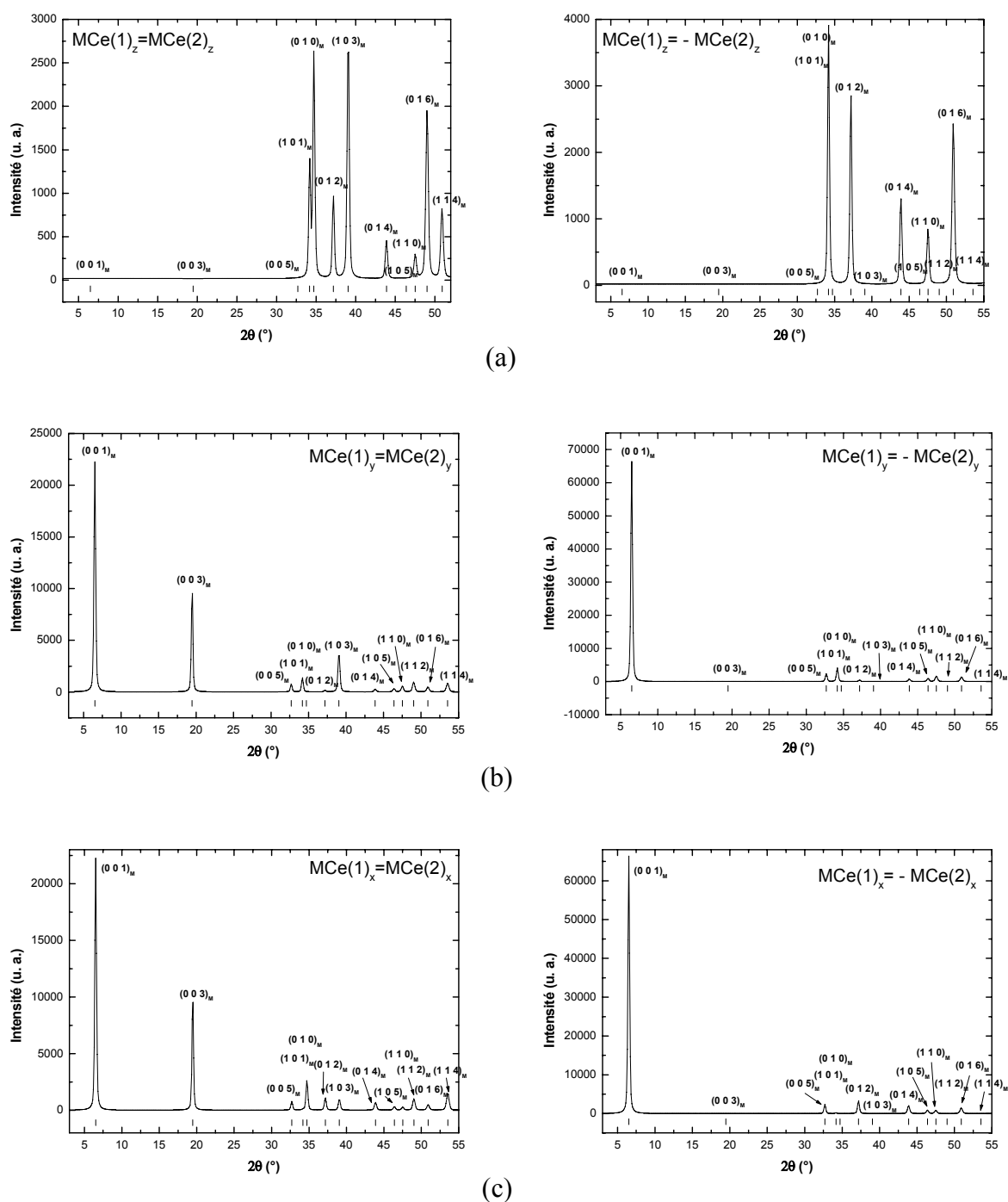


Figure II-45 Diagrammes de diffraction neutronique calculés (ces diagrammes ont tous été calculés pour  $\lambda=2.426 \text{ \AA}$  et pour la même valeur de moment magnétique pour les atomes de cérium :  $M_{Ce}=2 \mu_B$ ) pour des moments portés par Ce1 et Ce2 dirigés selon (a) l'axe z; (b) l'axe y et (c) l'axe x. Les deux possibilités "parallèles" ou "antiparallèles" sont testées.

### Détermination de la structure magnétique de $Ce_2NiGe_6$

La figure II-46 présente les diagrammes de diffraction neutroniques à basse température (1.4 K), haute température (14.5 K) et différence (1.4 K-14.5 K) pour le composé isotype  $Ce_2NiGe_6$ . Le diagramme différence présente de grandes similitudes avec celui de  $Ce_2CuGe_6$ . Les pics magnétiques observés apparaissent en dessous de 10.1 K (en accord avec les mesures magnétiques) et s'indexent de la même façon que pour  $Ce_2CuGe_6$ . Ils présentent également la même intensité. Ainsi, par déduction,  $Ce_2NiGe_6$  semble présenter la même structure magnétique que  $Ce_2CuGe_6$ . A noter la présence des pics magnétiques de l'impureté  $Ce_3Ni_2Ge_7$ .

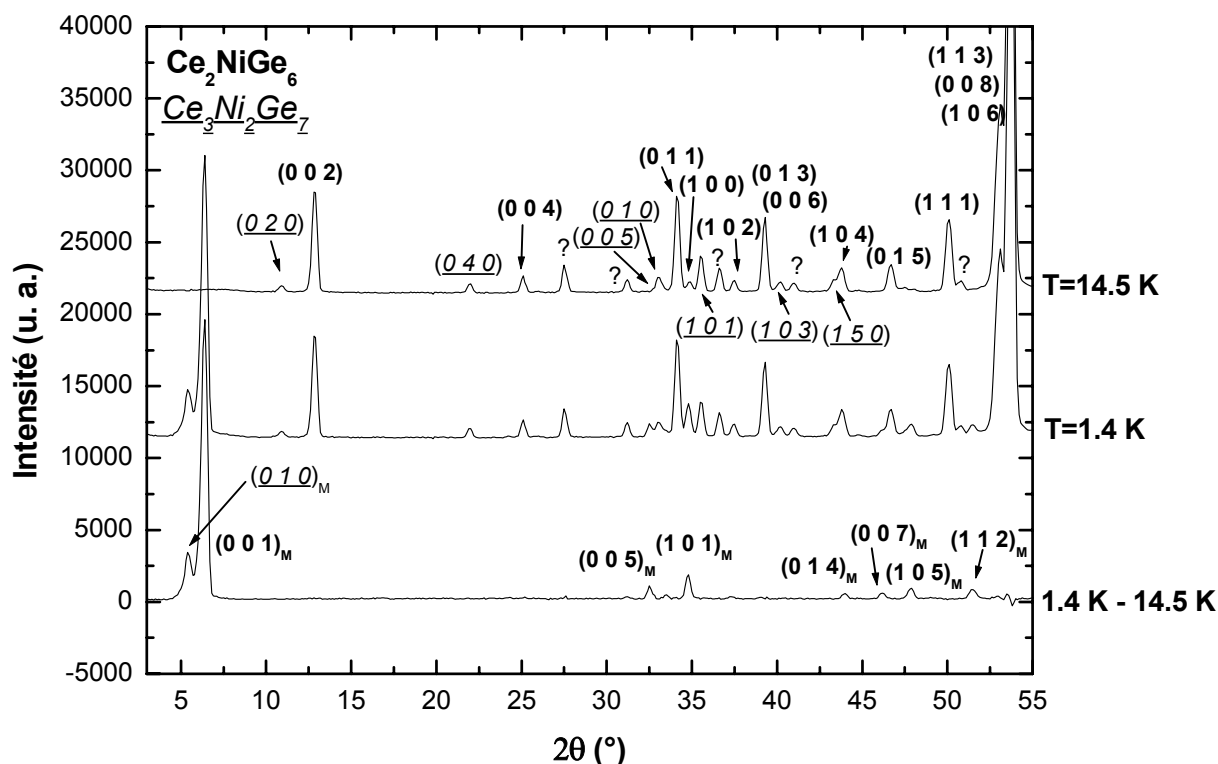


Figure II-46 Diagrammes de diffraction de neutrons de  $Ce_2NiGe_6$  ( $\lambda=2.426 \text{ \AA}$ ) :  $T=14.5 \text{ K}$ ,  $T=1.4 \text{ K}$  et différence. Les indexations soulignées correspondent aux raies de l'impureté  $Ce_3Ni_2Ge_7$ .

La structure magnétique, identique pour les composés  $Ce_2NiGe_6$  et  $Ce_2CuGe_6$ , est représentée figure II-47 pour des moments dirigés suivant l'axe  $\vec{b}$  pour tous les atomes de cérium. L'autre possibilité est d'avoir des moments dirigés suivant l'axe  $\vec{a}$ . Les atomes de

cérium Ce(1) (en site (2a) [0 0 0]) et les atomes de cérium Ce(2) (en site (2a) [0 0 z]) portent des moments parallèles entre eux au sein de chaque base triangulaire des prismes trigonaux  $[Ce_6]$ . Nous retrouvons ainsi des couplages ferromagnétiques dans les bases des prismes trigonaux, du même type que ceux observés dans  $Ce_3Ni_2Ge_7$ , ces couches étant antiferromagnétiques entre elles.

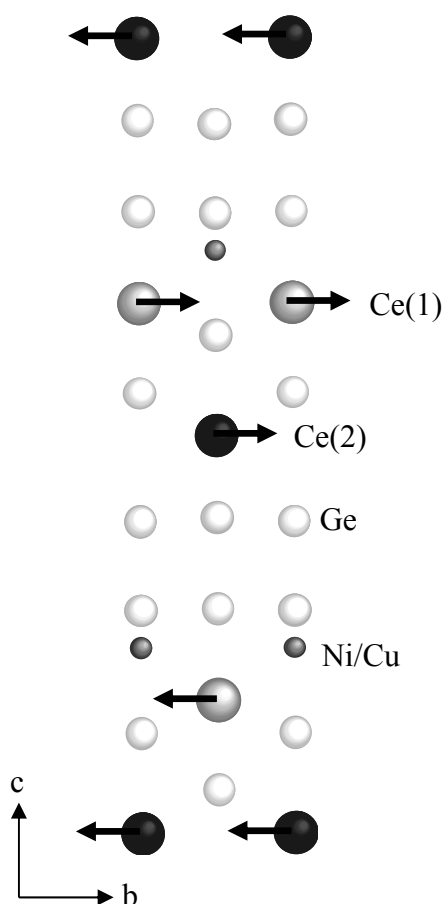


Figure II-47 Représentation de la structure magnétique proposée pour  $Ce_2CuGe_6$  et  $Ce_2NiGe_6$ .

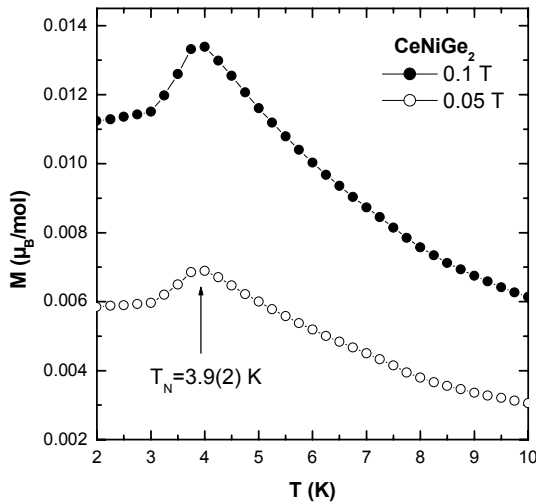
#### II.C.4 $CeNiGe_2$

##### *II.C.4.a Mesures magnétiques et électriques*

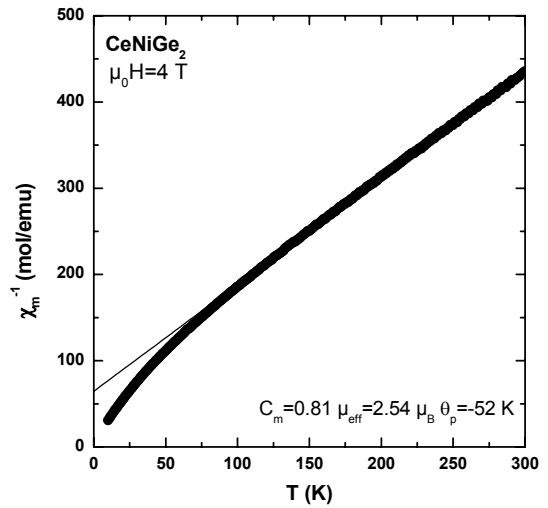
La variation thermique de l'aimantation du germaniure  $CeNiGe_2$  montre clairement un pic à  $T_N=3.9(2)$  K puis une tendance à la saturation à plus basse température suggérant l'établissement d'un ordre antiferromagnétique (figure II-48 (a)). Cependant, les mesures de chaleur spécifique de Pecharsky et al. ont mis en évidence deux transitions antiferromagnétiques à  $T_N^{II}=3.9$  K et  $T_N^I=3.2$  K pour  $CeNiGe_2$  [Pecharsky 1991].



Sur la figure II-48 (b) est tracée la variation thermique de la susceptibilité magnétique inverse de  $CeNiGe_2$ . Au dessus de 80 K, la courbe  $\chi_m^{-1}=f(T)$  suit une loi de Curie-Weiss, conduisant au moment effectif  $\mu_{\text{eff}}=2.54(1) \mu_B/\text{at. Ce}$  (valeur identique à celle calculée pour l'ion libre  $Ce^{3+}$ ) et à une température de Curie paramagnétique négative ( $\theta_p=-52(3) \text{ K}$ ) qui confirme la nature antiferromagnétique des interactions.

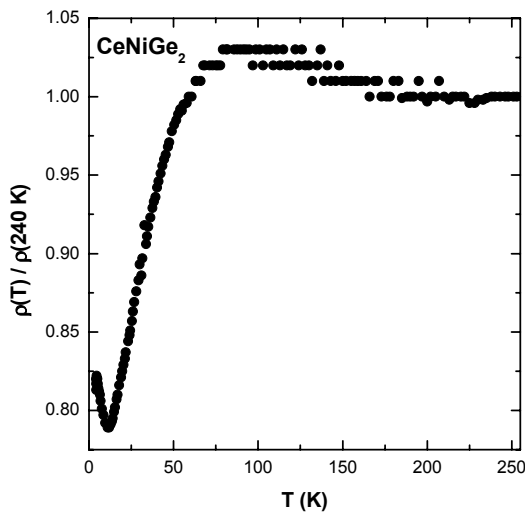


(a)

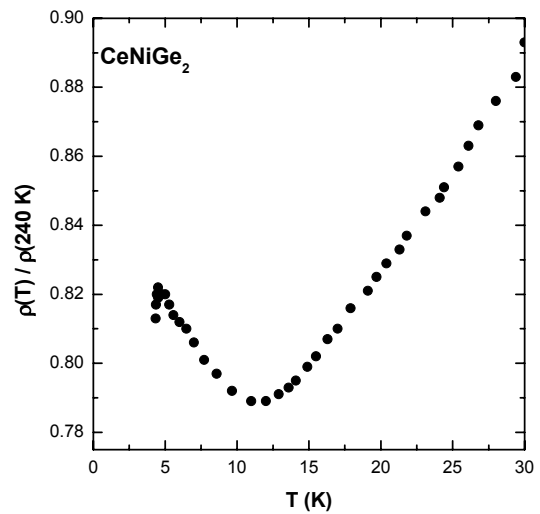


(b)

Figure II-48 Variation thermique de l'aimantation (a) et de l'inverse de la susceptibilité magnétique (b) de  $CeNiGe_2$ .



(a)



(b)

Figure II-49 Variation thermique de la résistivité électrique réduite de  $CeNiGe_2$  : (a)  $4.2 \text{ K} < T < 240 \text{ K}$  et (b)  $4.2 \text{ K} < T < 20 \text{ K}$ .

La dépendance thermique de la résistivité électrique réduite du composé CeNiGe<sub>2</sub> est donnée à la figure II-49. De 255 K à 150 K, elle est constante puis de 150 K à 80 K, elle montre une forte courbure attribuable à des effets de champ cristallin. Elle chute ensuite brutalement jusqu'à environ 11 K, avant de remonter lentement (effet Kondo) puis de commencer une rechute. CeNiGe<sub>2</sub> est donc un composé magnétique de type Kondo.

#### *II.C.4.b Diffraction des neutrons sur poudre*

Pour poursuivre l'étude magnétique de CeNiGe<sub>2</sub>, une série de diagrammes de diffraction de neutrons sur poudre a été enregistrée, à basse température, de 1.4 K à 10 K.

A 10 K, au dessus de T<sub>N</sub>, seuls des pics de Bragg d'origine nucléaire sont observés et attribués à CeNiGe<sub>2</sub> et Ce<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>Ge<sub>5</sub>.

Sur la figure II-50 (a), un pic de Bragg magnétique apparaît quand la température diminue à 2θ=5.90. Ce pic a déjà observé par P. Schobinger-Papamantellos et al [*Schobinger-Papamantellos 1993*]. Nous avons également observé deux autres contributions magnétiques à 2θ=7.6° et 28.1° (figures II-50 (b) et (c) respectivement), qui n'avaient pas été observées par les précédents auteurs. Ces contributions apparaissent à 3.9 K, ce qui est en accord avec nos mesures magnétiques sur CeNiGe<sub>2</sub>. Ces raies ne sont pas associées à la phase impureté Ce<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>Ge<sub>5</sub> (cf. son étude présentée au Chapitre III).

Nous n'avons pas trouvé de vecteur de propagation simple pour indexer ces trois contributions magnétiques, à part un vecteur à trois composantes incommensurables ( $\vec{k} = (0.1215(2) \ 0.3321(9) \ 0.1116(3))$ ). Il n'est pas rigoureux de poursuivre l'analyse des données avec un vecteur de propagation aussi complexe. La structure magnétique de CeNiGe<sub>2</sub> n'a donc pas pu être déterminée par diffraction neutronique sur poudre. Le germaniure CeNiGe<sub>2</sub> étant à fusion congruente, nous avons bon espoir de pouvoir préparer un monocristal de cette composition.

Une étude similaire sur l'isotype CeNi<sub>x</sub>Sn<sub>2</sub> a mis en évidence un comportement magnétique très complexe : deux phases magnétiques dont une phase ferromagnétique et une phase modulée antiferromagnétique [*Schobinger-Papamantellos 1996a, 1996b*].

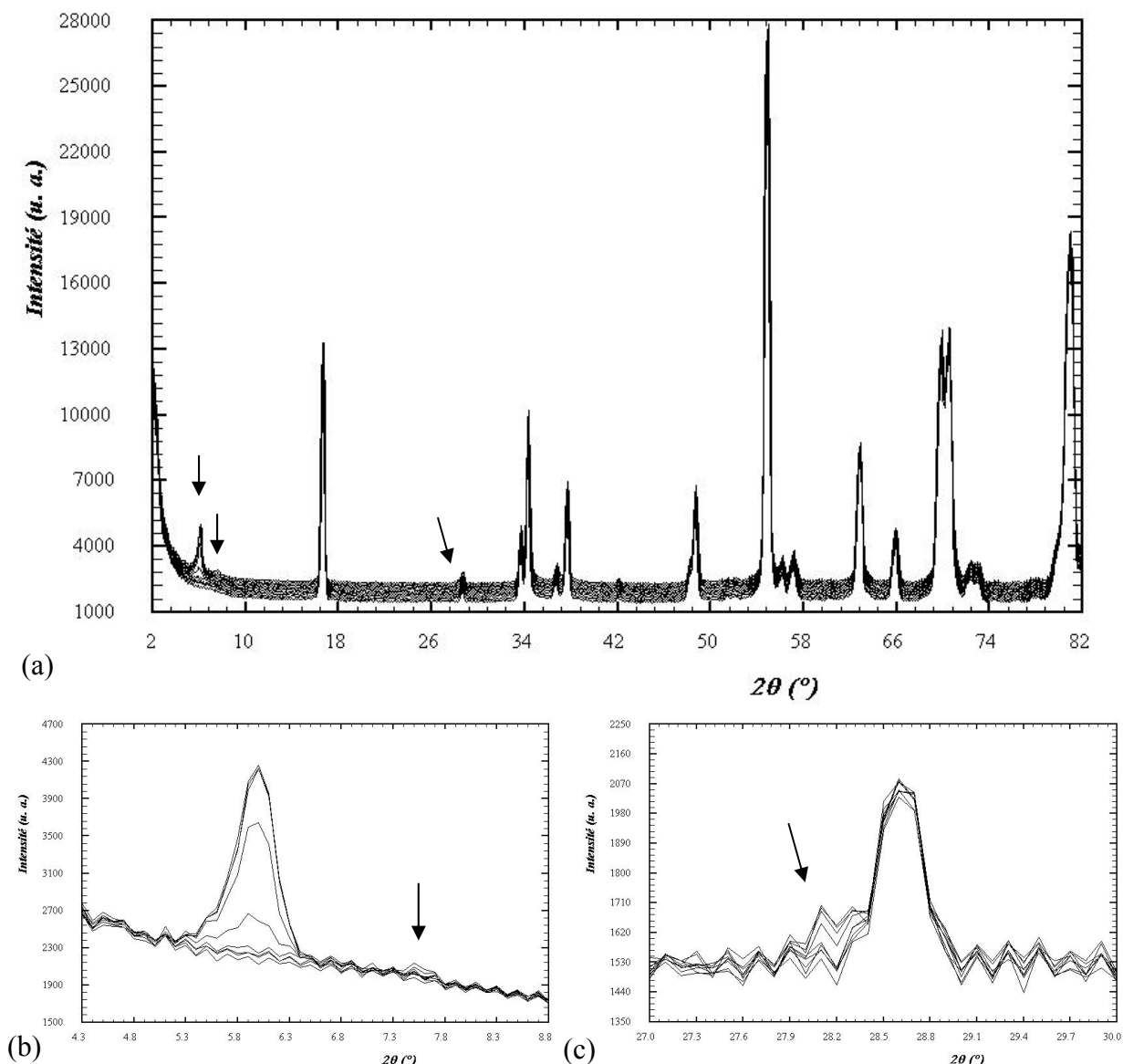


Figure II-50 (a) : Diagrammes de diffraction de neutrons ( $\lambda=2.426 \text{ \AA}$ ) de  $CeNiGe_2$  de 10 K (1<sup>er</sup> plan) à 1.4 K (dernier plan). L'intervalle entre les températures n'est pas respecté; (b) et (c) : ZOOMS sur les deux contributions magnétiques à  $2\theta=7.6^\circ$  et  $28.1^\circ$  respectivement.

## II.D Quelques remarques sur les germaniures ternaires riches en germanium du système Ce-Ni-Ge

Les résultats sur cette série de germaniures riches en germanium et antiferromagnétiques ont mis en évidence plusieurs tendances :

- Les structures cristallines de ces composés présentent de nombreuses analogies, puisqu'elles peuvent être considérées comme des intercroissances de prismes trigonaux [ $Ce_6$ ]

entourant le germanium, d'antiprismes  $[Ce_4Ge_4]$  où se loge le nickel, de cubo-octaèdres  $[Ge_{12}]$  renfermant du cérium et de cubes  $[Ge_8]$  vides.

- Tous ces germaniures sont antiferromagnétiques et la température de Néel diminue avec le pourcentage de Ge suivant la stoechiométrie (66.7 %  $\rightarrow$  58.3 %  $\rightarrow$  60 %  $\rightarrow$  50 %) :  $Ce_2NiGe_6$  ( $T_N=10.4(2)$  K)  $\rightarrow$   $Ce_3Ni_2Ge_7$  ( $T_N=7.2(2)$  K)  $\rightarrow$   $CeNiGe_3$  ( $T_N^I=5.9(2)$  K et  $T_N^{II}=5.0(2)$  K)  $\rightarrow$   $CeNiGe_2$  ( $T_N^I=3.2$  K et  $T_N^{II}=3.9$  K).

- La valeur du moment magnétique porté par le cérium diminue selon la séquence :  $M_{Ce}(Ce_3Ni_2Ge_7)=1.98(2) \mu_B \rightarrow M_{Ce}(CeNiGe_3)=0.8(2) \mu_B$ .

- Ces germaniures sont des systèmes magnétiques de type Kondo, mettant ainsi en évidence une forte compétition entre les interactions RKKY et Kondo dans ces systèmes.

- Ainsi,  $T_N$  et  $M_{Ce}$  diminuent dans la séquence :  $Ce_2NiGe_6 \rightarrow Ce_3Ni_2Ge_7 \rightarrow CeNiGe_3 \rightarrow CeNiGe_2$ , correspondant à un effet Kondo de plus en plus marqué suivant cette séquence.

- Dans les structures magnétiques de ces composés, nous avons souvent rencontrés des couplages ferromagnétiques dans les plans de base triangulaire des prismes trigonaux (cas de  $Ce_3Ni_2Ge_7$  et de  $Ce_2NiGe_6$ ) ou bien une compétition entre des couplages ferro et antiferromagnétiques (cas du système  $CeNiGe_3$  où deux structures magnétiques coexistent à 1.4 K, une structure commensurable (couplages ferromagnétiques dans bases triangulaires des prismes trigonaux) et une structure incommensurable en hélice (couplages antiferromagnétiques frustrés dans ces mêmes plans de base)).

- Il est difficile de comparer aisément les comportements de ces composés car de nombreux paramètres différents entre en jeu. Le pourcentage de chacun des éléments varie : la quantité d'ions magnétiques ainsi que la quantité de ligands (Ni, Ge), ce qui suggère des pressions internes différentes d'un réseau cristallin à un autre ainsi que des effets directement liés à des modifications dans la bande de conduction qui ont aussi une influence non négligeable. De plus de nombreuses interactions semblent entrer en ligne de compte dans ces composés, à savoir l'ordre magnétique à longue distance, le champ cristallin, l'effet Kondo, les frustrations magnétiques (dues au réseau triangulaire des atomes magnétiques)...

- Parallèlement à ces germaniures à base de germanium et de nickel, nous avons étudié les composés  $Ce_3Ni_2Sn_7$  et  $Ce_2CuGe_6$ .

- Le volume de la maille de  $Ce_3Ni_2Sn_7$  est plus élevé que celui de  $Ce_3Ni_2Ge_7$ , la substitution du Ge par Sn correspondrait ainsi à une pression négative qui fait disparaître l'effet Kondo. Cependant, ces composés isotypes possèdent la même structure magnétique. Ceci nous laisse supposer que l'effet Kondo n'a pas ou peu d'actions sur l'arrangement magnétique.

- La température de Néel de  $Ce_3Ni_2Sn_7$  est plus basse que celle de  $Ce_3Ni_2Ge_7$  ( $T_N(Ce_3Ni_2Sn_7)=3.8(2)$  K et  $T_N(Ce_3Ni_2Ge_7)=7.2(2)$ K). Ce résultat est surprenant car en général, les germaniures à base de nickel et de germanium sont moins magnétiques que les stannures correspondants [Chevalier 1999]. Par exemple, dans la séquence  $CeNiGe \rightarrow CeNiSn$ , une transition d'un état de valence intermédiaire à un comportement de semi-conducteur de type Kondo est observé [Kuang 1992, Takabatake 1990]. De la même façon,  $CeNi_2Ge_2$  est un fermion lourd non ordonné magnétiquement tandis que  $CeNi_2Sn_2$  s'ordonnent antiferromagnétiquement en dessous de  $T_N=1.8$  K avec des moment portées par le cérium de  $0.90(12) \mu_B/at. Ce$  [Steglich 1997, Takabatake 1990b, Pierre 1994]. Cependant,  $CeNiGe_2$  et  $CeNiSn_2$  montrent deux transitions antiferromagnétiques  $T_N^{II}=3.9$  K et  $T_N^I=3.2$  K [Pecharsky 1991]. Cependant, ces résultats sont en accord avec les mesures électriques qui ont montré que  $Ce_3Ni_2Ge_7$  est un système magnétique de type Kondo alors que  $Ce_3Ni_2Sn_7$  est un système magnétique plus classique. Ces comportements peuvent se résumer à l'aide d'un diagramme de phase magnétique de Doniach où  $Ce_3Ni_2Ge_7$  se situe à droite car il présente de l'effet Kondo tandis que  $Ce_3Ni_2Sn_7$  se trouve à gauche, pour une valeur de  $J_{cf}$  plus faible (figure II-51) [Doniach 1977]. Ceci est également en accord avec les mesures d'absorption X qui ont montrées un mélange de cérium trivalent et de cérium de valence intermédiaire dans  $Ce_3Ni_2Ge_7$  et seulement du  $Ce^{3+}$  dans  $Ce_3Ni_2Sn_7$ . Ainsi ces valeurs de  $J_{cf}$  qualitatives indiquées sur la figure II-52 peuvent expliquer la valeur de  $T_N$  plus élevée pour le germaniure que pour le stannure.

-  $Ce_2CuGe_6$  présente la même structure antiferromagnétique que  $Ce_2NiGe_6$  mais possède une température de transition plus élevée ( $T_N(Ce_2CuGe_6)=14.8(2)$  K et  $T_N(Ce_2NiGe_6)=10.4(2)$ K). L'effet Kondo observé dans  $Ce_2NiGe_6$  (issu des mesures électriques non montrés dans ce manuscrit) explique cette température de transition plus basse. A l'exception du réseau Kondo  $CeCu_2Ge_2$ , antiferromagnétique en dessous de 4.1 K

[Sologub 1995, Knopp 1989] et supraconducteur sous pression ( $T_c=0.7$  K pour une pression supérieurs à 70 kbar) [Jaccard 1992], les autres germaniures à base de cuivre connus dans la littérature ne présentent pas d'effet Kondo :  $CeCu_xGe_2$  ( $x=0.75; 0.80; 0.83; 0.86$ ) présente un comportement antiferromagnétique jusqu'à une température relativement élevée ( $T_N=17$  K) [Das 1992] et  $CeCuGe$  est ferromagnétique ( $T_C=10.2$  K) [Yang 1992].

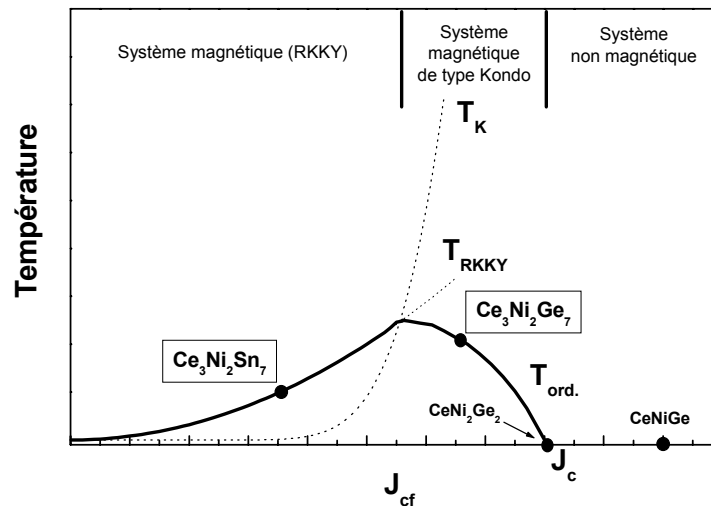


Figure II-51 Localisation des composés isotypes  $Ce_3Ni_2Ge_7$  et  $Ce_3Ni_2Sn_7$  sur un diagramme de phase magnétique de Doniach [Doniach 1977].

## II.E Références du Chapitre II

- [**Bertaut 1968**] : E. F. Bertaut, Acta Crystallogr., *A* 24 (1968) 217.
- [**Bonnet 1994**] : M. Bonnet, J. X. Boucherle, F. Givord, F. Lapierre, P. Lejay, J. Odin, A. P. Murani, J. Schweizer and A. Stunault, J. Magn. Magn. Mater., 132 (1994) 289.
- [**Bhargava 1973**] : M. K. Bhargava and K. Schubert, J. Less-Comm. Metals, 33 (1973) 181.
- [**Bodak 1970**] : O. I. Bodak and E. I. Gladyshevsky, Kristallografiya, 14 (1969) 990.
- [**Chevalier 1999**] : B. Chevalier and J. Etourneau, J. Mater. Chem., 9 (1999) 1789.
- [**Das 1992**] : I. Das and E. V. Sampathkumaran, Solid State Comm., 83 (1992) 765.
- [**Das 1997**] : A. Das, L. Menon, A. K. Nigam and S. K. Malik, Physica B, 230-232 (1997) 165.
- [**Doniach 1977**] : S. Doniach, Physica B&C, 91 (1977) 231.
- [**Fjellvag 1986**] : H. Fjellvag and A. Kjekshus, Acta Chemica Scandinavica, Series A : Physical and Inorganic chemistry, 40A (1986) 23.
- [**Freeman 1979**] : A. J. Freeman and J. P. Desclaux, J. Magn. Magn. Mater., 12 (1979) 11.
- [**Gladyshevskii 1964**] : E. I. Gladyshevskii, Journal of the structural chemistry, translated from Zhurnal strukturnoi Khimii, 5 (1964) 523.
- [**Isnard 1999**] : Olivier Isnard, Salvatore Miraglia and Jürgen Buschow, J. Synchrotron Rad., 6 (1999) 703.
- [**Jaccard 1992**] : D. Jaccard, K. Behnia and J. Sierro, Phys. Lett. A, 163 (1992) 475.
- [**Jeitschko 1982**] : W. Jeitschko and B. Jaberg, Acta Crystallographica, Section B, 38B (1982) 598.
- [**Kittel 1998**] : C. Kittel, "Physique de l'état solide" édité par Dunod, 7<sup>ème</sup> édition (1998).
- [**Knopp 1989**] : G. Knopp, A. Loidl, K. Knorr, L. Pawlak, M. Duczmal, R. Caspary, U. Gottwick, H. Spille, F. Steglisch and A. P. Murani, Z. Phys. B, 77 (1989) 95.
- [**Konyk 1988**] : M. B. Konyk, P. S. Salamakha, O. I. Bodak and V. K. Pecharsky, Soviet Physics-Crystallography, translated from Kristallografiya, 33-4 (1988) 494.
- [**Kuang 1992**] : J. P. Kuang, H. J. Cui, J. Y. Li, F. M. Yang, H. Nakotte, E. Brück and F. R. de Boer, J. Magn. Magn. Mater., 104 (1992) 1475.
- [**Malterre 1991**] : D. Malterre, Phys. Rev. B, 43 (1991) 1391.
- [**Mayer 1968**] : I. Mayer and Y. Eshdat, Inorganic Chemistry, Washington D. C., 7(9) (1968) 1904.

[**Opechowski 1965**] : W. Opechowski and R. Guccione, eds G. T. Rado et H. Shul, Magnetism, Vol. II A (Academic Press, New-York 1965), Chap. 3, p. 105.

[**Pecharsky 1991**] : V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner Jr., Phys. Rev. B, 43 (1991) 10906.

[**Pecharsky 1993**] : V. K. Pecharsky, O. B. Hyun and K. A. Gschneidner Jr., Phys. Rev. B, 47-18 (1993) 11839.

[**Pierre 1994**] : J. Pierre, B. Lambert-Andron, R. V. Skolozdra, J. Rodriguez-Carvajal and K. Kaczmarek, Physica B, 202 (1994) 143.

[**Pikul 2002**] : A. Pikul, D. Kaczorowski and P. Rogl, Physica B, (en cours de publication).

[**Rieger 1969**] : W. Rieger and E. Parthé, Monatshefte fuer Chemie, 100 (1969) 444.

[**Rodriguez-Carvajal 1990**] : J. Rodriguez-Carvajal, Powder Diffraction, Satellite Meeting of the 15<sup>th</sup> Congress of IUCr, Toulouse France, (1990) p. 127.

[**Röhler 1985**] : J. Röhler, J. Magn. Magn. Mater., 47 (1985) 175.

[**Salamakha 1996**] : P. Salamakha, M. Konyk, O. Sologub and O. Bodak, J. Alloys Compd., 236 (1996) 206.

[**Schobinger-Papamantellos 1993**] : P. Schobinger-Papamantellos, A. Krimmel, A. Grauel and K.H. J. Buschow, J. Magn. Magn. Mater., 125 (1993) 151.

[**Schobinger-Papamantellos 1996a**] : P. Schobinger-Papamantellos, J. Rodriguez-Carvajal, K. Prokes and K. H. J. Buschow, J. Phys. : Condens. Matter, 8 (1996) 8635.

[**Schobinger-Papamantellos 1996b**] : P. Schobinger-Papamantellos, J. Rodriguez-Carvajal and K. H. J. Buschow, J. Alloys Compd., 240 (1996) 85.

[**Sears 1992**] : V. F. Sears, Neutron News, 3 (3) (1992) 26.

[**Skolozdra 1997**] : R. V. Skolozdra, "Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths", Vol. 24 (1997), édité par K. A. Gschneidner Jr. et L. Eyring, Chap. 164, pp. 399-517.

[**Sologub 1995**] : O. Sologub, K. Hiebl, P. Rogl et O. I. Bodak, J. Alloys Compd., 227 (1995) 37.

[**Steglich 1997**] : F. Steglich, P. Hellmann, S. Thomas, P. Gegenwart, A. Link, R. Helfrich, G. Sporn, M. Lang, C. Geibel et W. Assmus, Physica B, 237-238 (1997) 192.

[**Takabatake 1990**] : T. Takabatake, F. Teshima, H. Fujii, S. Nishigori, T. Suzuki, T. Fujita, Y. Yamaguchi, J. Sakurai et D. Jaccard, Phys. Rev. B, 41 (1990) 9607.

[**Takabatake 1990b**] : T. Takabatake, F. Teshima, H. Fujii, S. Nishigori, T. Suzuki, T. Fujita, Y. Yamaguchi, L. Sakurai, J. Magn. Magn. Mater., 90-91 (1990) 474.

[**Yamamoto 1996**] : H. Yamamoto, I. Oguro et M. Ishikawa, J. Phys. Soc. Jpn., 65 (1996) 3464.

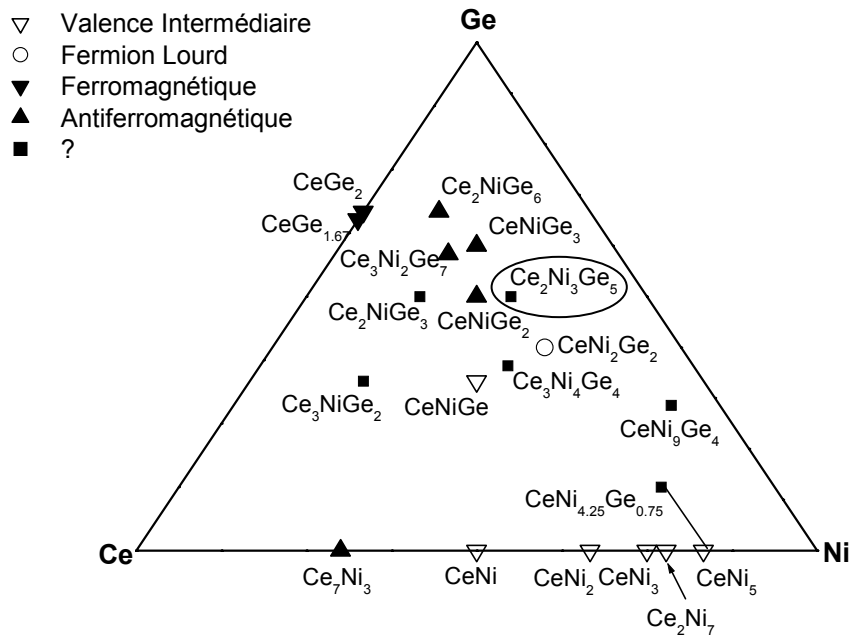


[**Yang 1992**] : F. Yang, J. P. Kuang, J. Li, E. Brück, H. Nakotte, F. R. de Boer, X. Wu, Z. Li et Y. Wang, J. Appl. Phys., 69 (1991) 4705.



# CHAPITRE III

## Structures cristalline et magnétique du germaniure ternaire $\text{Ce}_2\text{Ni}_3\text{Ge}_5$





Les germaniures  $Ce_2M_3Ge_5$  et les siliciures  $Ce_2M_3Si_5$ ,  $M$  étant un élément de transition 3d, 4d ou 5d, ont largement été étudiés ces dernières années. Ces composés cristallisent dans une structure orthorhombique de type  $U_2Co_3Si_5$ , cette dernière présentant de nombreuses analogies cristallographiques avec la structure quadratique de type  $ThCr_2Si_2$  adoptée par de nombreux composés  $CeM_2Si_2$  et  $CeM_2Ge_2$ .

Nous avons consacré ce chapitre à  $Ce_2Ni_3Ge_5$  dans la mesure où sa structure cristallographique comme nous le verrons plus tard, ne contient pas de prismes trigonaux  $[Ce_6]$  comme celles des germaniures riches en germanium décrites au chapitre II.

Nous présenterons et discuterons ici les propriétés cristallographiques et physiques de  $Ce_2Ni_3Ge_5$ . Celles-ci seront comparées à celles de  $CeNi_2Ge_2$ , germaniure présentant des propriétés supraconductrices.

### III.A Synthèse et analyse chimique

Le germaniure  $Ce_2Ni_3Ge_5$  a été synthétisé au four à induction puis recuit 34 jours à  $800^\circ C$  pour éviter toute trace de phases parasites.

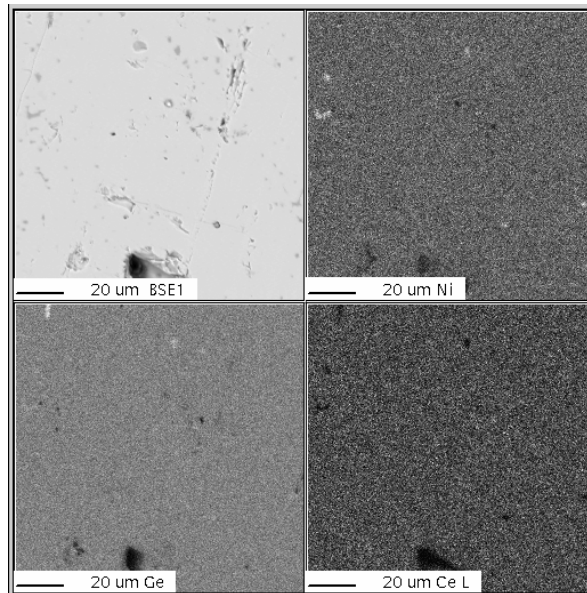


Figure III-1 Clichés de microsonde en électrons secondaires et cartographies X relatives à Ce, Ni et Ge dans l'échantillon  $Ce_2Ni_3Ge_5$  obtenu après un recuit à  $800^\circ C$  (à noter la présence de nombreux trous).

L'analyse de la composition chimique met en évidence un échantillon recuit bien homogène, comme l'atteste les clichés de microsonde de la figure III-1. Nous pouvons

remarquer que cet échantillon présente de nombreux trous, signalés par des tâches noires sur ces clichés.

Les analyses élémentaires complémentaires ont permis de déterminer la composition de la phase unique : Ce<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>Ge<sub>5</sub> (tableau III-1). Nous avons constaté que le composé Ce<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>Ge<sub>5</sub> n'est pas à fusion congruente (traces de plusieurs phases dans l'échantillon fondu) mais que cependant il peut être préparé pur après un recuit.

<i>Echantillon</i>	<i>Composition de l'échantillon (% at.)</i>			<i>Formulation chimique</i>	<i>Phase parasite</i>
	<b>Ce</b>	<b>Ni</b>	<b>Ge</b>		
<b>Recuit 34j/800°C</b>	20.5(3)	29.6(5)	49.9(7)	Ce <sub>2</sub> Ni <sub>3</sub> Ge <sub>5</sub>	-

Tableau III-1 Analyse chimique de l'échantillon Ce<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>Ge<sub>5</sub> obtenu après un recuit.

### III.B Structure cristallographique de Ce<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>Ge<sub>5</sub>; analogie avec celle de CeNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>

Une étude structurale par diffraction neutronique a été entreprise à température ambiante sur le spectromètre 3T2 du LLB ( $\lambda=1.225$  Å) dans le but de déterminer les positions atomiques de Ce<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>Ge<sub>5</sub>. En effet, Salamakha et al. n'ont reporté que les paramètres cristallins [Salamakha 1996] (tableau III-2).

<i>Données cristallographiques</i>	<i>Ce<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>Ge<sub>5</sub></i>
Structure-type	U <sub>2</sub> Co <sub>3</sub> Si <sub>5</sub>
Symétrie	Orthorhombique
Groupe d'espace	Ibam (n° 72)
Règle de sélection	hkl : h+k+l=2n
Z	4
Masse volumique théorique	819.360 g.mol <sup>-1</sup>
Paramètres	a=9.790(5) Å, b=11.842(7) Å et c=5.928(4) Å

Tableau III-2 Données cristallographiques concernant le composé Ce<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>Ge<sub>5</sub> [Salamakha 1996].

L'analyse par la méthode de Rietveld de son diagramme de diffraction neutronique confirme que Ce<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>Ge<sub>5</sub> cristallise dans une maille orthorhombique de type U<sub>2</sub>Co<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>, avec les paramètres suivants : a= 9.8085(2) Å, b=11.8378(3) Å et c=5.9602(1) Å. Les profils expérimentaux et affinés ainsi que la fonction différence sont représentés à la figure III-2. Les conditions d'affinement et les facteurs de confiance sont regroupés dans le tableau III-3.

<i>Conditions d'affinement</i>	
Nombre de réflexions	645
Nombre de paramètres affinés	27
Bruit de fond	Polynôme d'ordre 5
Fonction de profil	Pseudo-Voigt
Paramètres de profil	$U = 0.3225$ ; $V = -0.4975$ ; $W = 0.2475$ et $\eta = 0.295(8)$
<i>Facteurs de confiance</i>	
$R_B = 4.8\%$ ; $R_p = 8.6\%$ ; $R_{wp} = 9.3\%$ ; $R_{exp} = 3.3\%$ ; $\chi^2 = 8.1$	

Tableau III-3 Conditions et facteurs de confiance issus de l'affinement du diagramme de diffraction de neutrons à température ambiante pour  $Ce_2Ni_3Ge_5$ .

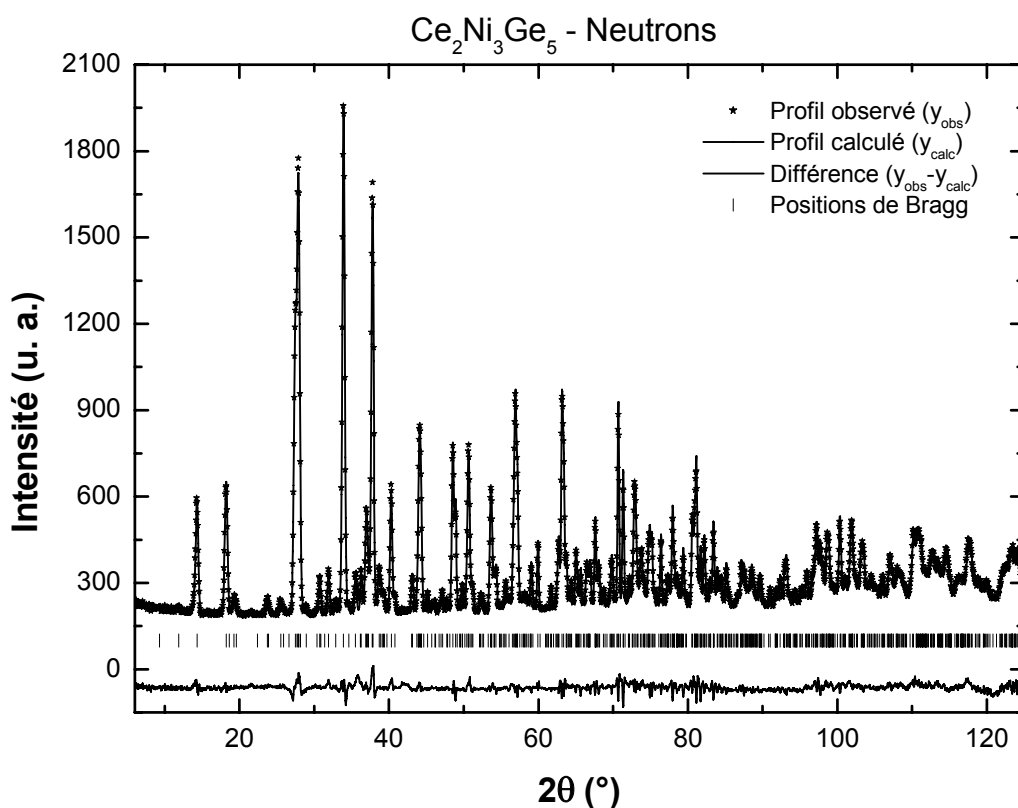


Figure III-2 Diagramme de diffraction de neutrons sur poudre ( $\lambda = 1.225 \text{ \AA}$ ) affiné pour  $Ce_2Ni_3Ge_5$  à 300 K.

Les positions atomiques de départ étaient celles de  $U_2Co_3Si_5$  et les positions atomiques finales, ainsi que les facteurs d'agitation thermique, sont reportés au tableau III-4. L'occupation des sites cristallographiques ne laisse envisager aucun désordre dans les sous-réseaux du nickel et du germanium.

Atomes	Sites	x	y	z	$B_{iso} (\text{Å}^2)$
Ce	8j	0.2626(3)	0.1320(3)	0	0.57(4)
Ni(1)	4a	0	0	0.25	0.90(4)
Ni(2)	8j	0.1093(1)	0.3661(2)	0	0.80(2)
Ge(1)	4b	0.5	0	0.25	0.45(4)
Ge(2)	8g	0	0.2347(1)	0.25	0.73(3)
Ge(3)	8j	0.3479(2)	0.3968(1)	0	0.76(3)

Tableau III-4 Résultats de l'affinement du diagramme de diffraction de neutrons de  $Ce_2Ni_3Ge_5$  : positions atomiques et facteurs d'agitation thermique.

La structure de  $Ce_2Ni_3Ge_5$  est représentée à la figure III-3 (a) en projection sur le plan  $(\bar{a}, \bar{b})$ . Les atomes de cérium occupent un seul site cristallographique.

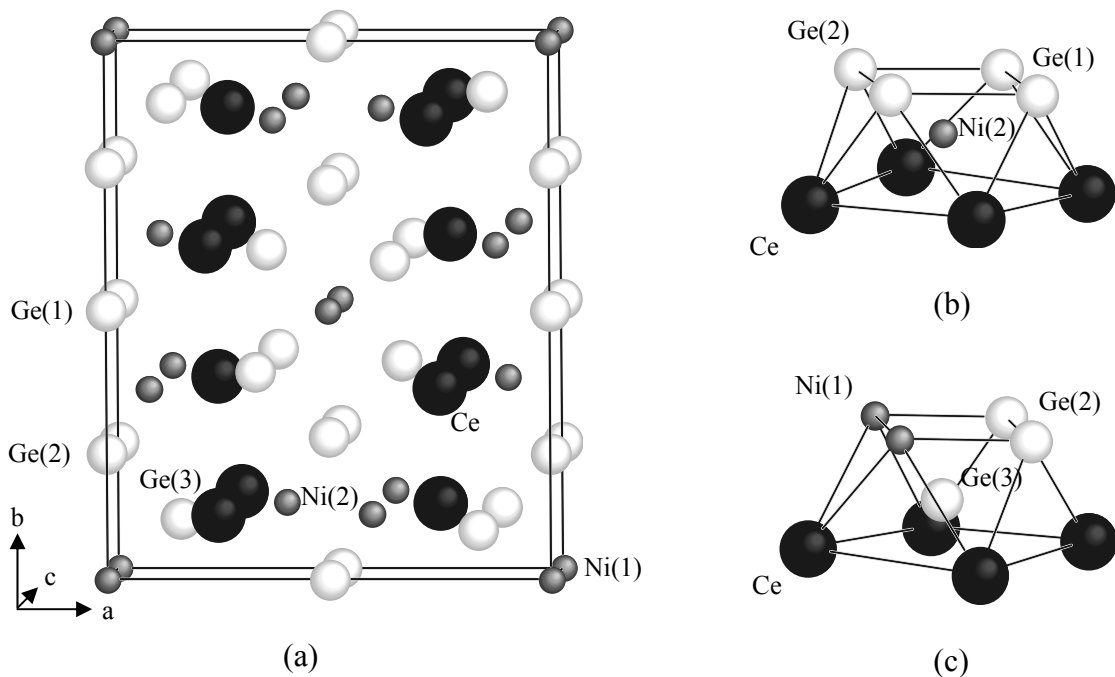


Figure III-3 (a) Projection sur le plan  $(001)$  de la structure cristalline de  $Ce_2Ni_3Ge_5$  et vue en perspective des deux types d'antiprismes présents dans cette structure : (b)  $[Ce_4Ge(1)_2Ge(2)_2]$  avec au centre un atome Ni(2) et (c)  $[Ce_4Ni(1)_2Ge(2)_2]$  avec au centre un atome Ge(3).

Cette structure peut être décrite à partir d'entités. L'une d'elle a déjà été observée dans les composés étudiés au chapitre précédent ( $Ce_3Ni_2Ge_7$ ,  $CeNiGe_3$ ,  $Ce_2NiGe_6$  et  $CeNiGe_2$ ), à savoir des antiprismes  $[Ce_4Ge_4]$  remplis de Ni. Cependant, les atomes de cérium ne constituent pas ici de prismes trigonaux. Ils appartiennent à deux types d'antiprismes :  $[Ce_4Ge_4]$  remplis de Ni et  $[Ce_4Ni_2Ge_2]$  occupés par Ge (figures III-3 (b) et (c)). Ces antiprismes ont pour particularité d'être distordus.



Il est bien connu que la structure orthorhombique de type  $U_2Co_3Si_5$  dérive de la structure quadratique de type  $ThCr_2Si_2$ , structure adoptée par  $CeNi_2Ge_2$  (figure III-4). Le tableau III-5 résume les données cristallographiques concernant  $CeNi_2Ge_2$  ainsi qu'une représentation de sa structure cristallographique [Gladyshevsky 1990].

Données cristallographiques		$CeNi_2Ge_2$		
Structure-type		$CeGa_2Al_2$		
Symétrie		Quadratique		
Groupe d'espace		$I4/mmm$ (n°139)		
Conditions d'existence		$hkl : h+k+l=2n; hhl : l=2n.$		
Z		2		
Masse volumique théorique		$819.360 \text{ g.mol}^{-1}$		
Paramètres cristallins		$a = 4.150 \text{ \AA}$ et $c = 9.854 \text{ \AA}$		
Atomes	Sites	x	y	z
Ce	2a	0	0	0
Ni	4d	0	1/2	1/4
Ge	4e	0	0	0.38

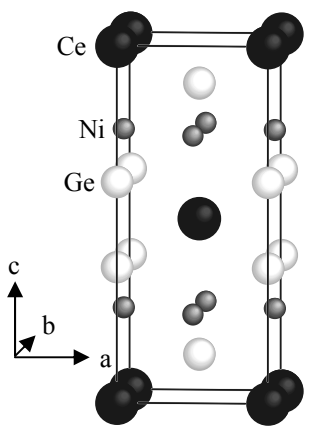


Tableau III-5 Données cristallographiques de  $CeNi_2Ge_2$  d'après Gladyshevsky et al. [Gladyshevsky 1990]. A droite, sa structure cristallographique est représentée.

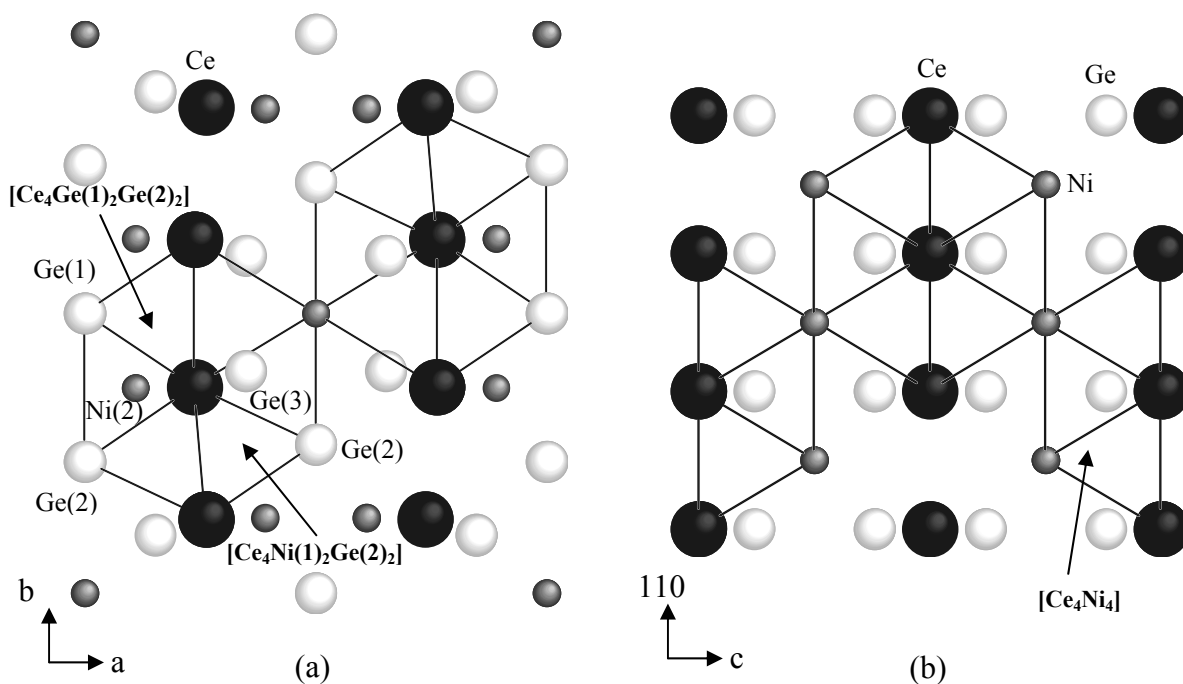


Figure III-4 Comparaison entre (a) la structure de  $Ce_2Ni_3Ge_5$  projetée sur le plan  $(001)$  (composée d'antiprismes  $[Ce_4Ni(1)_2Ge(2)_2]$  et  $[Ce_4Ge(1)_2Ge(2)_2]$ ) et (b) la structure de  $CeNi_2Ge_2$  projetée sur le plan  $(1\bar{1}0)$  (composée d'antiprismes  $[Ce_4Ni_4]$ ).

La structure de  $CeNi_2Ge_2$  est constituée d'un empilement de couches d'antiprismes  $[Ce_4Ni_4]$  contenant des atomes de Ge. Lors du passage de la structure de  $CeNi_2Ge_2$  à la structure  $Ce_2Ni_3Ge_5$ , la substitution des atomes de Ni par les atomes Ge(1) et Ge(2) induit une déformation des antiprismes (passage d'antiprismes  $[Ce_4Ni_4]$  à des antiprismes  $[Ce_4Ge(1)_2Ge(2)_2]$  et  $[Ce_4Ni(1)_2Ge(2)_2]$  déformés). L'autre particularité structurale concerne les atomes de cérium : ils se trouvent dans des plans perpendiculaires à l'axe  $\vec{c}$  dans  $CeNi_2Ge_2$  tandis que dans  $Ce_2Ni_3Ge_5$  ils forment des plans "ondulés" perpendiculaires à l'axe  $\vec{a}$ .

Il est intéressant de comparer les distances interatomiques entre les atomes de cérium et ses ligands (Ni, Ge) dans ces deux germaniures (tableau III-6). Dans  $CeNi_2Ge_2$ , les atomes de cérium ont 8 nickels et 8 germaniums comme premiers voisins tandis que dans  $Ce_2Ni_3Ge_5$ , ces deux nombres sont respectivement de 7 et 11. Les distances interatomiques moyennes dans  $Ce_2Ni_3Ge_5$  :  $d_{Ce-Ni}=3.305 \text{ \AA}$  et  $d_{Ce-Ge}=3.176 \text{ \AA}$  sont, respectivement, plus grande et comparable à celle observée dans  $CeNi_2Ge_2$ . Ce résultat indique que l'hybridation  $4f(Ce)-3d(Ni)$  est plus forte dans  $CeNi_2Ge_2$  que dans  $Ce_2Ni_3Ge_5$ .

<b>Composé</b>	<b><math>d_{Ce-Ce} (\text{Å})</math></b>	<b><math>d_{Ce-Ni} (\text{Å})</math></b>	<b><math>d_{Ce-Ge} (\text{Å})</math></b>
<b><math>CeNi_2Ge_2</math></b>	Ce-4Ce 4.150	Ce-8Ni 3.221	Ce-8Ge 3.183
<b><math>Ce_2Ni_3Ge_5</math></b>	Ce-2Ce 4.0925(5)	Ce-2Ni(1) 3.3618(5)	Ce-2Ge(1) 3.1749(5)
	Ce-2Ce 4.3184(5)	Ce-1Ni(2) 3.1534(5)	Ce-2Ge(2) 3.1831(5)
		Ce-2Ni(2) 3.2339(5)	Ce-2Ge(2) 3.2148(5)
		Ce-1Ni(2) 3.3889(5)	Ce-1Ge(3) 2.9885(5)
		Ce-1Ni(2) 3.3998(5)	Ce-2Ge(3) 3.1901(5)
			Ce-2Ge(3) 3.2444(5)

Tableau III-6 Distances interatomiques existant à température ambiante dans  $CeNi_2Ge_2$  et  $Ce_2Ni_3Ge_5$  (les données relatives à  $CeNi_2Ge_2$  proviennent de la référence [Gladyshevsky 1990] et les données concernant  $Ce_2Ni_3Ge_5$  sont issues de l'affinement des données de diffraction de neutrons).

Afin de vérifier cet argument concernant l'hybridation, nous avons réalisé des mesures d'absorption X au seuil  $L_{III}$  du cérium. Nous en avons ainsi déduit l'état fondamental du cérium dans ces deux composés.

### III.C Etude par absorption X

Le spectre d'absorption X du composé  $Ce_2Ni_3Ge_5$  à 300 K montre un seul pic d'absorption X vers 5725 eV, ce qui montre que le cérium est purement trivalent dans ce composé tandis que le spectre d'absorption X de  $CeNi_2Ge_2$  présente une double structure (à 5725 eV et à 5733 eV), traduisant la présence des deux configurations  $4f^1$  et  $4f^0$  (figure III-5, valence calculée :  $v=3.07(1)$ ).

Nous avons un composé de valence intermédiaire, le germaniure  $CeNi_2Ge_2$ , et un composé purement trivalent, le germaniure  $Ce_2Ni_3Ge_5$ . Ainsi, nous avons confirmé que les états  $4f(Ce)$  sont moins hybridés avec les électrons de conduction dans  $Ce_2Ni_3Ge_5$  que dans  $CeNi_2Ge_2$  comme le suggéraient les considérations cristallographiques.

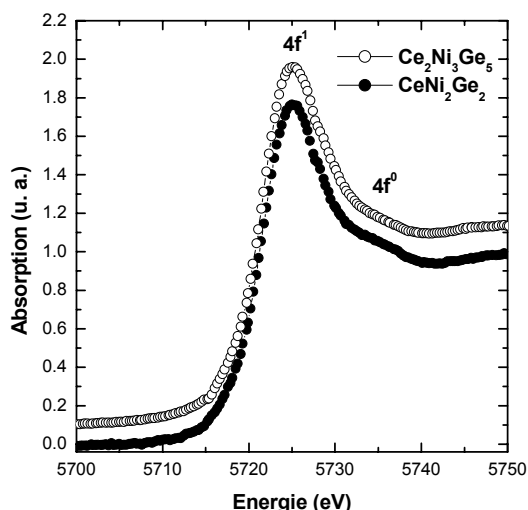


Figure III-5 Spectres d'absorption X au seuil  $L_{III}$  de cérium pour  $Ce_2Ni_3Ge_5$  et pour  $CeNi_2Ge_2$  à température ambiante (pour plus de clarté le spectre de  $Ce_2Ni_3Ge_5$  est déplacé verticalement).

### III.D Mesures magnétiques, électriques et de chaleur spécifique

A basse température, la variation thermique de l'aimantation de  $Ce_2Ni_3Ge_5$  révèle l'existence de deux transitions antiferromagnétiques à  $T_N^I=4.8(2)$  K et  $T_N^{II}=4.2(2)$  K. Ces deux températures correspondent à l'apparition des deux maxima observés sur la courbe dérivée  $dM/dT=f(T)$  (figure III-6 (a)). Ces deux températures sont associées à des changements de pente dans la courbe  $M=f(T)$ . A haute température ( $T>120$  K), la susceptibilité suit une loi de Curie-Weiss, le paramétrage de celle-ci conduisant aux valeurs suivantes : une valeur de moment magnétique effectif :  $\mu_{\text{eff}}=2.43(1) \mu_B/\text{at. Ce}$  (valeur proche

de celle calculée pour un ion libre  $\text{Ce}^{3+}$  :  $2.54 \mu_B$ ) et une température de Curie paramagnétique :  $\theta_p = -13(3)$  K (valeur négative qui confirme la nature antiferromagnétique des interactions).

Ce comportement de  $\text{Ce}_2\text{Ni}_3\text{Ge}_5$  a été confirmé pendant nos travaux de thèse par Hossain et al. qui rapportent eux aussi deux températures d'ordre antiferromagnétiques mais avec des valeurs plus élevées (respectivement 5.1 K et 4.5 K) [Hossain 2000].

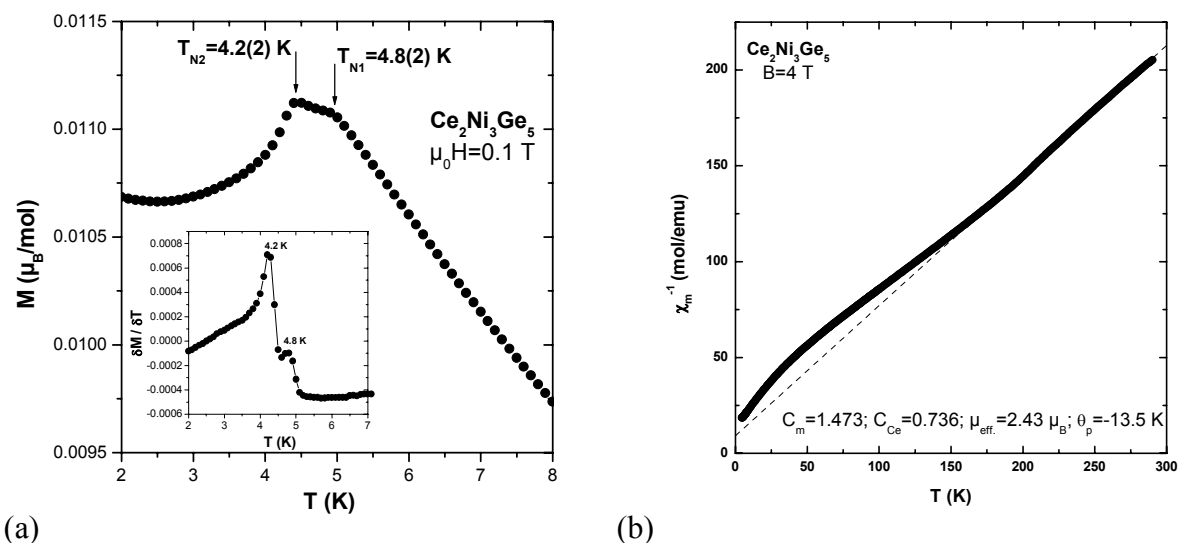


Figure III-6 Dépendance thermique (a) de la susceptibilité magnétique mesurée dans un champ appliqué de 0.1 T et (b) de la susceptibilité magnétique réciproque dans le domaine paramagnétique pour le composé  $\text{Ce}_2\text{Ni}_3\text{Ge}_5$ .

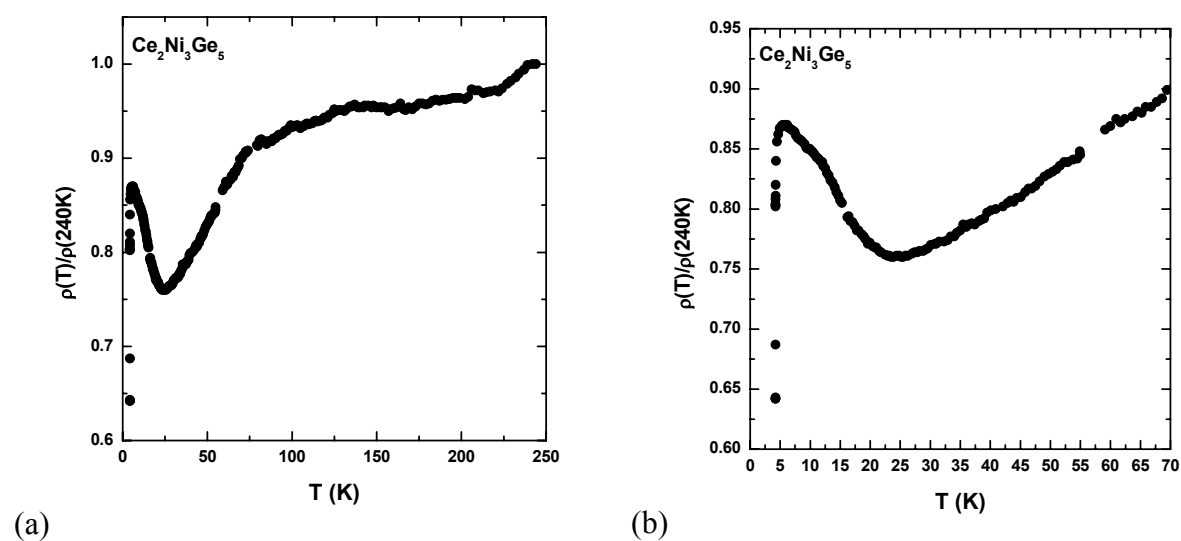


Figure III-7 Dépendance thermique de la résistivité électrique réduite de  $\text{Ce}_2\text{Ni}_3\text{Ge}_5$  dans les domaines de température suivants : (a)  $4.2 \text{ K} < T < 245 \text{ K}$  et (b)  $4.2 \text{ K} < T < 70 \text{ K}$ .

La résistivité électrique réduite montre une faible dépendance en température jusqu'à 100 K, une courbure vers 70 K, attribuable à des effets de champ cristallin, puis un minimum vers 25 K, qui peut être associé à de l'effet Kondo (figure III-7). En dessous de 4.8 K, il y a un fort changement de pente, associé à l'apparition de l'ordre magnétique. Un tel comportement est attendu pour un composé magnétique de type Kondo en présence d'effets de champ cristallin. Il semble que l'effet Kondo apparaît avant la transition magnétique.

$Ce_2Ni_3Ge_5$  présente ainsi un ordre magnétique à la différence du composé qui lui est proche cristallographiquement,  $CeNi_2Ge_2$ . En effet,  $CeNi_2Ge_2$  est un composé fermion lourd non magnétique [Knopp 1988]. L'état fondamental du cérium, mis en évidence par les mesures d'absorption X, explique ces différences de comportement : cérium trivalent magnétiquement ordonné dans  $Ce_2Ni_3Ge_5$  et cérium de valence intermédiaire dans  $CeNi_2Ge_2$ .

*Des mesures de chaleur spécifique ont été envisagées sur  $Ce_2Ni_3Ge_5$  afin de confirmer l'existence des deux transitions magnétiques.*

Les courbes de chaleur spécifique  $C=f(T)$  et  $C/T=f(T^2)$  présentent trois anomalies (figures III-8 (a) et (b)) : un pic important vers 4.1 K et deux épaulements vers 3.2 K et 4.6 K. Le pic à 4.1 K est relativement large ce qui insinue que cette transition de phase magnétique est du premier ordre. Les mesures de chaleur spécifique de Hossain et al. ont mis en évidence deux pics à des températures plus élevées que celles que nous avons déterminées : à 4.5 et 5 K lesquelles sont associées à deux transitions magnétiques [Hossain 2000]. Nous n'expliquons pas la nature de la transition que nous observons vers 3.2 K.

La courbe  $C/T=f(T^2)$  peut être paramétrée par l'expression  $C_p/T=\gamma+\beta T^2$  en dessous de 1.5 K, ce qui conduit à un facteur électronique  $\gamma=192.4 \text{ mJmol}^{-1}\text{K}^{-2}$  (figure III-8 (c)). Ce terme électronique  $\gamma$  est relativement élevé et nous indique que  $Ce_2Ni_3Ge_5$  appartient à la classe des composés dits de type "Fermions Lourds".

Hossain et al. avait trouvé une entropie magnétique à  $T_N=4.5 \text{ K}$  qui atteint 67% de  $R \ln 2$ . Cette réduction de l'entropie magnétique se justifie par la présence de l'effet Kondo qui apparaît vers 5 K [Hossain 2000] (figure III-8 (d)).

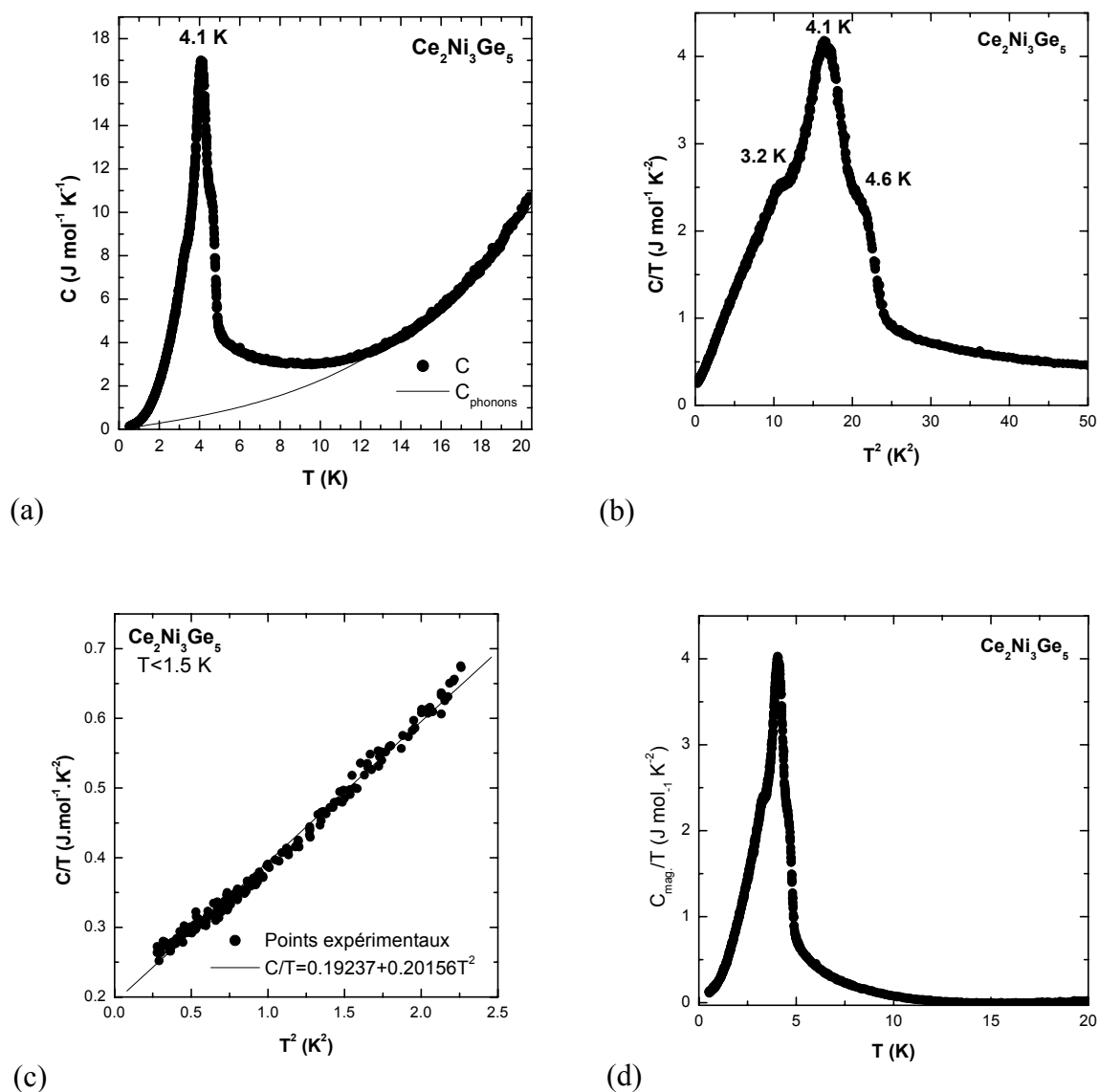


Figure III-8 Variation thermique de la chaleur spécifique de  $Ce_2Ni_3Ge_5$  : (a)  $C$  en fonction de  $T$  ainsi que la contribution due aux phonons déduite des valeurs à haute température ( $T < 10$  K); (b)  $C/T = f(T^2)$ ; (c) paramétrage en dessous de  $T = 1.5$  K avec  $C/T = \gamma + \beta T^2$  et (d) la contribution magnétique de la chaleur spécifique  $C_{mag.}/T = f(T)$ .

Ainsi,  $Ce_2Ni_3Ge_5$  est un système antiferromagnétiquement ordonné de type Kondo où la température de Kondo ( $\sim 5$  K) est voisine de celle de l'ordre magnétique (deux températures de transition de phases magnétiques ont été observées successivement à  $T_N^I = 4.8(2)$  K et  $T_N^{II} = 4.2(2)$  K). Dans ces conditions, le moment magnétique porté par le cérium doit être réduit.

*Voilà pourquoi une étude par diffraction neutronique a été entreprise pour déterminer la structure magnétique et par conséquent la valeur du moment magnétique porté par le cérium.*

### III.E Structure magnétique

Une série de diagrammes de diffraction neutronique sur poudre a été enregistrée dans un domaine de température allant de 1.4 K à 6.0 K (Spectromètre G41 du LLB,  $\lambda=2.4266 \text{ \AA}$ ) (figure III-9).

A 6.0 K, le diagramme de diffraction nucléaire s'indexe sur la base d'une maille orthorhombique de type  $U_2Co_3Si_5$  avec les paramètres suivants :  $a=9.8148(8) \text{ \AA}$ ,  $b=11.8080(9) \text{ \AA}$  et  $c=5.9560(4) \text{ \AA}$  (l'affinement réalisé avec 13 paramètres a conduit aux facteurs de confiance suivants :  $R_p=3.98 \%$ ,  $R_{wp}=5.61 \%$ ,  $R_{exp}=0.81 \%$ ,  $\chi^2=48.0$  et  $R_B=2.71 \%$ ).

En dessous de 4.6 K, deux petites contributions d'origine magnétique apparaissent à  $2\theta=11.79^\circ$  et  $30.08^\circ$ , en dehors des raies nucléaires, ce qui est caractéristique d'un ordre antiferromagnétique (figures III-9 et III-10). Ces deux contributions s'indexent dans une maille orthorhombique primitive ( $a \times b \times c$ ).

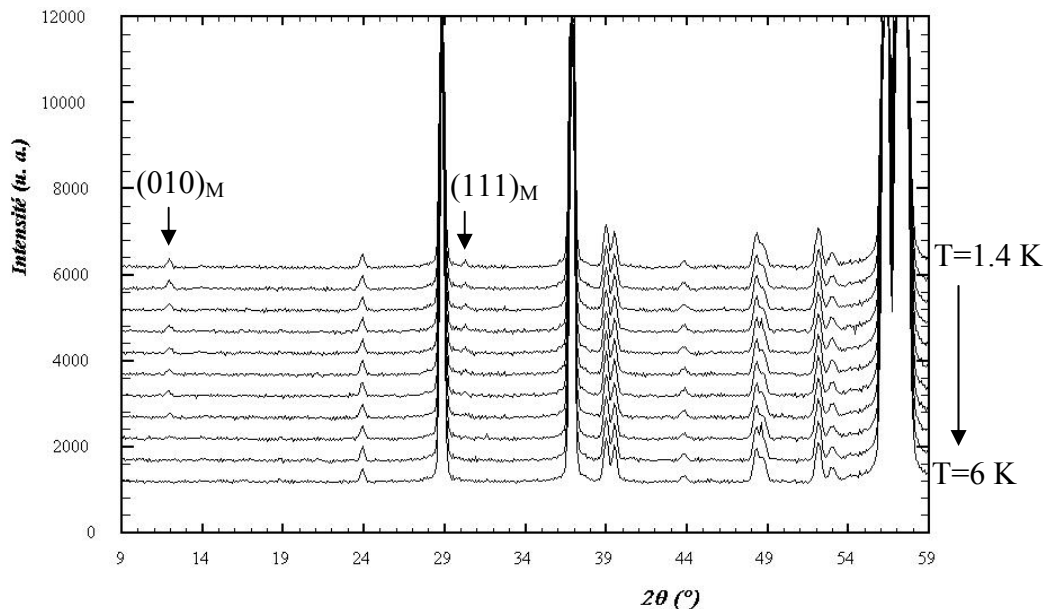


Figure III-9 Diagrammes de diffraction de neutrons ( $\lambda=2.426 \text{ \AA}$ ) de  $Ce_2Ni_3Ge_5$  de 6 K (1<sup>er</sup> plan) à 1.4 K (dernier plan). L'intervalle entre les températures n'est pas régulier. Les pics de Bragg magnétiques correspondants à  $Ce_2Ni_3Ge_5$  sont notés  $(hkl)_M$ .

La figure III-10 présente les diagrammes obtenus dans le domaine paramagnétique ( $T=6.0$  K), en dessous de la transition antiferromagnétique ( $T=1.4$  K) ainsi que la différence entre les deux, cette dernière permettant de révéler les contributions magnétiques seules, qui obéissent à la règle de sélection  $h+k+l=2n+1$  interdite par le groupe d'espace  $Ibam$ . Cette règle implique que deux moments magnétiques séparés par la translation de réseau  $I [1/2 \ 1/2 \ 1/2]$  sont antiparallèles entre eux. Ainsi, la structure magnétique de  $Ce_2Ni_3Ge_5$  est associée au vecteur de propagation  $\vec{k} = (010)$ .

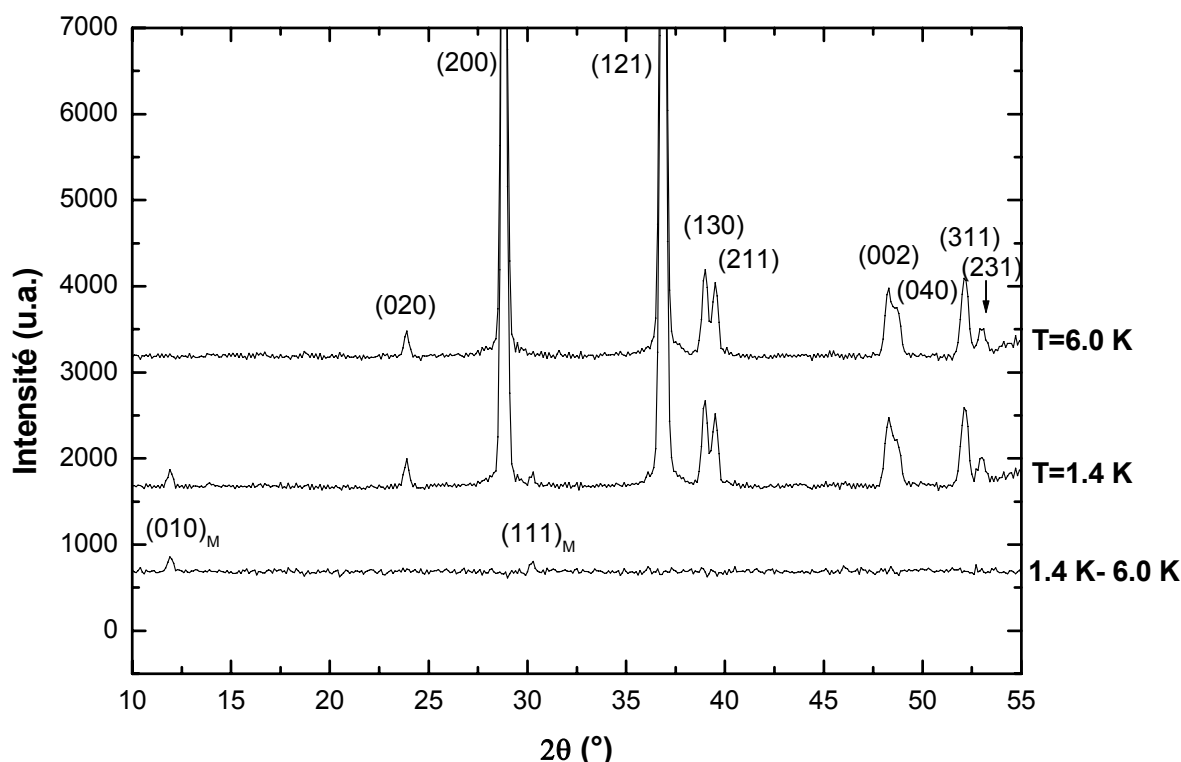


Figure III-10 Diagrammes de diffraction de neutrons ( $\lambda=2.426$  Å) de  $Ce_2Ni_3Ge_5$  :  $T=6.0$  K,  $T=1.4$  K et différence. Les raies nucléaires sont indexées sur le diagramme de diffraction à 6.0 K et les raies magnétiques sur le diagramme différence "1.4 K – 6.0 K".

La variation thermique de l'intensité intégrée de la contribution magnétique (010) met en évidence une seule transition magnétique vers 4.6 K (figure III-11). Toutefois, cette évolution n'est pas réellement significative à cause des faibles intensités observées.



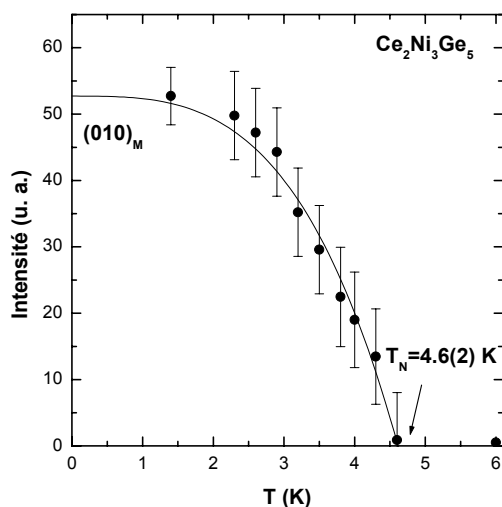


Figure III-11 Evolution thermique de l'intensité intégrée de la réflexion magnétique (010) de  $Ce_2Ni_3Ge_5$ .

***Théorie de Bertaut relative au site (8j) du groupe d'espace Ibam et au vecteur de propagation  $\vec{k} = (010)$***

Il y a huit atomes magnétiques dans une maille de  $Ce_2Ni_3Ge_5$ , les positions de ces atomes de cérium en site (8j) sont rappelées dans le tableau III-7. Les atomes Ce5 à Ce8 se déduisent des atomes Ce1 à Ce4 via la translation de réseau I  $[1/2 \ 1/2 \ 1/2]$ .

		<b><i>Translation I <math>[1/2 \ 1/2 \ 1/2]</math></i></b>	
<b>Ce1</b>	x y 0	<b>Ce5</b>	$1/2+x \ 1/2+y \ 1/2$
<b>Ce2</b>	x -y 1/2	<b>Ce6</b>	$1/2+x \ 1/2-y \ 1$
<b>Ce3</b>	-x y 1/2	<b>Ce7</b>	$1/2-x \ 1/2+y \ 1$
<b>Ce4</b>	-x -y 0	<b>Ce8</b>	$1/2-x \ 1/2-y \ 1/2$

Tableau III-7 Positions atomiques des 8 atomes de cérium en site (8j) dans une maille de  $Ce_2Ni_3Ge_5$  avec  $x=0.2627(3)$  et  $y=0.1320(3)$ , Ce5-Ce8 sont déduits de Ce1-Ce4 via la translation de réseau I.

Les structures magnétiques proposées par la théorie des groupes pour le groupe d'espace Ibam et associée au vecteur de propagation  $\vec{k} = (010)$  sont listées dans le tableau III-8 : seuls les moments magnétiques pour les atomes Ce1 à Ce4 sont indiqués. Les moments des atomes Ce5 à Ce8 se déduisent de ces derniers. En effet, les moments des atomes Ce5 à Ce8 sont opposés à ceux des atomes Ce1 à Ce4.

	<i>Ce1</i>			<i>Ce2</i>			<i>Ce3</i>			<i>Ce4</i>		
$\Gamma_1$			+ M <sub>z</sub>			+ M <sub>z</sub>			- M <sub>z</sub>			- M <sub>z</sub>
$\Gamma_2$	+ M <sub>x</sub>	+ M <sub>y</sub>		- M <sub>x</sub>	- M <sub>y</sub>		- M <sub>x</sub>	+ M <sub>y</sub>		+ M <sub>x</sub>	- M <sub>y</sub>	
$\Gamma_3$	+ M <sub>x</sub>	+ M <sub>y</sub>		+ M <sub>x</sub>	+ M <sub>y</sub>		+ M <sub>x</sub>	- M <sub>y</sub>		+ M <sub>x</sub>	- M <sub>y</sub>	
$\Gamma_4$			+ M <sub>z</sub>			- M <sub>z</sub>			+ M <sub>z</sub>			- M <sub>z</sub>
$\Gamma_5$	+ M <sub>x</sub>	+ M <sub>y</sub>		+ M <sub>x</sub>	+ M <sub>y</sub>		- M <sub>x</sub>	+ M <sub>y</sub>		- M <sub>x</sub>	+ M <sub>y</sub>	
$\Gamma_6$			+ M <sub>z</sub>			- M <sub>z</sub>			- M <sub>z</sub>			+ M <sub>z</sub>
$\Gamma_7$			+ M <sub>z</sub>			+ M <sub>z</sub>			+ M <sub>z</sub>			+ M <sub>z</sub>
$\Gamma_8$	+ M <sub>x</sub>	+ M <sub>y</sub>		- M <sub>x</sub>	- M <sub>y</sub>		+ M <sub>x</sub>	- M <sub>y</sub>		- M <sub>x</sub>	+ M <sub>y</sub>	

Tableau III-8 Résultats de l'analyse des représentations de Bertaut appliquée au site (8j) du groupe d'espace Ibam avec le vecteur de propagation  $\vec{k} = (010)$ .

Sur les diagrammes de diffraction neutronique expérimentaux, les raies (100)<sub>M</sub> et (001)<sub>M</sub> ne sont pas observées (elles auraient pu l'être à  $2\theta=14.20^\circ$  et  $23.51^\circ$  respectivement). Nous avons ainsi trois informations pertinentes : la réflexion magnétique (010)<sub>M</sub> est observée tandis que les réflexions (100)<sub>M</sub> et (001)<sub>M</sub> ne le sont pas.

Il est alors intéressant (et relativement aisé) de calculer l'intensité magnétique  $I_M = \langle F_M(\vec{K}) \cdot F_M(\vec{K})^* \rangle$  ( $\langle \rangle$  représente la valeur moyenne sur toutes les multiplicités (hkl)) pour ces trois réflexions et pour chaque hypothèse de structure magnétique, calcul réalisé à partir de l'expression du facteur de structure suivant :

$$F_M(\vec{K}) = \frac{1}{8} \sum_{i=1}^8 (\vec{M}_i - \frac{(\vec{M}_i \cdot \vec{K})\vec{K}}{K^2}) \exp(2i\pi\vec{K} \cdot \vec{r}_i).$$

$F_M(\vec{K})$ , le facteur de structure magnétique, est défini sur la somme des 8 atomes de cérium.  $\vec{K} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$  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  $\vec{M}_i$  est son moment magnétique associé. Etant donné que les atomes liés entre eux par la translation I [1/2 1/2 1/2] ont des moments antiparallèles,  $F_M(\vec{K})$  peut s'écrire :

$$F_M(\vec{K}) = \frac{1}{8} [1 - (-1)^{h+k+l}] \times \sum_{i=1}^4 (\vec{M}_i - \frac{(\vec{M}_i \cdot \vec{K})\vec{K}}{K^2}) \exp(2i\pi\vec{K} \cdot \vec{r}_i).$$

Le tableau III-9 liste l'ensemble des résultats issus du calcul de  $\langle F_M(\vec{K}) \cdot F_M(\vec{K})^* \rangle$  pour chaque représentation irréductible  $\Gamma_1$ - $\Gamma_8$  et pour chacune des réflexions magnétiques (010)<sub>M</sub>, (100)<sub>M</sub> et (001)<sub>M</sub>.

	$(010)_M$	$(100)_M$	$(001)_M$
$\Gamma_1$	0	0	0
$\Gamma_2$	0	0	0
$\Gamma_3$	$\cos^2(2\pi y_{Ce})M_x^2$	0	$M_y^2$
$\Gamma_4$	$\sin^2(2\pi y_{Ce})M_z^2$	0	0
$\Gamma_5$	0	$\cos^2(2\pi x_{Ce})M_y^2$	$M_x^2$
$\Gamma_6$	0	$\sin^2(2\pi x_{Ce})M_z^2$	0
$\Gamma_7$	$\cos^2(2\pi y_{Ce})M_z^2$	$\cos^2(2\pi x_{Ce})M_z^2$	0
$\Gamma_8$	$\sin^2(2\pi y_{Ce})M_x^2$	$\sin^2(2\pi x_{Ce})M_y^2$	0

Tableau III-9 Facteur de structure magnétique  $\langle F_M(\vec{K}) \cdot F_M(\vec{K})^* \rangle$  calculée pour chaque représentation irréductible ( $\Gamma_1$ - $\Gamma_8$ ) pour les réflexions magnétiques  $(010)_M$ ,  $(100)_M$  et  $(001)_M$ .

Les résultats du tableau III-9 sont également représentés par les diagrammes théoriques des figures III-12 et III-13. Pour une meilleure clarté, nous avons séparé chaque hypothèse  $\Gamma_2$ ,  $\Gamma_3$ ,  $\Gamma_5$  et  $\Gamma_8$  en deux, suivant la direction du moment considérée : suivant  $\vec{a}$  ou suivant  $\vec{b}$ . Ces hypothèses sont ainsi notées  $\Gamma_{2a}$ ,  $\Gamma_{3a}$ ,  $\Gamma_{5a}$ ,  $\Gamma_{8a}$ ,  $\Gamma_{2b}$ ,  $\Gamma_{3b}$ ,  $\Gamma_{5b}$  et  $\Gamma_{8b}$ .

Comme la réflexion  $(010)_M$  est observée mais pas les réflexions  $(100)_M$  et  $(001)_M$ , les hypothèses  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_{2a}$ ,  $\Gamma_{2b}$ ,  $\Gamma_{5a}$ ,  $\Gamma_{5b}$  et  $\Gamma_6$  (figure III-12) ainsi que les hypothèses  $\Gamma_{3b}$  et  $\Gamma_{8b}$  (figure III-13) sont exclues comme possibilité de structure magnétique pour Ce<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>Ge<sub>5</sub>. A ce niveau de sélection, les hypothèses  $\Gamma_4$ ,  $\Gamma_7$ ,  $\Gamma_{3a}$  et  $\Gamma_{8a}$  sont encore retenues et le point de comparaison concerne à présent les contributions magnétiques  $(111)_M$  (observée) et  $(210)_M$  (non observée). Les hypothèses  $\Gamma_{3a}$  et  $\Gamma_{8a}$  sont les seules à générer uniquement de l'intensité pour les contributions magnétiques  $(010)_M$  et  $(111)_M$ .

En accord avec ces résultats, le meilleur affinement du diagramme différence "1.4 K – 6.0 K" a été obtenu pour les hypothèses  $\Gamma_{3a}$  et  $\Gamma_{8a}$  avec des moments magnétiques dirigés suivant l'axe  $\vec{a}$  et de valeur identique dans les deux cas :  $M_{Ce}=0.4(1) \mu_B$  à 1.4 K ( $M_x=0.4(1) \mu_B$  et  $M_y=0.0(1) \mu_B$ ), valeur très faible par rapport à celle calculée pour l'ion libre Ce<sup>3+</sup> ( $g_J J=2.14 \mu_B$ ). Les facteurs de confiance associés à ces affinements sont élevés :  $R_M=28.2 \%$  et  $22.4 \%$  pour  $\Gamma_{3a}$  et  $\Gamma_{8a}$  respectivement.

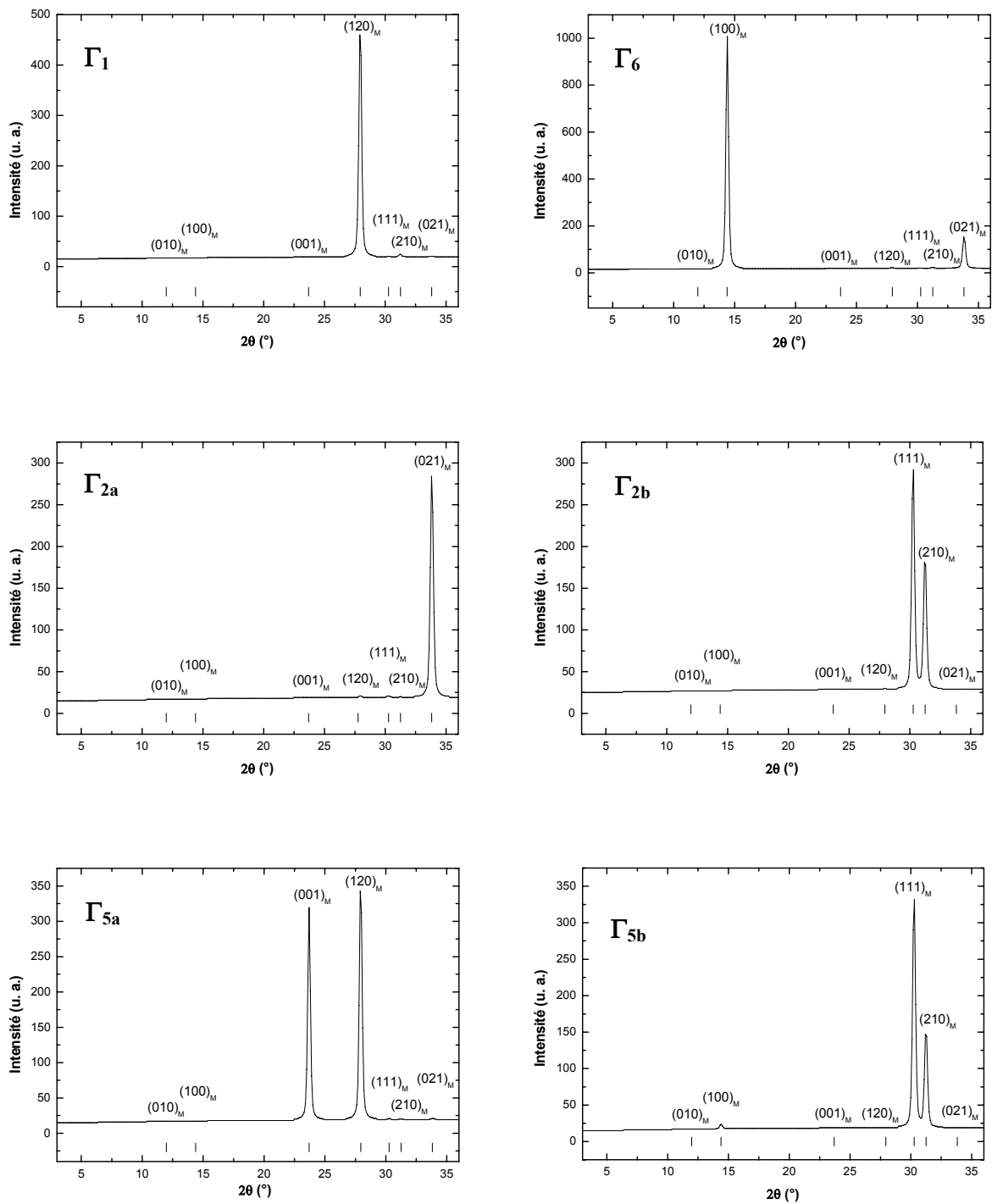


Figure III-12 Diagrammes de diffraction neutronique calculés (ces diagrammes ont tous été calculés pour  $\lambda=2.426 \text{ \AA}$  et pour la même valeur de moment magnétique pour les atomes de cérium :  $M_{Ce}=1 \mu_B$ ) correspondant aux différents modèles proposés par la théorie des groupes pour une structure magnétique du composé  $Ce_2Ni_3Ge_5$  :  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_6$  (moments parallèles à l'axe  $\vec{c}$ ) ;  $\Gamma_2$  et  $\Gamma_3$  (moments perpendiculaires à l'axe  $\vec{c}$ ) ; pour une meilleure clarté, les composantes de moments magnétiques suivant  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$  sont considérées séparément et les diagrammes résultants sont notés  $\Gamma_{2a}$ ,  $\Gamma_{3a}$ ,  $\Gamma_{2b}$  et  $\Gamma_{3b}$ .

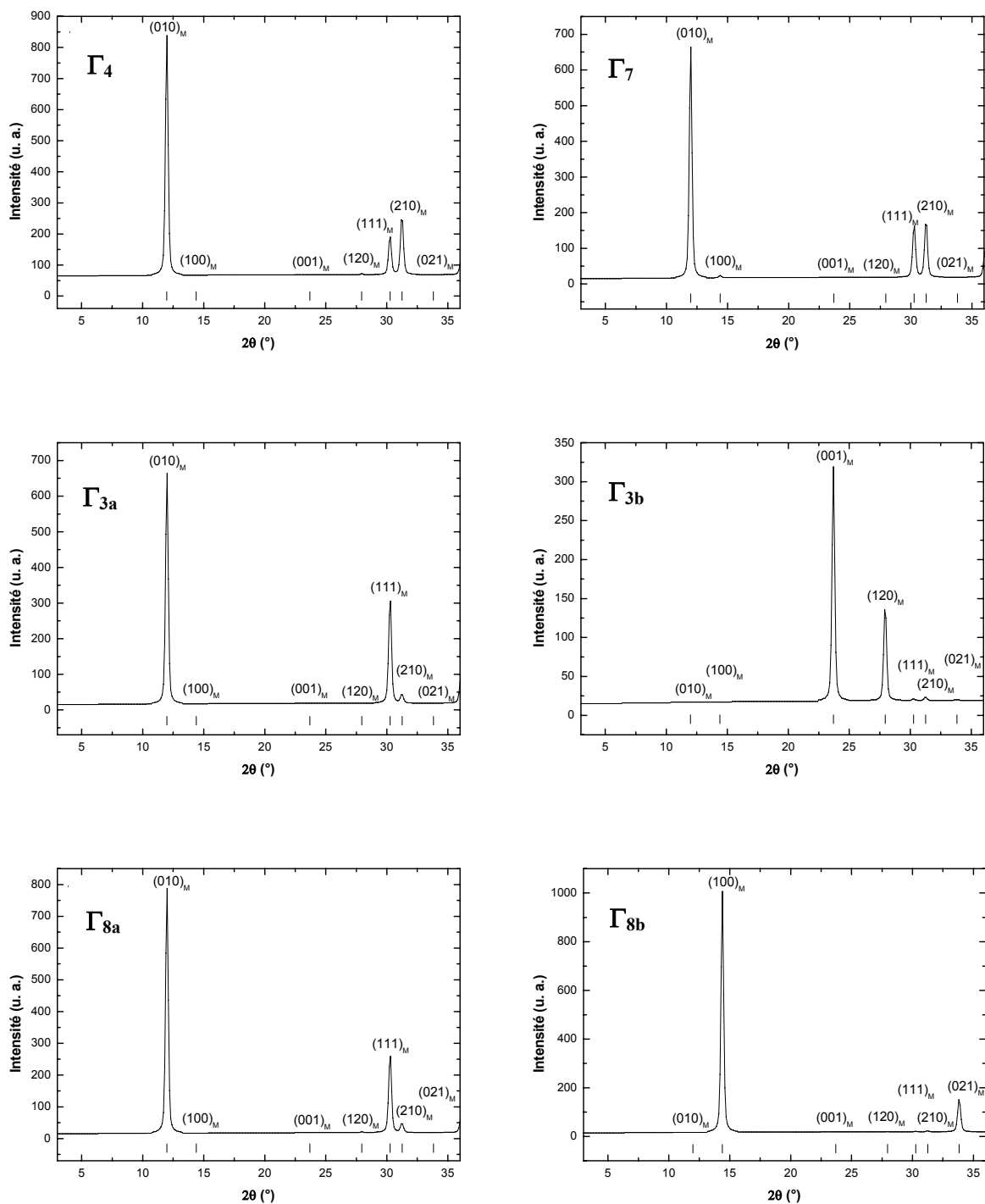


Figure III-13 Diagrammes de diffraction neutronique calculés (ces diagrammes ont tous été calculés pour  $\lambda=2.426 \text{ \AA}$  et pour la même valeur de moment magnétique pour les atomes de cérium :  $M_{Ce}=1 \mu_B$ ) correspondant aux différents modèles proposés par la théorie des groupes pour une structure magnétique du composé  $Ce_2Ni_3Ge_5$  :  $\Gamma_4$  et  $\Gamma_7$  (moments parallèles à l'axe  $\vec{c}$ ) ;  $\Gamma_3$  et  $\Gamma_8$  (moments perpendiculaires à l'axe  $\vec{c}$ ) ; pour une meilleure clarté, les composantes de moments magnétiques suivant  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$  sont considérées séparément et les diagrammes résultants sont notés  $\Gamma_{3a}$ ,  $\Gamma_{8a}$ ,  $\Gamma_{3b}$  et  $\Gamma_{8b}$ .

Compte tenu des intensités magnétiques très faibles, nous n'avons pas pu travailler avec les diagrammes de diffraction totaux mais seulement avec les diagrammes de diffraction différences. De plus, seul le diagramme différence (T-6.0 K) à T=1.4 K a pu être affiné convenablement car aux autres température, les signaux magnétiques sont trop faibles.

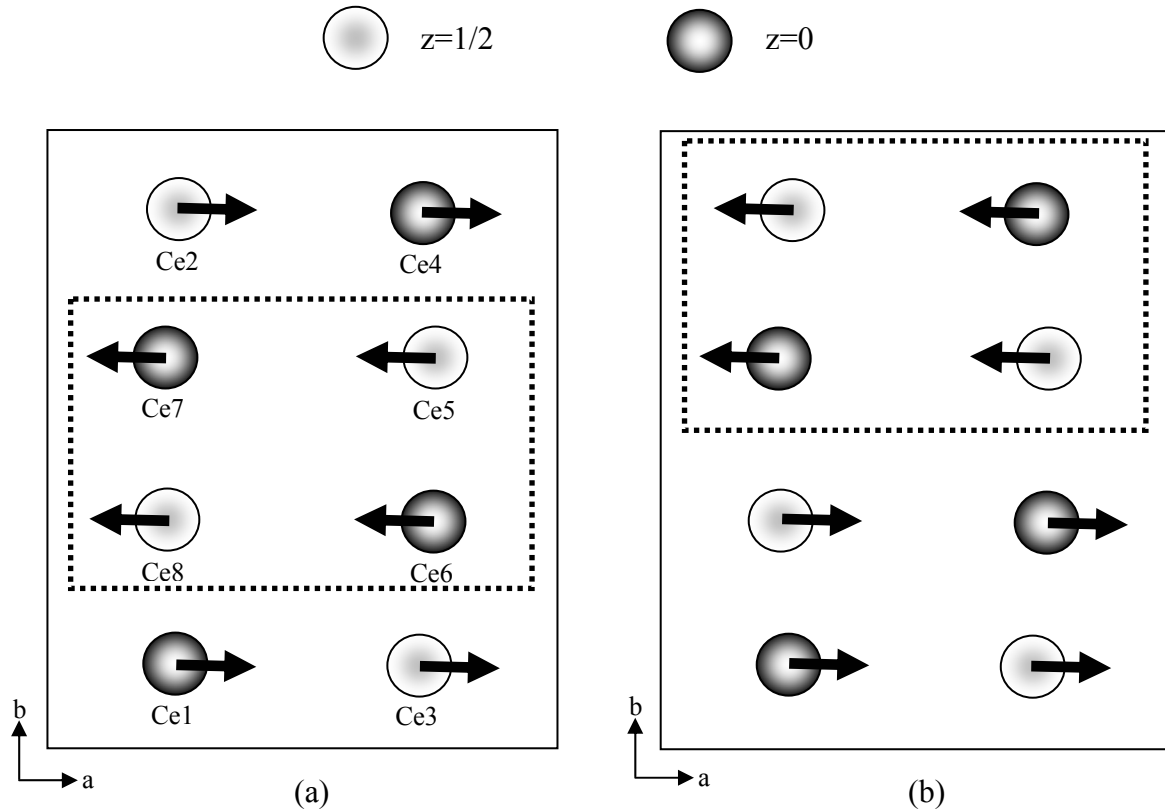


Figure III-14 Structures magnétiques de  $Ce_2Ni_3Ge_5$  projetées sur le plan (001) et correspondant aux représentations irréductibles : (a)  $\Gamma_3$  et (b)  $\Gamma_8$ . Seuls les atomes de cérium sont représentés, en noir quand  $z=0$  et en blanc quand  $z=1/2$ . Les zones en pointillée représentent les couches ferromagnétiques et celles en trait plein représentent le contour de la maille.

Les deux possibilités de structure magnétique pour  $Ce_2Ni_3Ge_5$  sont représentées figure III-14. Ces structures sont constituées d'une succession de plans ferromagnétiques (010) avec la séquence de spin "+ + - -" suivant l'axe  $\vec{b}$ . A noter que ces deux représentations sont très proches l'une de l'autre. En effet, si les atomes de cérium se trouvaient à une position où  $x=1/2$  et  $y=1/2$ , une des représentations se déduirait simplement de l'autre par une translation suivant l'axe  $\vec{b}$  d'un plan (010). Un résultat similaire a été mis en évidence dans le siliciure  $U_2Rh_3Si_5$  sauf que dans ce cas, les structures magnétiques possibles ne sont pas colinéaires [Feyerherm 1997].

La valeur réduite du moment magnétique ( $0.4(1) \mu_B$ ) observée dans  $Ce_2Ni_3Ge_5$  indique l'influence de l'effet Kondo dans ce germaniure. Ce résultat est en accord avec les mesures magnétiques et électriques qui permettent de classer ce composé parmi les composés magnétiques de type Kondo. Cependant, une seule température de transition magnétique a été observé par diffraction neutronique ( $\sim 4.5$  K) contrairement aux deux transitions observées par les mesures magnétiques ( $T_N^I=4.8(2)$  K et  $T_N^{II}=4.2(2)$  K) et thermiques ( $T_N^I\sim 4.1(2)$  K et  $T_N^{II}=4.2(2)$  K).

La substitution du Ni par du Ge dans la séquence  $CeNi_2Ge_2 \rightarrow Ce_2Ni_3Ge_5$  (ou  $CeNi_{1.5}Ge_{2.5}$ ) induit une transition non magnétique  $\rightarrow$  antiferromagnétique mais l'effet Kondo est encore présent. Une augmentation de la valeur du moment magnétique ordonné a été observée dans une séquence comparable :  $CePd_2Ge_2$  ( $0.85(5) \mu_B$ )  $\rightarrow$   $Ce_2Pd_3Ge_5$  ( $1.25(5) \mu_B$ ) et attribuée à une diminution de l'influence de l'effet Kondo [*Feyerherm 1998*].

### III.F Conclusion

Les mesures magnétiques et électriques suggèrent que  $Ce_2Ni_3Ge_5$  possède deux transitions magnétiques :  $T_N^I=4.8(2)$  K et  $T_N^{II}=4.2(2)$  K alors que la diffraction neutronique n'en a détecté qu'une seule ( $T_N^I$ ). L'origine de cette seconde transition magnétique ( $T_N^{II}$ ) n'est pas encore expliquée. Une étude par diffraction neutronique sur monocristal permettrait de lever l'ambiguïté sur cette  $T_N^{II}$  et de constater si elle est associée à un changement de structure magnétique.

Nous avons montré que les atomes de cérium dans  $Ce_2Ni_3Ge_5$  portaient un moment magnétique ordonné de  $0.4(1) \mu_B$ , révélant la forte influence de l'effet Kondo sur les propriétés physiques de ce germaniure. De plus, ce composé appartient à la classe des composés dits de type "Fermion Lourd" modérés.

Il est bon de rappeler que  $CeNi_2Ge_2$  est supraconducteur. Etant donné les similarités cristallographiques et physiques (classe des "Fermions Lourds") entre  $CeNi_2Ge_2$  et  $Ce_2Ni_3Ge_5$ , il serait intéressant de faire des mesures de résistivité sous pression sur  $Ce_2Ni_3Ge_5$  pour éventuellement révéler sa supraconductivité.

### III.G Références du Chapitre III

[**Bodak 1966**] : O. I. Bodak, E. I. Gladyshevskii and P. I. Kripyakevich, Inorganic materials (translated from Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy), 2 (1966) 1861.

[**Feyerherm 1997**] : R. Feyerherm, B. Becker, M. F. Collins, J. Mydosh, G. J. Nieuwenhuys and S. Ramakrishnan, Physica B, 234-236 (1997) 891.

[**Feyerherm 1998**] : R. Feyerherm, B. Becker, M. F. Collins, J. Mydosh, G. J. Nieuwenhuys and S. Ramakrishnan, Physica B, 241-243 (1998) 643.

[**Fukuhara 1995**] : T. Fukuhara, K. Maezawa, H. Ohkuni, J. Sakurai and H. Sato, J. Magn. Magn. Mater., 140-144 (1995) 889.

[**Gladyshevsky 1990**] : E. I. Gladyshevsky, O. I. Bodak, V. K. Pecharsky, in K. A. Gschneidner Jr, L. Eyring (Eds.), Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 13, Elsevier, Amsterdam, 1990.

[**Hossain 2000**] : Z. Hossain, S. Hamashima, K. Umeo, T. Takabatake, C. Geibel and F. Steglich, Phys. Rev. B, 62 (2000) 8950.

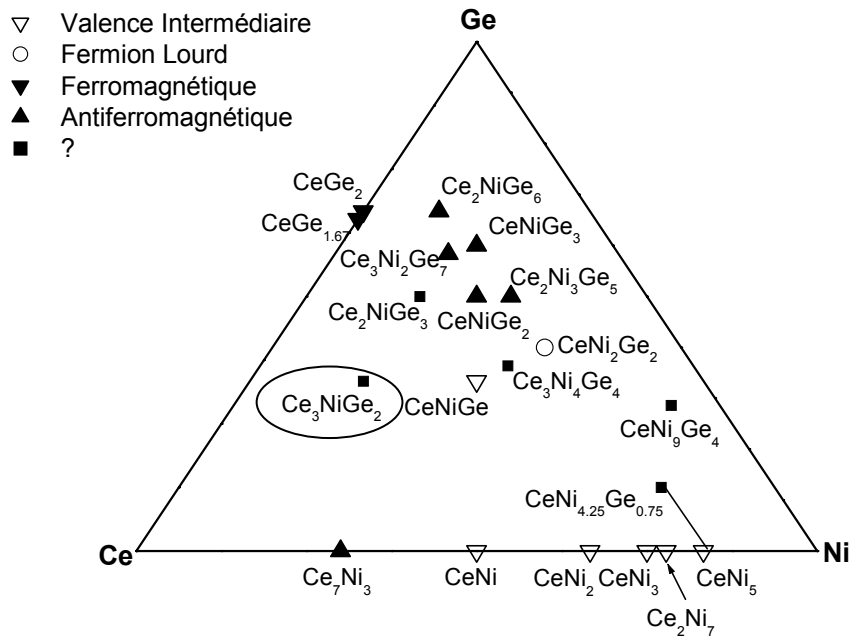
[**Knopp 1988**] : G. Knopp, A. Loidl, R. Caspary, U. Gottwick, C. D. Bredl, H. Spille, F. Steglich and A. P. Murani, J. Magn. Magn. Mater., 74 (1988) 341.

[**Salamakha 1996**] : P. Salamakha, M. Konyk, O. Sologub and O. Bodak, J. Alloys Compd., 236 (1996) 206.



# CHAPITRE IV

## Les germaniures ternaires ferrimagnétiques $Ce_3NiGe_2$ et $Ce_3CoGe_2$





*Bodak et al. ont mis en évidence en 1982 une nouvelle série de composés ternaires de stoechiométrie  $R_3NiGe_2$ , où  $R$  est une terre rare : Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho et Er. Ces composés cristallisent dans la structure type  $La_3NiGe_2$  [Bodak 1982]. Nos travaux ont permis de mettre en évidence un nouveau germaniure ternaire isotype,  $Ce_3CoGe_2$ .*

*Les propriétés physiques de ces composés n'ont à ce jour jamais été étudiées. Dans le cadre de nos travaux sur le système ternaire Ce-Ni-Ge, nous avons entrepris de caractériser les propriétés magnétiques de  $Ce_3NiGe_2$  ainsi que celles de son isotype à base de cobalt.*

#### IV.A Synthèse et analyse chimique

Les germaniures  $Ce_3NiGe_2$  et  $Ce_3CoGe_2$  ont été obtenus par fusion au four à induction suivie d'un recuit à  $800^\circ C$  pendant 33 jours et 36 jours respectivement.

Les clichés microsonde (figure IV-1) des échantillons obtenus après recuit montrent que  $Ce_3NiGe_2$  est homogène (clichés uniformes mais présentant de nombreux petits trous) tandis que l'échantillon  $Ce_3CoGe_2$  est un mélange de plusieurs phases comme le montrent les différences de contraste observées.

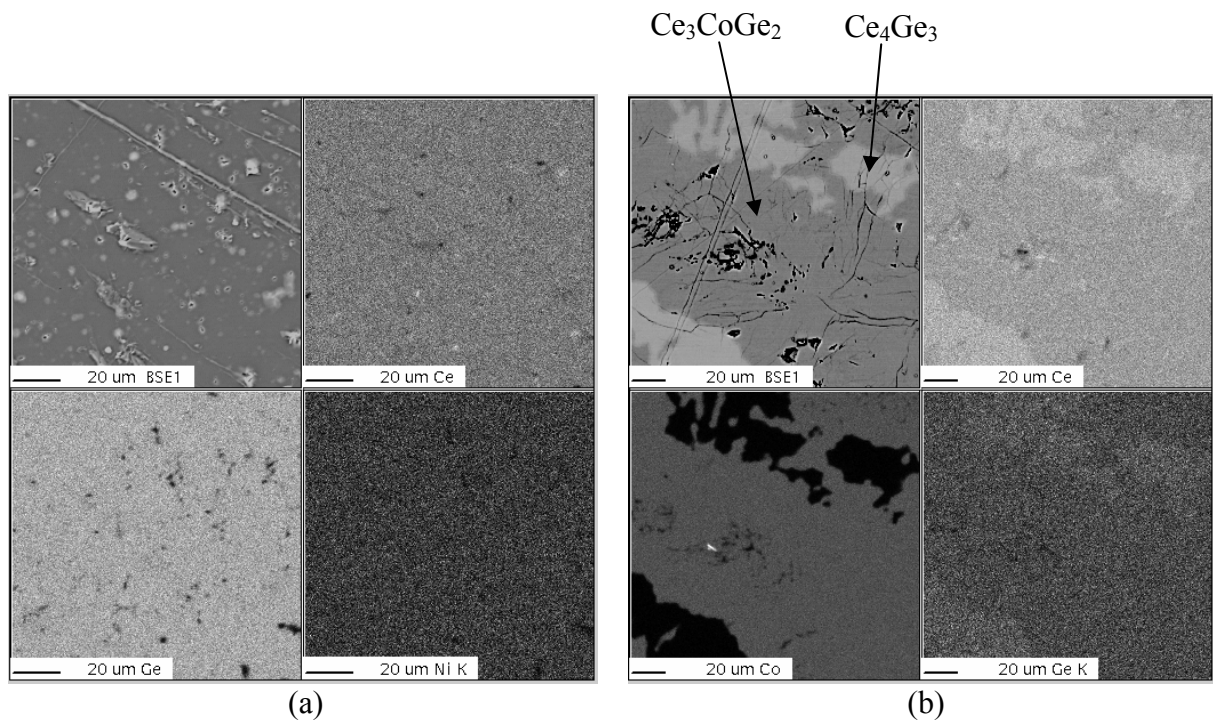


Figure IV-1 Clichés de microsonde en électrons secondaires et cartographies X relatives à Ce, Ni ou Co et Ge dans : (a)  $Ce_3NiGe_2$  et (b)  $Ce_3CoGe_2$  obtenus après recuit à  $800^\circ C$ .

Les analyses chimiques élémentaires ont permis de déterminer la stoechiométrie des phases présentes dans ces deux échantillons : la phase unique de l'échantillon au nickel est

voisine de la composition attendue  $Ce_3NiGe_2$  tandis que l'échantillon au cobalt est un mélange de  $Ce_3CoGe_2$  et de  $Ce_4Ge_3$  (tableau IV-1).

<i>Echantillon</i>	<i>Composition de l'échantillon (% at.)</i>			<i>Formulation chimique</i>	<i>Phase parasite</i>
	<i>Ce</i>	<i>Ni/Co</i>	<i>Ge</i>		
<b><math>Ce_3NiGe_2</math> Recuit 33j/800°C</b>	54.0(1)	15.6(1)	30.4(1)	$Ce_3NiGe_2$	
<b><math>Ce_3CoGe_2</math> Recuit 33j/800°C</b>	50.0(2)	16.8(3)	33.2(2)	$Ce_3CoGe_2$	$Ce_4Ge_3$
	57.1(1)	0.3(1)	42.6(1)		

Tableau IV-1 Analyse chimique des échantillons  $Ce_3NiGe_2$  et  $Ce_3CoGe_2$  obtenus après un recuit à 800°C.

#### IV.B Propriétés structurales

Les échantillons de  $Ce_3NiGe_2$  et  $Ce_3CoGe_2$  s'enflamment à l'air lors de leur réduction en poudre par broyage manuel à cause de leur forte concentration en cérium (~ 50 %). Ils ont donc été broyés sous atmosphère d'argon puis manipulés avec précaution pour éviter tout contact avec l'air.

Les diagrammes de diffraction neutronique obtenus à température ambiante ( $\lambda=1.225$  Å) pour  $Ce_3NiGe_2$  et de  $Ce_3CoGe_2$  s'indexent tous les deux sur la base d'une maille orthorhombique de type  $La_3NiGe_2$  (figures IV-2 et IV-3).

Seuls les paramètres cristallins de  $Ce_3NiGe_2$  étaient connus au début de notre étude [Bodak 1982], c'est pourquoi nous avons utilisé les données cristallographiques concernant cette structure comme point de départ pour l'analyse Rietveld de ces diagrammes (tableau IV-2). Les conditions d'affinement et les facteurs de confiance sont regroupés dans le tableau IV-3. Dans les deux cas, les intensités observées sont très faibles. Une mauvaise statistique explique les valeurs de facteurs de confiance qui sont relativement élevés.

<i>Données cristallographiques</i>	<i><math>La_3NiGe_2</math></i>
Structure-type	$La_3NiGe_2$
Symétrie	Orthorhombique
Groupe d'espace	Pnma (n° 62)
Règle de sélection	0kl : $k+l=2n$ ; hk0 : $h=2n$
Z	4
Masse volumique théorique	$620.630 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Paramètres	$a=12.041(5) \text{ \AA}$ , $b=4.358(2) \text{ \AA}$ et $c=11.876(6) \text{ \AA}$

Tableau IV-2 Données cristallographiques concernant la structure type  $La_3NiGe_2$  [Bodak 1982].

<i>Conditions d'affinement</i>	
Nombre de réflexions	1165
Nombre de paramètres affinés	44
Bruit de fond	Pointé
Fonction de profil	Pseudo-Voigt
Paramètres de profil	$U = 0.3225$ ; $V = -0.4975$ ; $W = 0.2475$ et $\eta = 0.51(1)$
<i>Facteurs de confiance</i>	
$Ce_3NiGe_2$ : $R_B = 9.56$ % ; $R_p = 15.6$ % ; $R_{wp} = 14.8$ % ; $R_{exp} = 9.18$ % ; $\chi^2 = 2.62$	$Ce_3CoGe_2$ : $R_B = 13.3$ % ; $R_p = 21.7$ % ; $R_{wp} = 24.3$ % ; $R_{exp} = 9.10$ % ; $\chi^2 = 7.13$

Tableau IV-3 Conditions et facteurs de confiance issus des affinements des diagrammes de diffraction de neutrons des échantillons  $Ce_3NiGe_2$  et  $Ce_3CoGe_2$ .

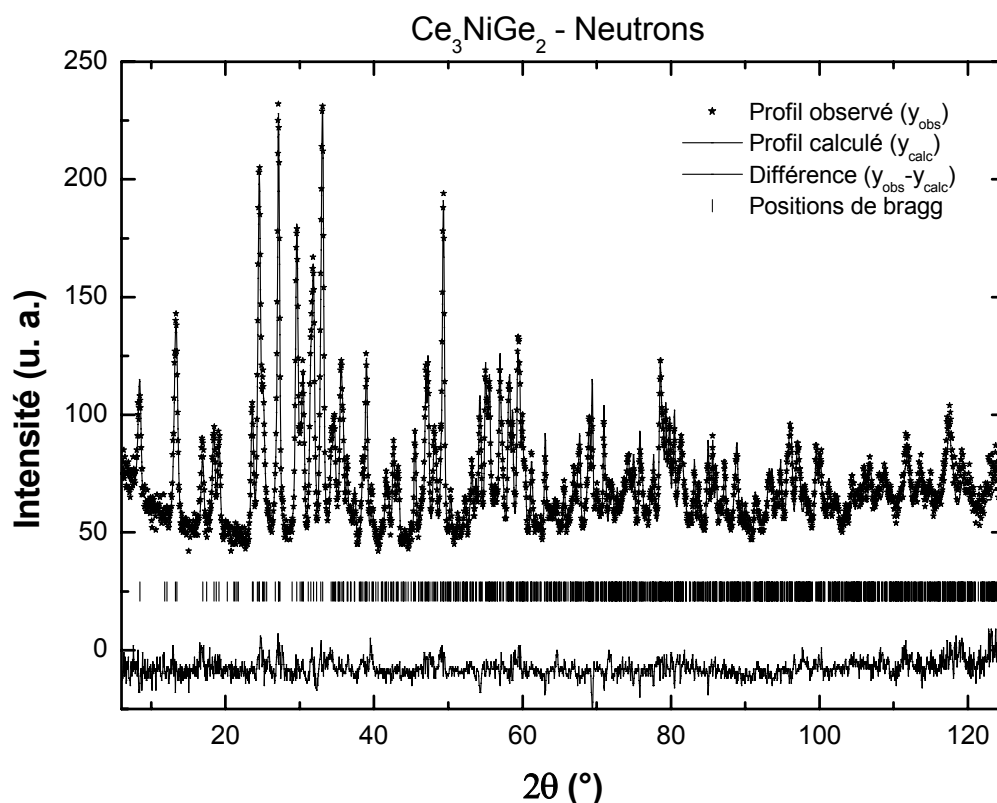


Figure IV-2 Diagramme de diffraction de neutrons sur poudre ( $\lambda = 1.225 \text{ \AA}$ ) :  $Ce_3NiGe_2$  à  $T = 300 \text{ K}$ .

Lors de l'indexation du diagramme de diffraction relatif à  $Ce_3CoGe_2$ , l'impureté  $Ce_4Ge_3$ , mise en évidence lors de l'analyse par microsonde, n'a pas été considérée. Nous avons peu d'informations cristallographiques sur ce germaniure binaire hormis qu'il adopte la structure type  $Th_3P_4$ , mais ses valeurs de paramètres cristallins ne sont pas données dans la littérature [Massalski 1992]. De plus, les nombreuses réflexions générées par la structure type

$La_3NiGe_2$  (1165 réflexions dans le domaine  $6^\circ < 2\theta < 125.7^\circ$ ) empêchent de distinguer clairement celles relatives à  $Ce_4Ge_3$ . Le diagramme de diffraction neutronique de  $Ce_3CoGe_2$  a ainsi été affiné avec une seule phase. La qualité de cet affinement laisse alors supposer qu'il y a effectivement une (ou plusieurs ?) impureté(s) dans l'échantillon considéré. Les données cristallographiques relatives à  $Ce_3CoGe_2$  seront alors à prendre avec une relative précaution.

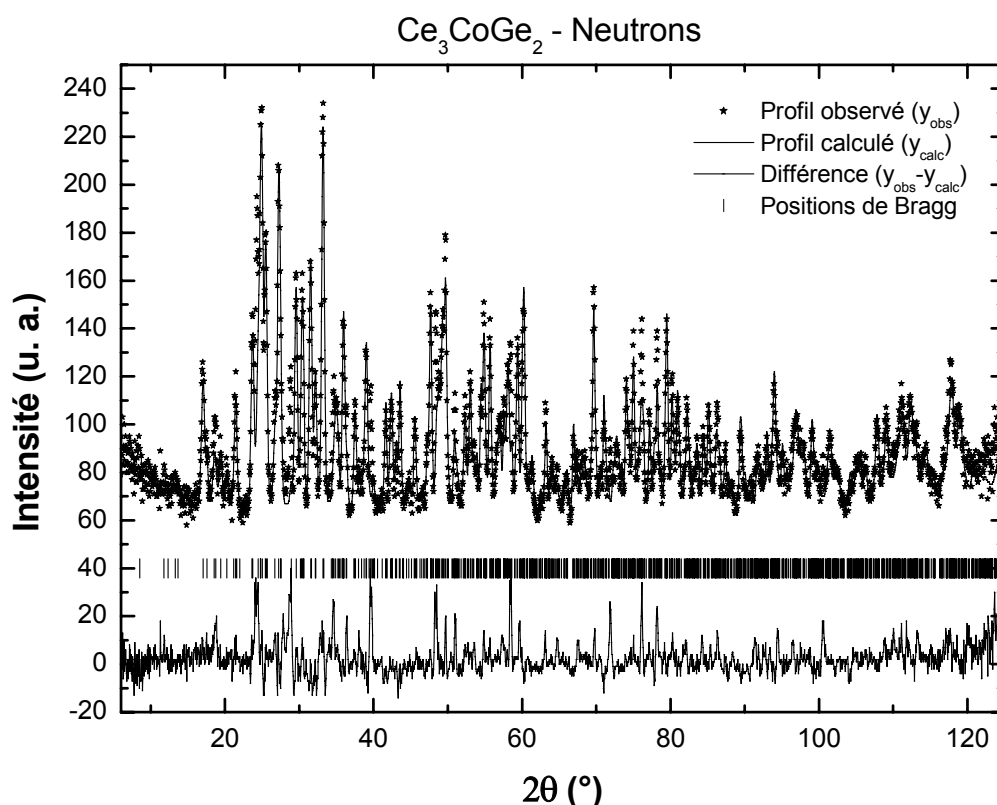


Figure IV-3 Diagramme de diffraction de neutrons sur poudre ( $\lambda=1.225 \text{ \AA}$ ) :  $Ce_3CoGe_2$  à  $T=300 \text{ K}$ .

Les paramètres cristallins du composé  $Ce_3NiGe_2$  sont en bon accord avec ceux rapportés par Salamakha et al. [Salamakha 1996]. Les paramètres a et c sont sensiblement différents dans  $Ce_3NiGe_2$  et  $Ce_3CoGe_2$  (tableau IV-4).

Paramètres	$Ce_3NiGe_2$	$Ce_3CoGe_2$
a (Å)	11.9158(6)	11.9757(5)
b (Å)	4.3028(2)	4.2916(2)
c (Å)	11.6323(6)	11.4481(6)

Tableau IV-4 Paramètres cristallins issus de l'affinement des diagrammes de diffraction de neutrons de  $Ce_3NiGe_2$  et  $Ce_3CoGe_2$ .

Les positions atomiques finales, ainsi que les facteurs d'agitation thermique anisotropes sont reportés dans les tableaux IV-6 et IV-7. Nous n'avons pas observé de variation significative dans les taux d'occupation.

<i>Atomes</i>	<i>Sites</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B<sub>iso</sub> (Å<sup>2</sup>)</i>
<b>Ce(1)</b>	4c	0.0574(5)	1/4	0.1234(6)	0.5(4)
<b>Ce(2)</b>	4c	0.3801(5)	1/4	0.0584(6)	0.6(4)
<b>Ce(3)</b>	4c	0.2171(6)	1/4	0.8009(6)	1.4(5)
<b>Ni</b>	4c	0.1277(3)	1/4	0.3675(3)	1.3(2)
<b>Ge(1)</b>	4c	0.3016(3)	1/4	0.4939(4)	1.3(3)
<b>Ge(2)</b>	4c	0.4759(3)	1/4	0.8126(4)	0.7(2)

Tableau IV-5 Résultats de l'affinement du diagramme de diffraction de neutrons de  $Ce_3NiGe_2$  : positions atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes.

<i>Atomes</i>	<i>Sites</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B<sub>iso</sub> (Å<sup>2</sup>)</i>
<b>Ce(1)</b>	4c	0.0535(7)	1/4	0.1268(7)	0.3(4)
<b>Ce(2)</b>	4c	0.3751(9)	1/4	0.0579(9)	1.6(7)
<b>Ce(3)</b>	4c	0.2226(7)	1/4	0.7945(8)	0.5(5)
<b>Co</b>	4c	0.1221(9)	1/4	0.3696(9)	0.5(4)
<b>Ge(1)</b>	4c	0.3025(4)	1/4	0.4950(6)	0.8(3)
<b>Ge(2)</b>	4c	0.4765(4)	1/4	0.8151(5)	1.1(3)

Tableau IV-6 Résultats de l'affinement du diagramme de diffraction de neutrons de  $Ce_3CoGe_2$  : positions atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes.

La structure de ces composés est reportée figure IV-4 en projection sur les plans  $(\vec{a}, \vec{c})$  et  $(\vec{a}, \vec{b})$  en (a) et (b) puis en perspective en (c). Il y a trois sites pour le cérium, ces trois sites (4c) étant cristallographiquement identiques. Ils sont représentés par des contrastes différents sur le dessin de la figure IV-4 (d).

Cette structure est décrite comme un empilement de prismes trigonaux de cérium irréguliers, les bases triangulaires de ces prismes se trouvant dans les plans  $(\vec{a}, \vec{b})$  et  $(\vec{a}, \vec{c})$ . Ainsi, ces atomes de cérium forment un réseau tridimensionnel.

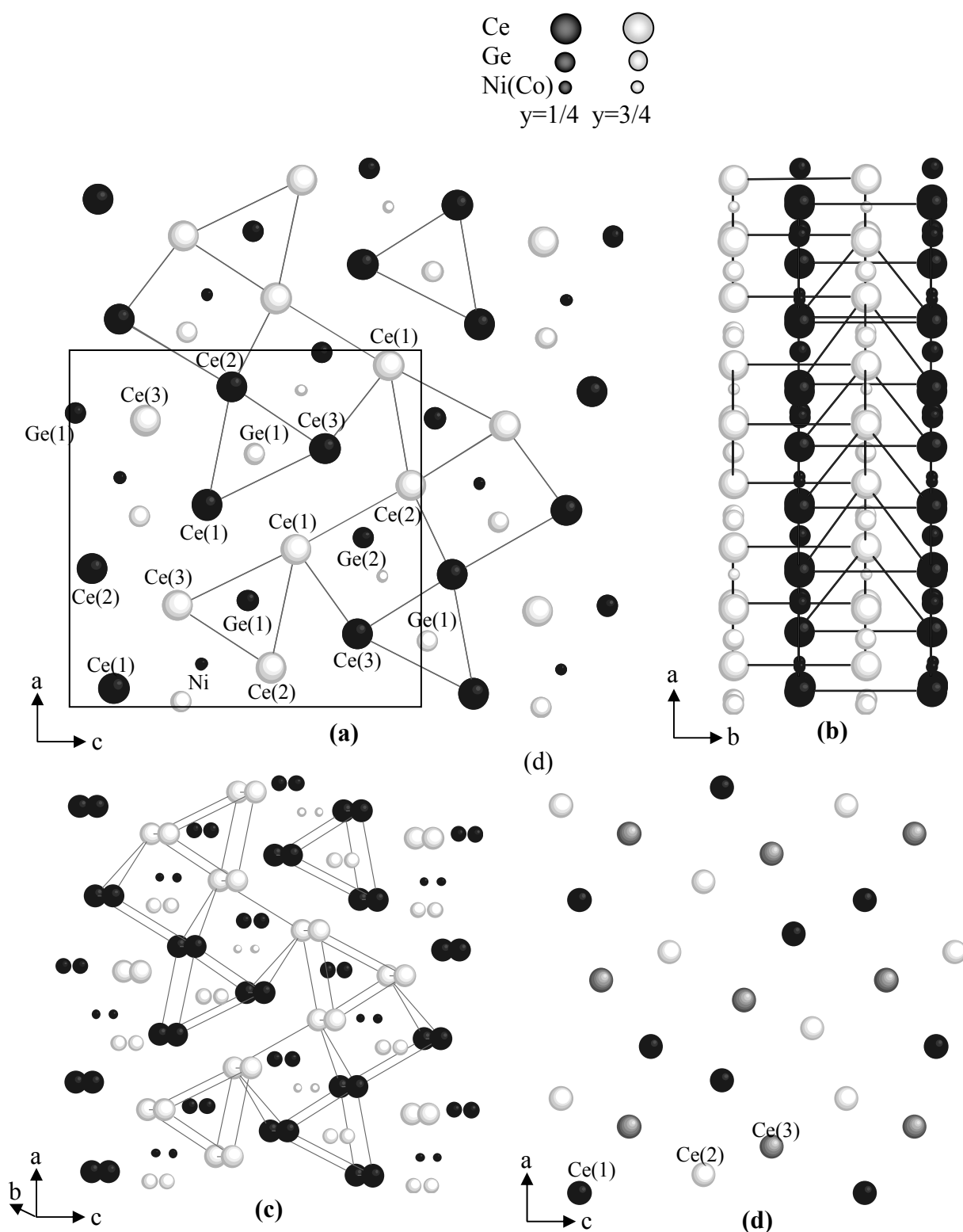


Figure IV-4 Représentation de la structure cristalline des composés  $Ce_3Ni(Co)Ge_2$  : projection sur les plans (a) (010) et (b) (001). Les atomes de cérium sont représentés par des grands cercles, les atomes de Ge par des cercles de taille moyenne et les atomes de Ni par des petits cercles. La couleur de ces atomes est fonction de leur cote : en blanc pour  $y=3/4$  et en noir pour  $y=1/4$ . La ligne solide représente le contour de la maille. En (c), la représentation (a) est visualisée en perspective. En (d), les trois sites du cérium sont différenciés par des couleurs différentes : en noir pour les Ce(1), en blanc pour les Ce(2) et en gris pour les Ce(3).



### IV.C Mesures magnétiques et électriques

A température décroissante et sous un champ magnétique faible,  $\mu_0 H = 0.02$  T, l'aimantation de  $Ce_3NiGe_2$  et  $Ce_3CoGe_2$  augmente plus ou moins brusquement et présente une tendance à la saturation à basse température (figure IV-5 (a)). Ce comportement est caractéristique de l'apparition d'un ordre ferromagnétique (ou éventuellement ferrimagnétique). Pour  $Ce_3NiGe_2$ , l'augmentation de l'aimantation se développe sur un large domaine de température. En conséquence, la courbe dérivée  $dM/dT = f(T)$  suggère l'existence de deux transitions magnétiques à  $T_C^I = 6.2(2)$  K et à  $T_C^{II} = 5.7(2)$  K (figure IV-5 (b)). La même analyse réalisée sur  $Ce_3CoGe_2$  ne permet de détecter qu'une transition magnétique à  $6.6(2)$  K.

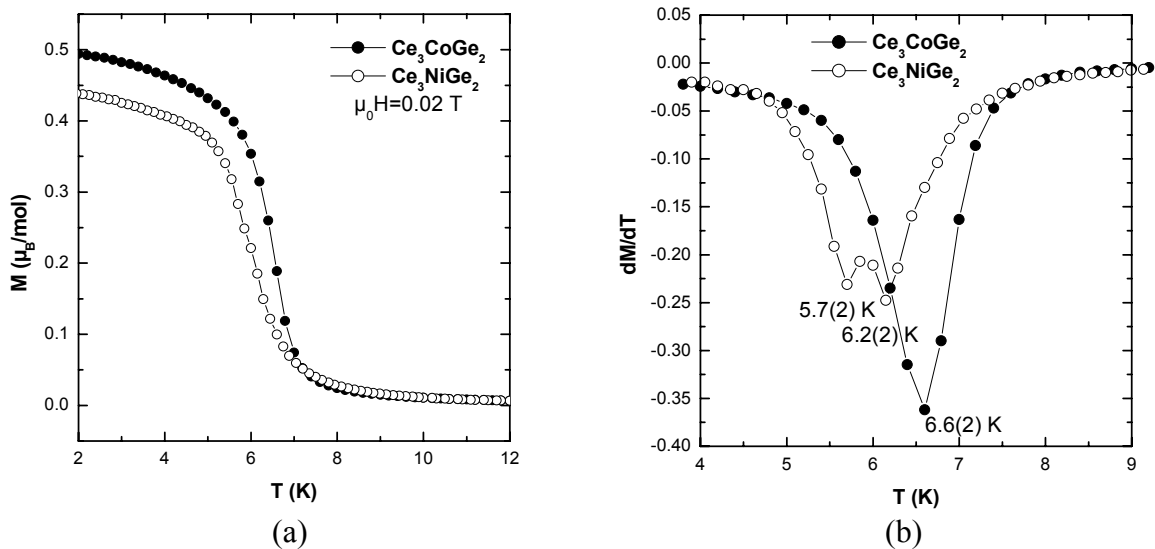


Figure IV-5 (a) Dépendance thermique de l'aimantation magnétique mesurée dans un champ appliqué de 0.02 T et (b) sa dérivée pour les composés  $Ce_3NiGe_2$  et  $Ce_3CoGe_2$ .

La variation de l'aimantation de  $Ce_3NiGe_2$  en fonction du champ appliqué est présentée à la figure IV-6. Plus la température est faible, plus un écart à la linéarité est observé. Cette aimantation rémanente détectée à basse température indique la présence d'interactions ferro ou ferrimagnétiques. Cependant, l'absence de saturation à  $\mu_0 H = 5$  T ainsi que la faible valeur obtenue pour l'aimantation dans ces conditions excluent l'établissement d'un ordre purement ferromagnétique pour  $Ce_3NiGe_2$  à basse température.

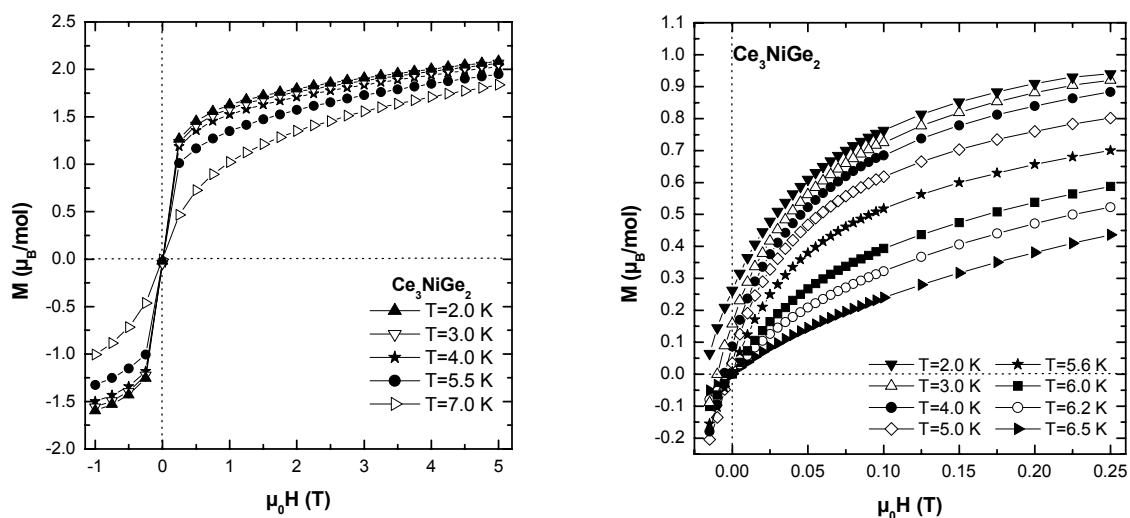


Figure IV-6 Evolution en fonction du champ appliqué de l'aimantation de  $Ce_3NiGe_2$ .

La susceptibilité magnétique de ces germaniures suit une loi de Curie-Weiss dans le domaine paramagnétique (figure IV-7). Les valeurs des moments magnétiques effectifs,  $\mu_{\text{eff}}=2.49(1) \mu_B/\text{at. Ce}$  et  $\mu_{\text{eff}}=2.50(1) \mu_B/\text{at. Ce}$  pour  $Ce_3NiGe_2$  et  $Ce_3CoGe_2$  respectivement, sont proches de celle calculée pour un ion libre  $Ce^{3+}$  :  $2.54 \mu_B$ . Les valeurs négatives des températures de Curie paramagnétiques ( $\theta_p=-38(4) \text{ K}$  et  $\theta_p=-43(5) \text{ K}$  pour  $Ce_3NiGe_2$  et  $Ce_3CoGe_2$  respectivement) témoignent de la présence d'interactions antiferromagnétiques.

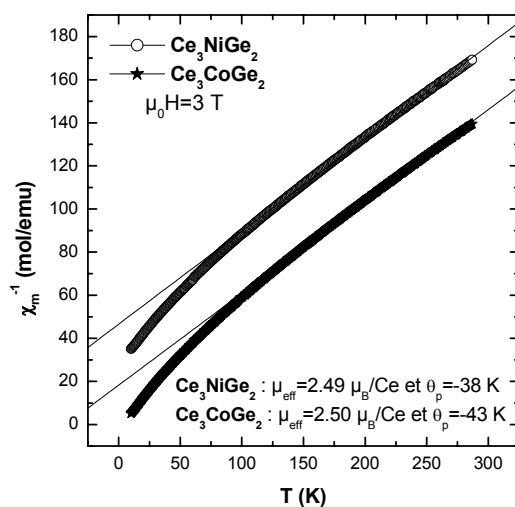


Figure IV-7 Dépendance thermique de la susceptibilité magnétique mesurée dans un champ appliqué de 3 T pour les composés  $Ce_3NiGe_2$  et  $Ce_3CoGe_2$  dans le domaine paramagnétique ( $10 \text{ K} < T < 290 \text{ K}$ ).

L'ensemble de ces résultats suggère un comportement ferrimagnétique pour ces deux germaniures ternaires.

La variation thermique de la résistivité électrique réduite des deux composés est présentée figures IV-8 (a) et (b). L'observation des courbes conduit aux déductions suivantes :

- la résistivité de  $Ce_3NiGe_2$  diminue continuellement jusqu'à 50 K, puis présente un large minimum vers 30 K avant de remonter jusqu'à 6 K, ce qui est associé à l'effet Kondo, puis de rechuter brutalement à plus basse température, correspondant à l'apparition de l'ordre magnétique. Ce comportement est typique d'un composé magnétique de type Kondo.
- la résistivité de  $Ce_3CoGe_2$  décroît continuellement avec la température jusqu'à 15 K puis présente une légère anomalie à plus basse température, associé à un effet Kondo plus faible que dans le cas du composé à base de nickel.
- ces deux courbes présentent également une légère courbure vers 100 K attribuée à des effets de champ cristallin.

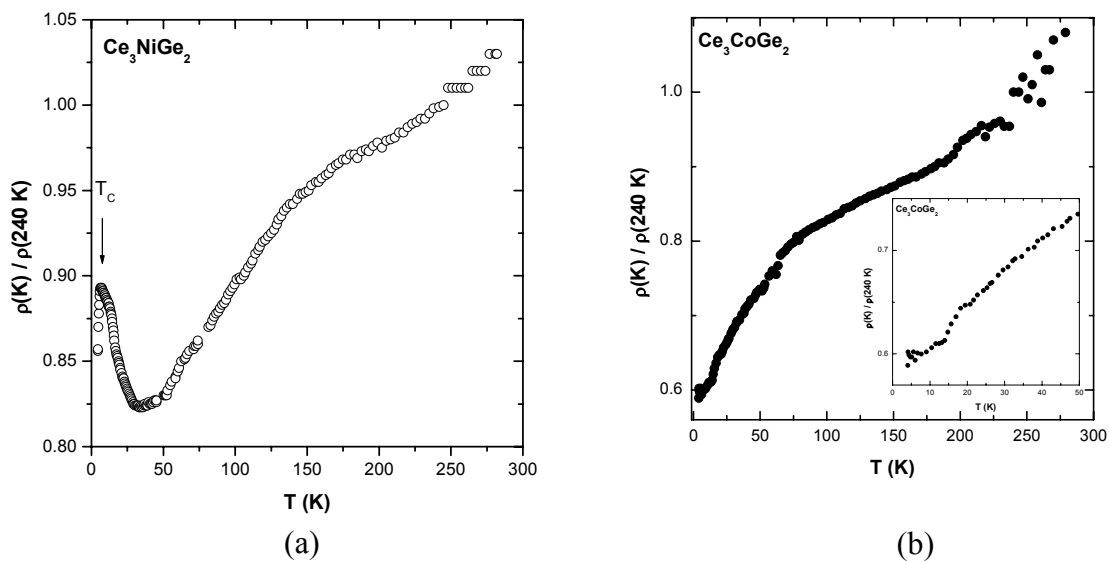


Figure IV-8 Dépendance thermique de la résistivité électrique réduite de (a)  $Ce_3NiGe_2$  et (b)  $Ce_3CoGe_2$ .

$Ce_3NiGe_2$  présente un effet Kondo plus marqué que son composé isotype au cobalt. L'ensemble de nos mesures suggère que ces deux germaniures ternaires s'ordonnent ferrimagnétiquement.

## IV.D Structure magnétique

### IV.D.1 $Ce_3NiGe_2$

La figure IV-9 présente trois diagrammes de diffraction neutronique sur poudre (Spectromètre G41 du LLB,  $\lambda=2.426 \text{ \AA}$ ) : le diagramme enregistré dans le domaine paramagnétique (10.0 K), celui enregistré dans le domaine ferrimagnétique (1.4 K) et la différence entre les deux ("1.4 K – 10 K").

A 10.0 K, le diagramme s'indexe dans une maille orthorhombique avec les paramètres suivants :  $a=11.9217(9) \text{ \AA}$ ,  $b=4.2969(4) \text{ \AA}$  et  $c=11.5504(2) \text{ \AA}$  (affinement correspondant aux facteurs de confiance :  $R_p=14.2 \%$ ,  $R_{wp}=13.8 \%$ ,  $R_{exp}=2.24 \%$ ,  $\chi^2=37.9$  et  $R_B=8.62 \%$ ).

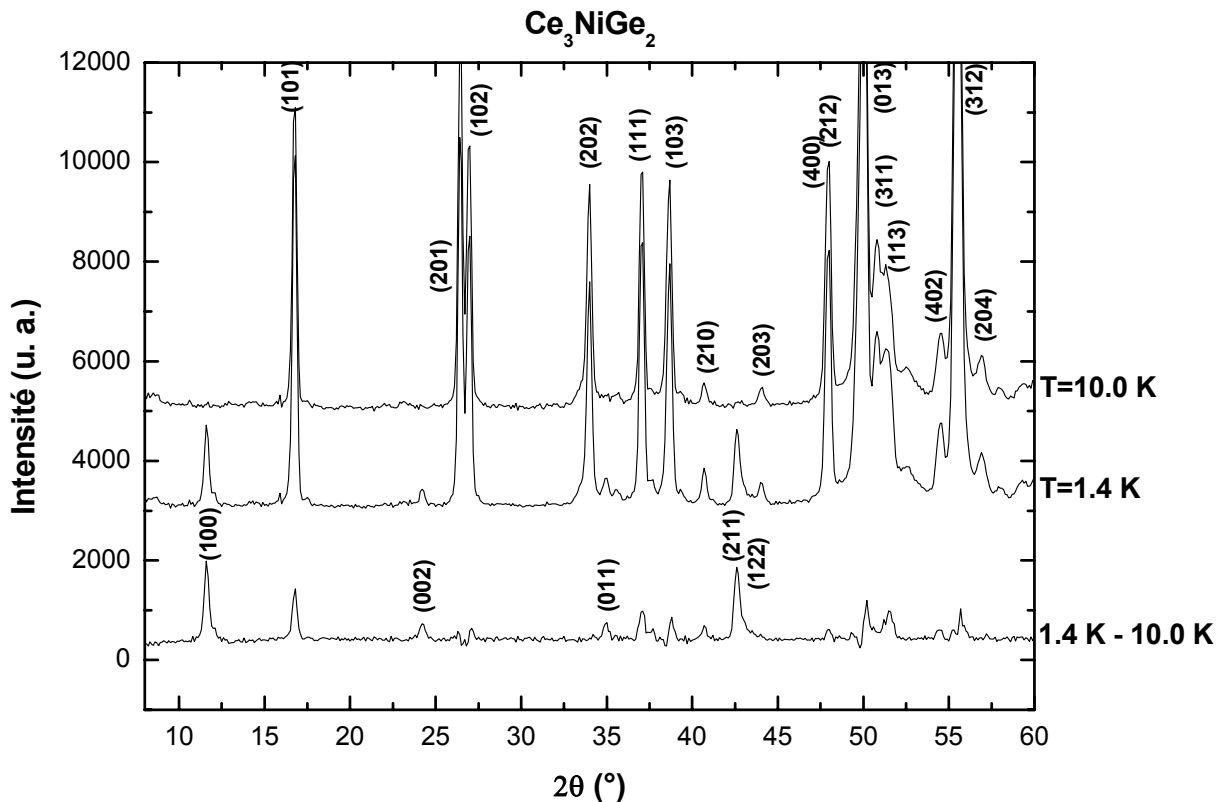


Figure IV-9 Diagrammes de diffraction de neutrons ( $\lambda=2.426 \text{ \AA}$ ) sur poudre de  $Ce_3NiGe_2$  à 10 K, 1.4 K et différence "1.4 K - 10.0 K". Les réflexions nucléaires sont indexées sur le diagramme à 10 K et les réflexions purement magnétiques sur le diagramme différence.

A 1.4 K, deux types de contributions magnétiques sont observés :

- des contributions magnétiques se superposent aux réflexions d'origine nucléaire, ce qui est associé à l'établissement d'un ordre ferromagnétique (ou bien à un ordre antiferromagnétique bien particulier : quand il y a plus d'un atome magnétique par maille avec une maille magnétique identique à la maille cristalline avec  $\vec{k} = 0$ );

- des contributions magnétiques apparaissant en dehors des contributions nucléaires, ce qui est associé à l'établissement d'un ordre antiferromagnétique.

Toutes ces contributions magnétiques s'indexent dans la maille cristalline ( $a \times b \times c$ ). Ainsi, la structure ferrimagnétique de  $Ce_3NiGe_2$  est associée au vecteur de propagation  $\vec{k} = (100)$ .

L'évolution thermique de l'intensité de la principale raie magnétique indexée (100) (figure IV-10) permet de fixer la température de transition à  $T_C = 6.0(2)$  K. A noter qu'une seule transition magnétique est observée et ceci sur l'ensemble des raies magnétiques observées.

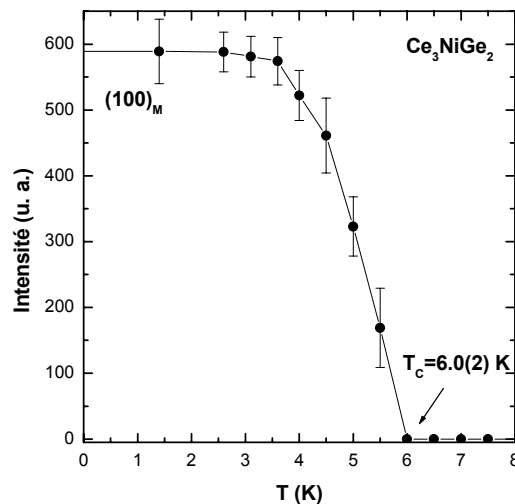


Figure IV-10 Evolution thermique de l'intensité intégrée de la réflexion magnétique (100) de  $Ce_3NiGe_2$ .

Pour nous aider à déterminer cette structure magnétique, nous avons fait appel à la théorie des groupes.

***Théorie de Bertaut relative au site cristallographique (4c) du groupe d'espace Pnma et au vecteur de propagation  $\vec{k} = (100)$***

Dans une maille de Ce<sub>3</sub>NiGe<sub>2</sub>, il y a trois types d'atomes de cérium, tous occupant des sites (4c). Il y a donc 12 atomes magnétiques de cérium dans une maille cristallographique relative à Ce<sub>3</sub>NiGe<sub>2</sub>. Les positions en site (4c) sont rappelées dans le tableau IV-7.

La théorie des représentations propose huit représentations irréductibles associées au vecteur de propagation  $\vec{k} = (100)$  pour un site (4c) du groupe d'espace Pnma. Le tableau IV-7 présente les huit hypothèses de structures magnétiques déduites de cette analyse. A noter que les représentations  $\Gamma_3$  et  $\Gamma_7$  sont associés à des structures ferrimagnétiques (parallèle à  $\vec{c}$  et à  $\vec{a}$  respectivement),  $\Gamma_5$  à une structure ferromagnétique (moments parallèles à  $\vec{b}$ ) alors que les autres correspondent à des structures antiferromagnétiques.

	<i>Ce</i> [x 1/4 z]	<i>Ce</i> [-x+1/2 3/4 z+1/2]	<i>Ce</i> [-x 3/4 -z]	<i>Ce</i> [x+1/2 1/4 -z+1/2]
$\Gamma_1$	+ M <sub>y</sub>	- M <sub>y</sub>	+ M <sub>y</sub>	- M <sub>y</sub>
$\Gamma_2$	+ M <sub>x</sub> + M <sub>z</sub>	- M <sub>x</sub> + M <sub>z</sub>	- M <sub>x</sub> - M <sub>z</sub>	+ M <sub>x</sub> - M <sub>z</sub>
$\Gamma_3$	+ M <sub>x</sub> + M <sub>z</sub>	- M <sub>x</sub> + M <sub>z</sub>	+ M <sub>x</sub> + M <sub>z</sub>	- M <sub>x</sub> + M <sub>z</sub>
$\Gamma_4$	+ M <sub>y</sub>	- M <sub>y</sub>	- M <sub>y</sub>	+ M <sub>y</sub>
$\Gamma_5$	+ M <sub>y</sub>	+ M <sub>y</sub>	+ M <sub>y</sub>	+ M <sub>y</sub>
$\Gamma_6$	+ M <sub>x</sub> + M <sub>z</sub>	+ M <sub>x</sub> - M <sub>z</sub>	- M <sub>x</sub> - M <sub>z</sub>	- M <sub>x</sub> + M <sub>z</sub>
$\Gamma_7$	+ M <sub>x</sub> + M <sub>z</sub>	+ M <sub>x</sub> - M <sub>z</sub>	+ M <sub>x</sub> + M <sub>z</sub>	+ M <sub>x</sub> - M <sub>z</sub>
$\Gamma_8$	+ M <sub>y</sub>	+ M <sub>y</sub>	- M <sub>y</sub>	- M <sub>y</sub>

*Tableau IV-7 Résultats de l'analyse des représentations de Bertaut appliquée au site (4c) du groupe d'espace Pnma avec le vecteur de propagation  $\vec{k} = (100)$ .*

D'après nos mesures magnétiques, l'arrangement magnétique doit présenter une composante ferromagnétique. Ainsi, il reste à tester les hypothèses  $\Gamma_3$ ,  $\Gamma_7$  et  $\Gamma_5$ .

Le tableau IV-8 présente les résultats de nos affinements sur le diagramme de diffraction total à 1.4 K pour ces 3 hypothèses et pour des moments indépendants sur chaque site (4c). Nous avons choisi de présenter seulement les intensités magnétiques observées et calculées sur les deux premières raies seulement, mais bien entendu toutes les contributions magnétiques sont prises en compte. Le meilleur affinement correspond à la représentation  $\Gamma_7$ .

A noter que les hypothèses  $\Gamma_3$  et  $\Gamma_5$  ne génèrent pas d'intensité pour la raie magnétique (100) aux plus bas angles.

	$\Gamma_3$	$\Gamma_5$	$\Gamma_7$
<b>Int(100)<sub>obs</sub></b>	588	588	588
<b>Int(100)<sub>calc</sub></b>	0	0	604(24)
<b>Int(101)<sub>obs</sub></b>	272	272	272
<b>Int(101)<sub>calc</sub></b>	100(16)	224(18)	258(16)
<b>R<sub>N</sub> (%)</b>	6.41	6.59	4.26
<b>R<sub>M</sub> (%)</b>	21.5	24.1	<b>7.74</b>
<b>M<sub>Ce1</sub> (μ<sub>B</sub>/at) (séquence de spin)</b>	M <sub>x</sub> =1.05(9) (- + - +) et M <sub>z</sub> =0.6(1) (+ + + +)	M <sub>y</sub> =1.19(9) (+ + + +)	M <sub>x</sub> =0.99(9) (+ + + +) et M <sub>z</sub> =0.27(6) (+ - + -)
<b>M<sub>Ce2</sub> (μ<sub>B</sub>/at) (séquence de spin)</b>	M <sub>x</sub> =1.40(6) (+ - + -) et M <sub>z</sub> =1.6(1) (+ + + +)	M <sub>y</sub> =0.4(1) (+ + + +)	M <sub>x</sub> =0.99(8) (+ + + +) et M <sub>z</sub> =0.71(9) (- + - +)
<b>M<sub>Ce3</sub> (μ<sub>B</sub>/at) (séquence de spin)</b>	M <sub>x</sub> =0.0(1) (- + - +) et M <sub>z</sub> =0.0(1) (- - - -)	M <sub>y</sub> =1.69(9) (+ + + +)	M <sub>x</sub> =1.80(7) (+ + + +) et M <sub>z</sub> =1.00(8) (+ - + -)

Tableau IV-8 Résultats de l'affinement sur le diagramme de diffraction neutronique total à 1.4 K de Ce<sub>3</sub>NiGe<sub>2</sub>; R<sub>N</sub> représente le R<sub>Bragg</sub> pour la phase nucléaire et R<sub>M</sub> représente le R<sub>Bragg</sub> pour la phase magnétique.

Le meilleur choix de structure magnétique pour Ce<sub>3</sub>NiGe<sub>2</sub> (hypothèse  $\Gamma_7$ ) suggère que les atomes de cérium portent des moments magnétiques dirigés dans le plan ( $\vec{a}$ ,  $\vec{c}$ ).

La matrice de corrélation entre les paramètres affinés montre que les moments suivant x et les moments suivant z sont corrélés d'un site (4c) à un autre. Ceci laisse supposer que tous les atomes de cérium portent des moments magnétiques de valeur identique. Nous avons alors effectué un nouvel affinement, avec des moments de valeur identique :  $|M_x|, |M_z| = \text{constante}$  pour chaque site (4c), sur le diagramme à 1.4 K et nous avons obtenu pour l'hypothèse  $\Gamma_7$  : M<sub>Ce</sub>=1.48(3) μ<sub>B</sub> (M<sub>x</sub>=1.39(3) μ<sub>B</sub> et M<sub>z</sub>=0.52(2) μ<sub>B</sub>). Le nombre de paramètres à affiner est passé de 6 (M<sub>Ce1x, z</sub>, M<sub>Ce2x, z</sub> et M<sub>Ce3x, z</sub>) à 2 (M<sub>Cex</sub> et M<sub>Cez</sub>) d'où les meilleurs facteurs de confiance obtenus : R<sub>N</sub>=4.9 % et R<sub>M</sub>=8.5 %. L'allure de l'affinement est montré figure IV-11 et correspond aux intensités magnétiques du tableau IV-9.

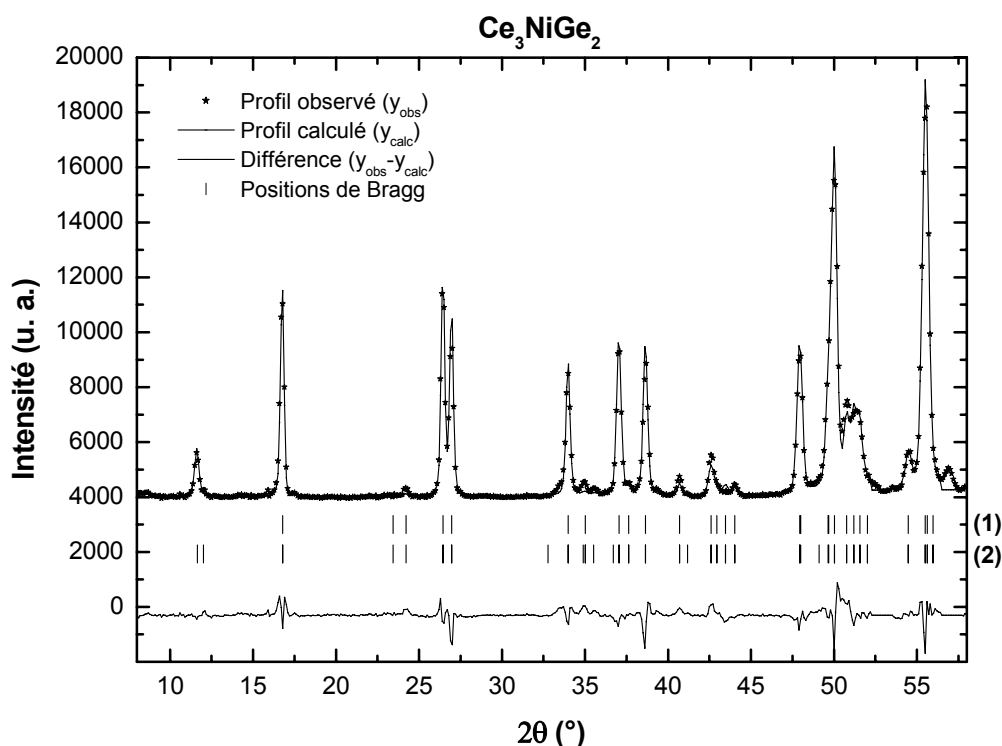


Figure IV-11 Affinement du diagramme de diffraction neutronique à 1.4 K de  $Ce_3NiGe_2$  ( $\lambda=2.426 \text{ \AA}$ ) : (1) correspond aux positions de Bragg de la phase nucléaire et (2) à celles de la phase magnétique.

$hkl$	$2\theta$ (°)	$Int_{obs}$	$Int_{calc}$
100	11.68	588	639(49)
101	16.82	272	236(10)
102	26.99	29	33(3)
202	34.02	243	205(44)
110	34.93	52	16(9)
011	35.07	10	3(10)
300	35.55	30	11(57)
111	37.08	564	589(24)
301	37.67	97	94(4)
103	38.68	234	236(2)
211	42.64	599	489(132)
112	42.98	121	106(17)
302	43.51	111	187(45)
212	47.98	315	336(19)
310	49.15	13	9(4)
004	49.69	24	23(1)
401	49.72	82	78(4)
013	50.06	611	581(31)
311	50.80	151	130(25)
104	51.23	260	261(1)
113	51.59	177	177(1)
303	52.05	3	3(3)
312	55.54	163	162(1)
204	55.66	43	42(1)

Tableau IV-9 Intensités observées et calculées des réflexions magnétiques de  $Ce_3NiGe_2$  à  $T=1.4 \text{ K}$  (facteur de confiance :  $R_M=8.5 \%$ ).



Cette hypothèse est valable à toutes les températures et le module du moment magnétique ordonné affiné est donné figure IV-12 en fonction de la température. A très basse température, le moment tend à une saturation :  $M_{Ce\text{sat.}}=1.48(3) \mu_B$ , valeur très faible devant celle calculée pour l'ion libre  $Ce^{3+}$  ( $2.14 \mu_B$ ).

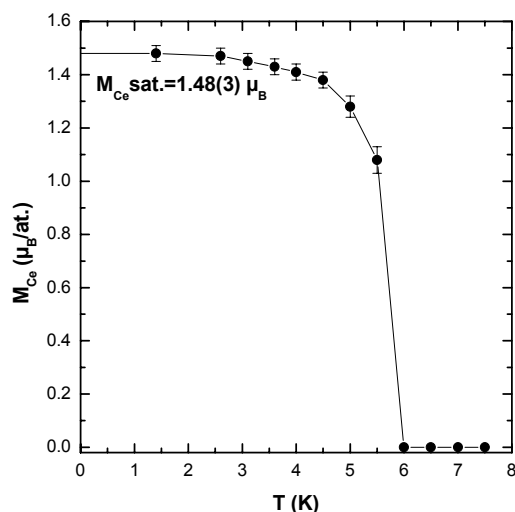


Figure IV-12 Evolution thermique de la valeur du moment magnétique ordonné porté par les atomes de cérium dans  $Ce_3NiGe_2$ .

La structure magnétique de  $Ce_3NiGe_2$  est représentée figure IV-13 projetée sur le plan  $(\vec{a}, \vec{c})$ . Les moments magnétiques se trouvent dans le plan  $(\vec{a}, \vec{c})$ . Nous pouvons remarquer qu'il y a des couplages ferromagnétiques ou antiferromagnétiques dans les plans de base triangulaires des prismes trigonaux de cérium.

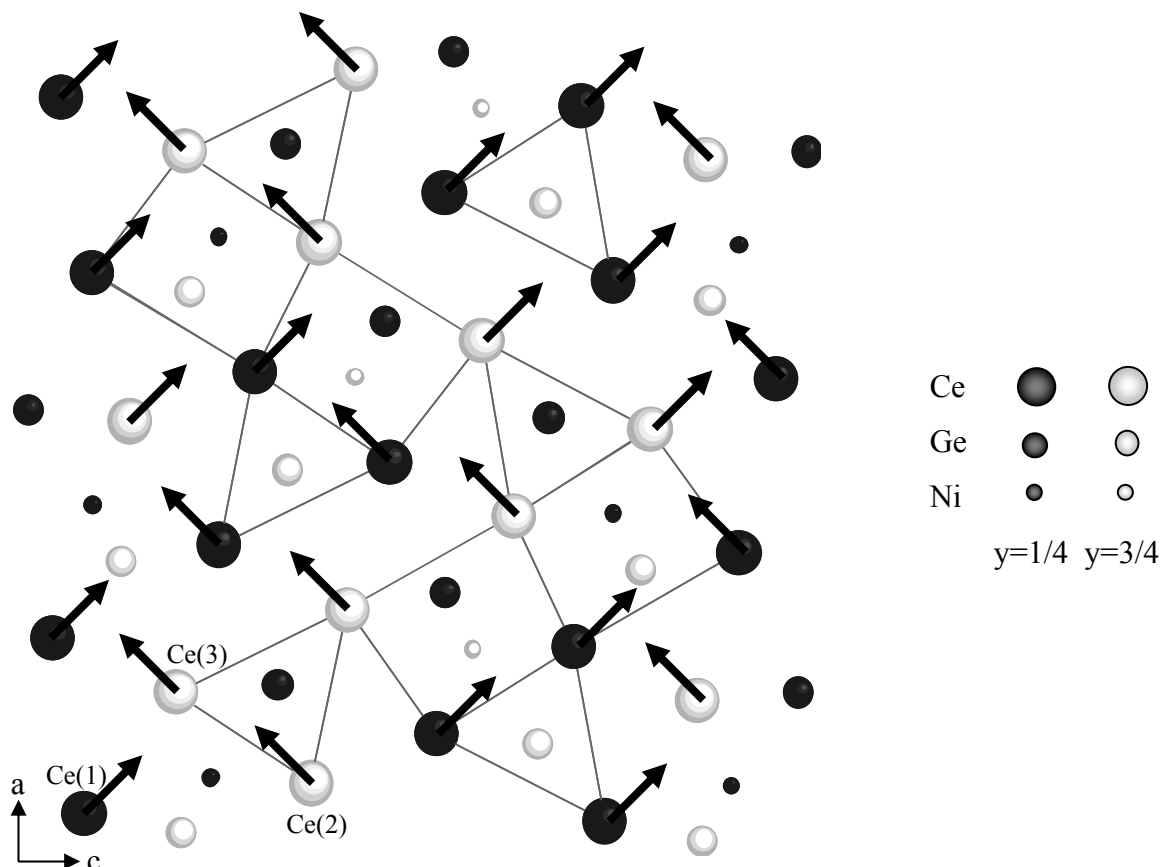


Figure IV-13 Structure magnétique de  $Ce_3NiGe_2$  : (Les atomes Ce(1), Ce(2) et Ce(3) sont représentés par des cercles noirs, gris foncé et gris clair respectivement, les atomes de Ni par de petits cercles gris et les atomes de Ge par des cercles blancs de taille moyenne.) (a) dans le plan  $(\vec{a}, \vec{c})$  et (b) dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$  (+ correspond à  $(+M_x, +M_z)$  et - à  $(+M_x, -M_z)$ ).

#### IV.D.2 $Ce_3CoGe_2$

Malgré la présence d'impuretés non identifiées dans l'échantillon au cobalt, l'analyse Rietveld de son diagramme de diffraction à 10 K a cependant pu être effectuée en travaillant avec des zones exclues et a conduit aux paramètres cristallins suivants pour  $Ce_3CoGe_2$  :  $a=11.996(4)$  Å,  $b=4.295(1)$  Å et  $c=11.329(4)$  Å (8 paramètres affinés ont conduit aux facteurs de confiance suivants :  $R_p=25.5$  %,  $R_{wp}=29.6$  %,  $R_{exp}=2.50$  %,  $\chi^2=140$  et  $R_B=14.7$  %).

La figure IV-14 montre les diagrammes de diffraction à très basse température (1.4 K), au dessus de la température d'ordre (10 K) ainsi que la différence entre les deux. Ce diagramme de diffraction différence ressemble beaucoup à celui de  $Ce_3NiGe_2$ , à l'exception

du pic magnétique vers  $21^\circ$  qui appartient vraisemblablement à la phase magnétique non identifiée.

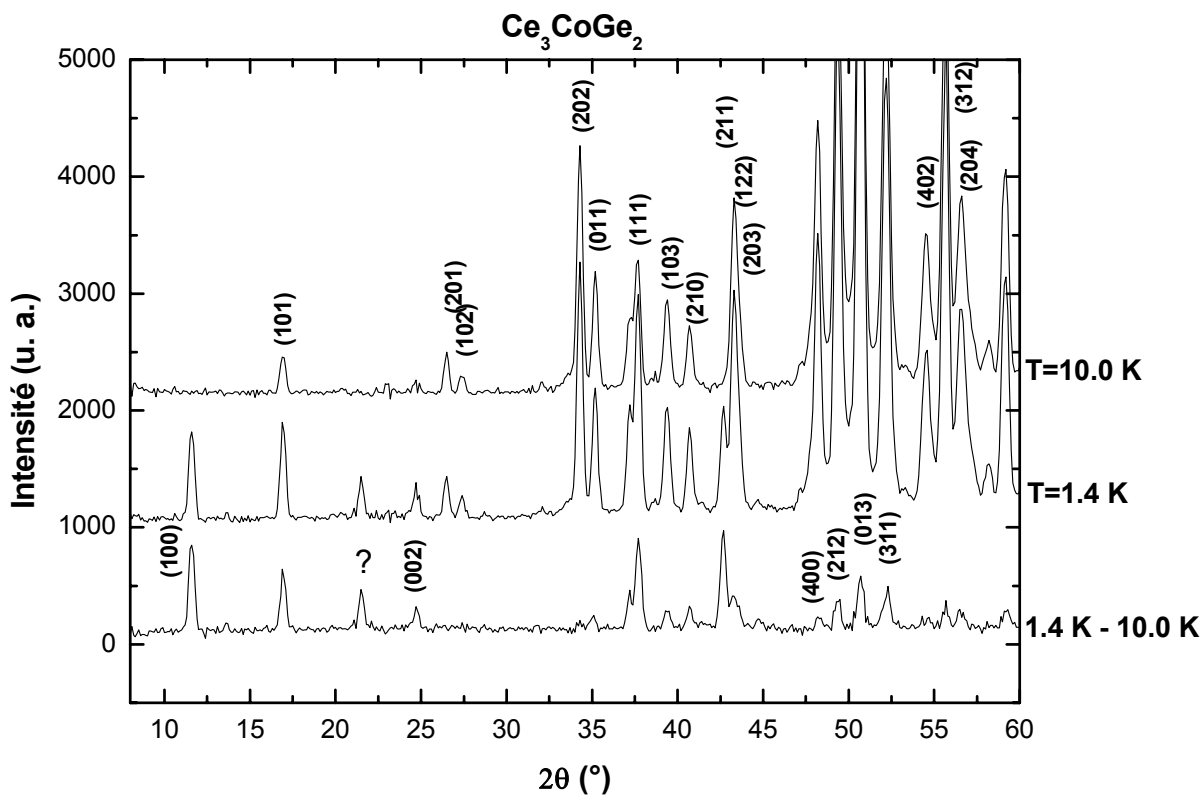


Figure IV-14 Diagramme de diffraction de neutrons ( $\lambda=2.426 \text{ \AA}$ ) sur poudre de  $Ce_3CoGe_2$  à 10 K, 1.4 K et la différence "1.4 K- 10.0 K". A noter la présence d'un pic magnétique non identifié vers  $21^\circ$ . Les réflexions nucléaires sont indexées sur le diagramme à 10 K et les réflexions purement magnétiques sur le diagramme différence.

L'évolution thermique de la réflexion magnétique (100) (figure IV-15) confirme la valeur de la transition magnétique déduite des mesures magnétiques :  $T_C=6.6(2)K$ .

Comme précédemment, ces réflexions magnétiques s'indexent dans la maille nucléaire. Le même traitement par la théorie des groupes est ainsi valable et compte tenu des similitudes avec les contributions magnétiques des diagrammes de diffraction de  $Ce_3NiGe_2$ , nous avons testé directement la solution  $\Gamma_7$  comme modèle de structure magnétique pour  $Ce_3CoGe_2$ . A 1.4 K, la valeur du moment magnétique est :  $M=1.39(7) \mu_B$  ( $M_x=1.28(8)$  et  $M_z=0.56(3)$ ) (affinement avec 2 paramètres conduisant aux facteurs de confiance :  $R_N=13.4 \%$  et  $R_M=18.4 \%$  - voir le tableau IV-10 pour les intensités magnétiques associées).

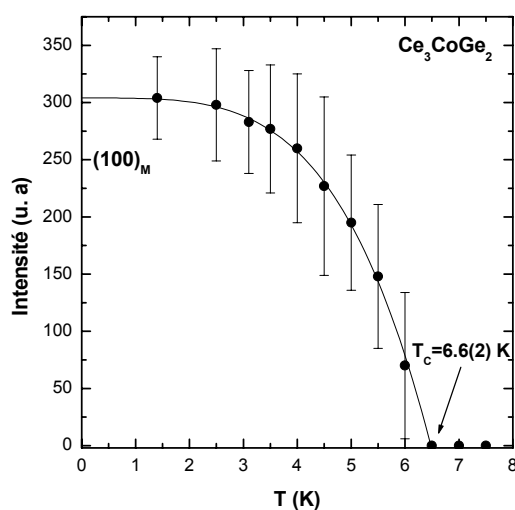


Figure IV-15 Evolution thermique de l'intensité intégrée de la réflexion magnétique (100) de  $Ce_3CoGe_2$ .

<i>hkl</i>	$2\theta$ (°)	<i>Int</i> <sub>obs</sub>	<i>Int</i> <sub>calc</sub>
100	11.61	303	462(102)
101	16.94	71	46(36)
102	27.41	15	30(8)
202	34.27	144	120(28)
110	34.92	13	11(2)
011	35.17	5	4(1)
300	35.33	7	6(1)
111	37.16	305	323(17)
301	37.54	163	82(155)
103	39.37	115	131(14)
211	42.64	347	294(60)
112	43.27	90	88(2)
302	43.61	84	90(6)
203	44.63	3	3(4)
212	48.18	203	206(23)
310	48.98	18	8(4)
401	49.48	116	56(14)
013	50.66	351	337(2)
311	50.70	71	69(1)
004	50.73	8	8(1)
113	52.16	84	85(1)
104	52.23	127	129(2)
312	55.63	103	95(8)
204	56.56	41	36(6)

Tableau IV-10 Intensités observées et calculées des réflexions magnétiques de  $Ce_3CoGe_2$  à  $T=1.4$  K (facteur de confiance :  $R_M=18.4$  %).

L'affinement a ensuite été réalisé à toutes les températures et l'ensemble des valeurs des moments magnétiques ordonnés est montré figure IV-16. A 1.4 K, on tend vers une valeur à saturation :  $M_{Ce\text{sat.}}=1.39(7) \mu_B$ , valeur comparable à celle de son isotype au nickel, compte tenu de l'imprécision.

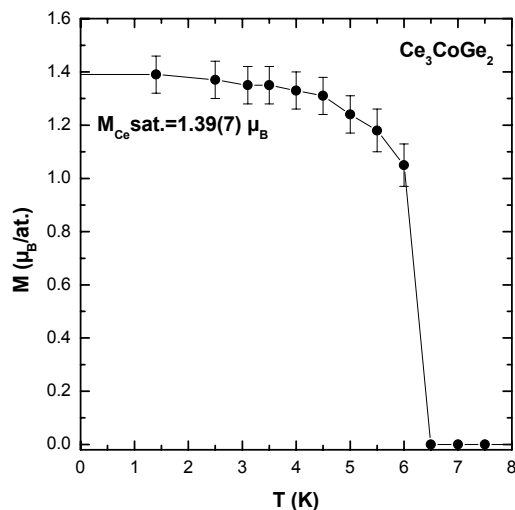


Figure IV-16 Evolution thermique de la valeur du moment magnétique ordonné porté par les atomes de cérium dans  $Ce_3CoGe_2$ .

Ainsi,  $Ce_3NiGe_2$  et  $Ce_3CoGe_2$  présentent la même structure ferrimagnétique avec des valeurs de moments magnétiques portés par les atomes de cérium relativement proches :  $M_{Cesat.}=1.48(3) \mu_B$  pour  $Ce_3NiGe_2$  et  $M_{Cesat.}=1.39(7) \mu_B$  pour  $Ce_3CoGe_2$ .

#### IV.E Conclusion

La préparation et l'étude des propriétés structurales et magnétiques des composés ternaires  $Ce_3NiGe_2$  et  $Ce_3CoGe_2$  ont permis :

- de montrer que ces deux composés cristallisent dans la structure orthorhombique de type  $La_3NiGe_2$ ;
- de mettre en évidence, par des mesures magnétiques, un ordre ferrimagnétique dans ces deux composés ( $T_C=6.6(2)$  K pour  $Ce_3CoGe_2$  et  $T_C=5.7(2)$  et  $6.2(2)$  K pour  $Ce_3NiGe_2$ );
- de confirmer cet ordre ferrimagnétique par diffraction neutronique (avec une seule transition observée à  $T_C=6.2(2)$  K pour  $Ce_3NiGe_2$ ) associé à une structure magnétique

relativement complexe avec des couplages ferro ou antiferromagnétiques dans les plans de base des prismes trigonaux;

- de constater que les modules des moments magnétiques observés sont très proches compte tenu de l'imprécision ( $M_{\text{Ce}}=1.48(3) \mu_{\text{B}}$  dans  $\text{Ce}_3\text{NiGe}_2$  et  $M_{\text{Ce}}=1.39(7) \mu_{\text{B}}$  dans  $\text{Ce}_3\text{CoGe}_2$ ). Toutefois, ces moments sont relativement réduits, ce qui peut être corrélé à l'effet Kondo observé aux mesures de résistivité. Nos propos sont cependant à mettre sous réserve au sujet de l'échantillon au cobalt car il est de mauvaise qualité.

#### IV.F Références du Chapitre IV

[**Bodak 1982**] : O. I. Bodak, V. A. Bruskov et V. K. Pecharskii, Soviet Physics-Crystallography, 27 (1982) 538.

[**Massalski 1992**] : Thaddeus B. Massalski, Editor in chief, Binary Alloys Phase Diagrams - Second Edition, Vol. 2 (1992) p. 1063.

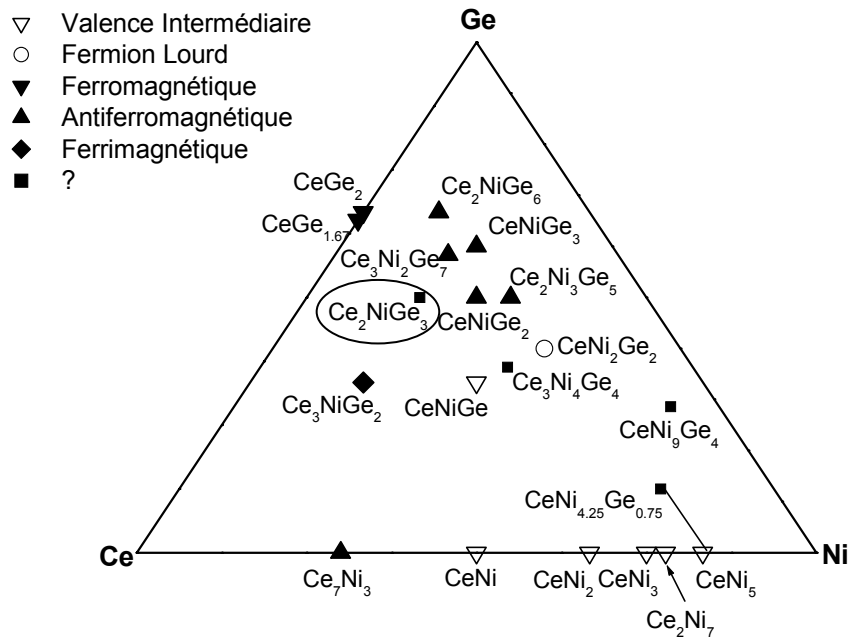
[**Salamakha 1996**] : P. Salamakha, M. Konyk, O. Sologub et O. Bodak, J. Alloys Compd., 236 (1996) 206.





# CHAPITRE V

## Comportement de type "verre de spin" du germaniure ternaire $\text{Ce}_2\text{NiGe}_3$





Le germaniure ternaire  $Ce_2NiGe_3$  cristallise dans une structure hexagonale de type  $AlB_2$  d'après Gladyshevsky et al. [Gladyshevsky 1965]. Plus récemment, des siliciures de même formulation ont été préparés avec de l'uranium :  $U_2TSi_3$  avec  $T = Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Au$  [Lourdes 1966, Geibel 1990, Sato 1991 et 1992, Hickey 1992, Kaczorowski 1993a, Pöttgen 1993]. A l'exception de  $U_2CuSi_3$  qui cristallise dans la structure quadratique de type  $\alpha-ThSi_2$  [Kaczorowski 1993b], tous ces composés dérivent de la structure hexagonale de type  $AlB_2$  (encore appelée  $\beta-ThSi_2$ ). Le silicium et l'élément de transition sont distribués aléatoirement sur le site du bore mais de nombreux cas de structures ont été observés [Pöttgen 1994, Chevalier 1996]. Ces propriétés structurales confèrent à leurs composés des propriétés physiques intéressantes et notamment favorisent les propriétés de verre de spin. Ainsi,  $U_2FeSi_3$  et  $U_2RuSi_3$  ont un comportement de fluctuation de spin à basse température [Pöttgen 1994] tandis que  $U_2CoSi_3$ ,  $U_2NiSi_3$  et  $U_2CuSi_3$  peuvent être considérés comme des systèmes de "verre de spin" avec de faible propriété ferromagnétique [Kaczorowski 1993b]. Le phénomène de "verre de spin" est en général interprété comme des effets de domaine dus à l'activation thermique des mouvements des parois de Bloch dans des matériaux hautement anisotropes.  $U_2CoSi_3$ ,  $U_2NiSi_3$  et  $U_2CuSi_3$  ont un comportement de "verre de spin" à basse température mais présentent également de faible propriété ferromagnétique à courte distance. Le comportement de verre de spin à basse température résulterait probablement d'une distribution statistique entre l'élément de transition et le silicium dans un même site cristallographique. Ainsi, la distribution électronique varie autour de chacun des atomes d'uranium ce qui introduit des variations dans les interactions d'échange de type RKKY, et ainsi un ordre contradictoire prend place entre les moments magnétiques d'uranium [Kaczorowski 1993b].

Les composés à base de cérium et d'uranium manifestent souvent des propriétés très similaires. Ainsi,  $Ce_2AgSn_3$  (structure de type  $CaIn_2$ ) et  $Ce_2CuGe_3$  (structure de type  $AlB_2$ ) présentent également un comportement de "verre de spin" [Nishioka 2000, Cheng Tien 2000]. Ces résultats originaux nous ont motivé à entreprendre l'étude structurale et physique du germaniure  $Ce_2NiGe_3$ .

## V.A Synthèse et analyse chimique

Après fusion des éléments constitutifs dans un four à induction, le germaniure  $Ce_2NiGe_3$  a été recuit sous vide 60 jours à  $800^\circ C$ . L'échantillon obtenu après le recuit présente deux phases :  $Ce_2NiGe_3$  et  $CeNiGe_2$ , cette dernière se trouvant à l'état de traces (tableau V-1).

<i>Echantillon</i>	<i>Composition de l'échantillon (% at.)</i>			<i>Formulation chimique</i>	<i>Phase parasite</i>
	<i>Ce</i>	<i>Ni</i>	<i>Ge</i>		
<b>Ce<sub>2</sub>NiGe<sub>3</sub> Recuit 60j/800°C</b>	33.1(2)	16.3(1)	50.6(2)	Ce <sub>2</sub> NiGe <sub>3</sub>	CeNiGe <sub>2</sub>
	24.9(2)	24.8(2)	50.3(2)		

Tableau V-1 Analyse chimique de l'échantillon Ce<sub>2</sub>NiGe<sub>3</sub> obtenu après recuit.

Ainsi, le composé Ce<sub>2</sub>NiGe<sub>3</sub> n'a pas pu être préparé pur. Cependant, nous avons constaté que l'étape du recuit a amélioré son état de pureté. En effet, le pourcentage de la phase parasite a diminué après le recuit.

## V.B Propriétés structurales

### V.B.1 Etude par Microscopie Electronique en Transmission

Nous avons entrepris d'étudier l'échantillon de Ce<sub>2</sub>NiGe<sub>3</sub> par Microscopie Electronique en Transmission pour vérifier les résultats de Gladyshevsky et al. qui suggèrent que Ce<sub>2</sub>NiGe<sub>3</sub> adopte une structure de type AlB<sub>2</sub> [Gladyshevsky 1965], cette dernière étant présentée dans le tableau V-2. Dans ce cas, les atomes de Ni et de Ge se trouvent répartis aléatoirement sur le site du bore. Si des raies de surstructure sont observées, un ordre atomique pourra être envisagé au sein du sous réseau constitué par les atomes Ni et Ge.

<i>Données cristallographiques</i>	<i>AlB<sub>2</sub></i>				
Symétrie	Hexagonale				
Groupe d'espace	P6/mmm (n° 191)				
Règle de sélection	Pas de conditions				
Z	2				
Paramètres	a=3.005 Å, c=3.257 Å et γ=120°				
Positions atomiques	<b>Atomes</b>	<b>Site</b>	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>
	Al	1a	0	0	0
	B	2d	1/3	2/3	1/2

Tableau V-2 Données cristallographiques concernant la structure de type AlB<sub>2</sub> [Hofmann 1936].

Les expériences de MET ont été effectuées sur de la poudre microcristalline. Les figures V-1 (a) et (b) présentent deux clichés obtenus en diffraction électronique sur une microcristallite de Ce<sub>2</sub>NiGe<sub>3</sub> mais représentatifs de l'ensemble de l'échantillon. Des taches d'intensité comparable sont observées. Ces réflexions s'indexent dans une maille hexagonale de type AlB<sub>2</sub> (groupe d'espace P6/mmm) avec des paramètres cristallins proches de ceux

proposés par Gladyshevsky et al. :  $a=4.16 \text{ \AA}$  et  $c=4.24 \text{ \AA}$  [Gladyshevsky 1965]. Le premier cliché correspond à un plan de base du réseau réciproque :  $(\bar{b}^*, \bar{c}^*)$ . Aucune réflexion supplémentaire n'a été observée sur l'ensemble des clichés représentatifs de l'échantillon. Cette observation montre l'absence d'ordre atomique pour le sous-réseau constitué de nickel et de germanium. Ces observations par MET confirment bien les résultats antérieurs de Gladyshevsky et al.

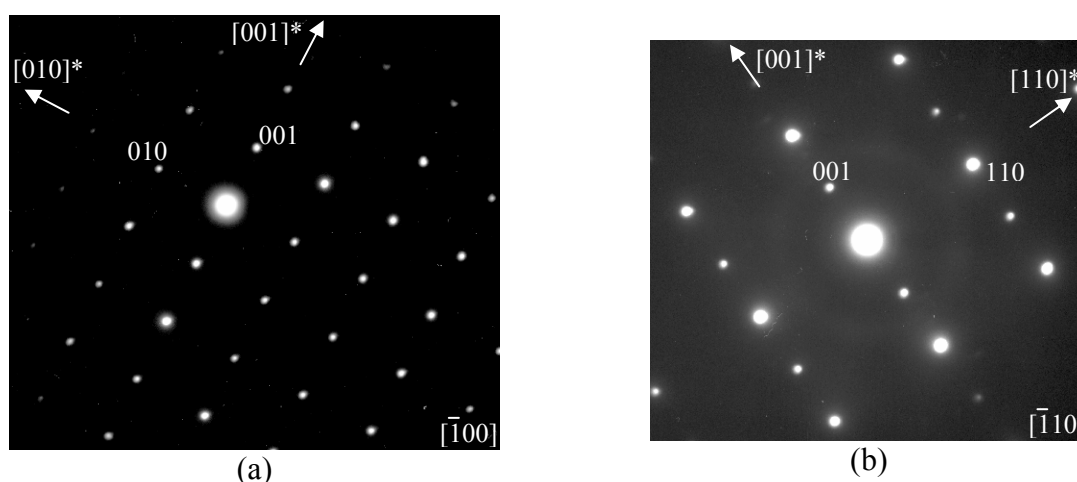


Figure V-1 Clichés de diffraction électronique obtenus suivant les axes de zones  $[1\ 0\ 0]$  (a) et  $[-1\ 1\ 0]$  (b) d'une microcristallite de  $Ce_2NiGe_3$ .

### V.B.2 Etude par diffraction neutronique

L'analyse par diffraction neutronique sur poudre ( $\lambda=1.225 \text{ \AA}$ ), à température ambiante, de  $Ce_2NiGe_3$  confirme les résultats issus à la fois de l'étude par Microscopie Electronique en Transmission et de l'analyse microsonde. La longueur de Fermi caractéristique de ces deux éléments ( $b_{Ni}=10.3(1) \text{ fm}$  et  $b_{Ge}=8.185(20) \text{ fm}$  [Sears 1992]) est suffisamment différente pour pouvoir séparer ces deux éléments par diffraction neutronique.

Le diagramme de diffraction de  $Ce_2NiGe_3$  s'indexe totalement en considérant deux phases :  $Ce_2NiGe_3$  de structure hexagonale type  $AlB_2$  et  $CeNiGe_2$  orthorhombique, composé dont les propriétés structurales ont été étudiées dans le chapitre II (structure-type :  $CeNiSi_2$ ; groupe d'espace :  $Cmcm$  (n°63) et paramètres cristallins :  $a=4.2551(1) \text{ \AA}$ ,  $b=16.7898(5) \text{ \AA}$  et  $c=4.2123(1) \text{ \AA}$ ). Nous avons utilisé les positions atomiques de la structure type  $AlB_2$  pour l'analyse Rietveld du diagramme de diffraction de  $Ce_2NiGe_3$  (tableau V-2).

<b>Conditions d'affinement</b>	
Nombre de phases	2
Nom des phases	Ce <sub>2</sub> NiGe <sub>3</sub> (1) et CeNiGe <sub>2</sub> (2)
Nombre de réflexions	66(1) et 322(2)
Nombre de paramètres affinés	15
Bruit de fond	Pointé
Fonction de profil	pseudo-Voigt Thompson-Cox-Hastings modifiée Y = 0.0118(9)
Paramètres de profil	U = 0.3337(9); V = -0.4975; W = 0.2475
<b>Facteurs de confiance</b>	
R <sub>B1</sub> (Ce <sub>2</sub> NiGe <sub>3</sub> type AlB <sub>2</sub> )= 4.0 %; R <sub>B2</sub> (CeNiGe <sub>2</sub> )= 13.8 %; R <sub>p</sub> = 9.1 %; R <sub>wp</sub> =8.9 %; R <sub>exp</sub> =3.9 %; $\chi^2$ =5.1	
<b>Pourcentage massique</b>	
Ce <sub>2</sub> NiGe <sub>3</sub> type AlB <sub>2</sub> : 98.7(5) % et CeNiGe <sub>2</sub> : 1.3(5) %	

Tableau V-3 Conditions et facteurs de confiance issus de l'affinement du diagramme de diffraction de neutrons à température ambiante pour l'échantillon Ce<sub>2</sub>NiGe<sub>3</sub> ainsi que les pourcentages massiques.

La figure V-2 permet de comparer les diagrammes de diffraction expérimental et calculé de Ce<sub>2</sub>NiGe<sub>3</sub>, correspondant aux conditions et aux facteurs de confiance du tableau V-3. Nous avons trouvé un pourcentage massique d'environ 1.3(5) % pour la phase CeNiGe<sub>2</sub>. Le tableau V-4 présente les paramètres cristallins, les positions atomiques, les facteurs d'agitation thermique ainsi que les taux d'occupation issus de cet affinement. Nous n'avons pas observé de changement significatif dans les taux d'occupation des différents atomes dans la structure de type AlB<sub>2</sub>. Pour information, nous avons calculé les distances interatomiques entre les atomes de cérium et ces plus proches voisins.

Paramètres (Å)	<i>a</i>				<i>c</i>	
	4.16601(2)				4.26203(3)	
Atomes	Site	x	y	z	B <sub>iso</sub> (Å <sup>2</sup> )	Taux d'occup.
Ce	1a	0	0	0	0.50(2)	100 %
Ni	2d	1/3	2/3	1/2	0.86(1)	25 %
Ge	2d	1/3	2/3	1/2	0.86(1)	75 %
Distances interatomiques (Å)	Ce-6Ce		Ce-2Ce		Ce-12X	
	4.16601(2)		4.26203(3)		3.2135(3)	

Tableau V-4 Paramètres cristallins, positions atomiques, facteurs d'agitation thermique et taux d'occupation des atomes de cérium, nickel et germanium issus de l'affinement du diagramme de diffraction neutronique de Ce<sub>2</sub>NiGe<sub>3</sub>. A partir de cela, les distances interatomiques entre les atomes de cérium et ses plus proches voisins ont été calculées. X désigne les atomes de Ni et de Ge répartis aléatoirement dans la structure avec la répartition suivante : X=25% Ni + 75% Ge.

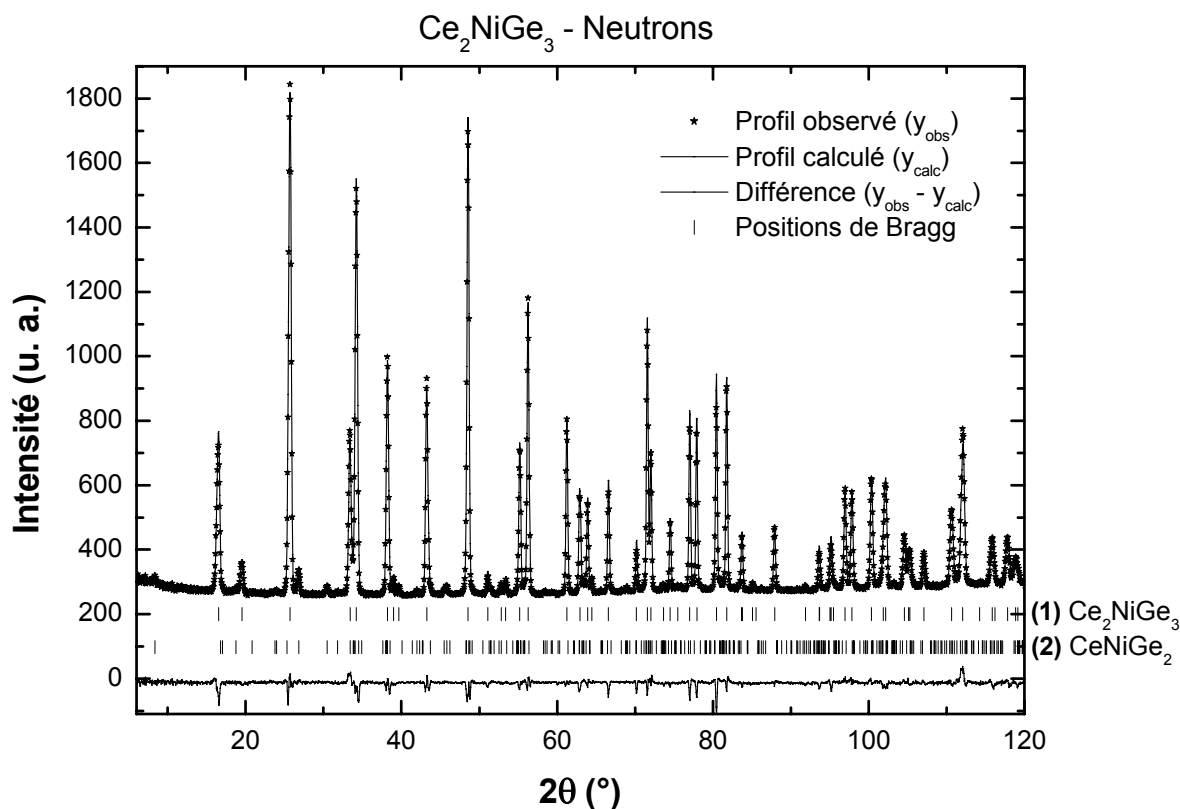


Figure V-2 Diagramme de diffraction de neutrons sur poudre à  $T= 300\text{ K}$  ( $\lambda=1.225\text{ \AA}$ ) affiné pour  $\text{Ce}_2\text{NiGe}_3$  : (1) correspond aux positions de Bragg de  $\text{Ce}_2\text{NiGe}_3$  et (2) aux positions de Bragg de  $\text{CeNiGe}_2$ .

La structure de  $\text{Ce}_2\text{NiGe}_3$  est présentée figure V-3 : la structure de type  $\text{AlB}_2$  est projetée dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$ . Le cérium se trouve dans un seul site cristallographique. Les atomes de cérium constituent un assemblage de prismes triangulaires  $[\text{Ce}_6]$ . Les atomes de nickel et de germanium sont répartis aléatoirement au centre de ces prismes triangulaires. Ces ligands (Ni et Ge) forment des couches similaires à du graphite.

Dans chaque plan de base des prismes triangulaires, les distances cérium-cérium sont identiques (cf. tableau V-4 :  $d_{\text{Ce-Ce}}=4.16601(2)\text{ \AA}$ ). Ceci rappelle le cas du composé  $\text{CeNiGe}_3$  (cf. chapitre II). La structure de ce composé est également constituée de prismes triangulaires  $[\text{Ce}_6]$  qui possède des distances cérium-cérium quasi identiques dans chaque plan de base ( $d_{\text{Ce-Ce}}=4.1351(1)\text{ \AA}$  et  $d_{\text{Ce-Ce}}=4.129(4)\text{ \AA}$ ). Dans  $\text{CeNiGe}_3$ , nous avons trouvé de la frustration magnétique.

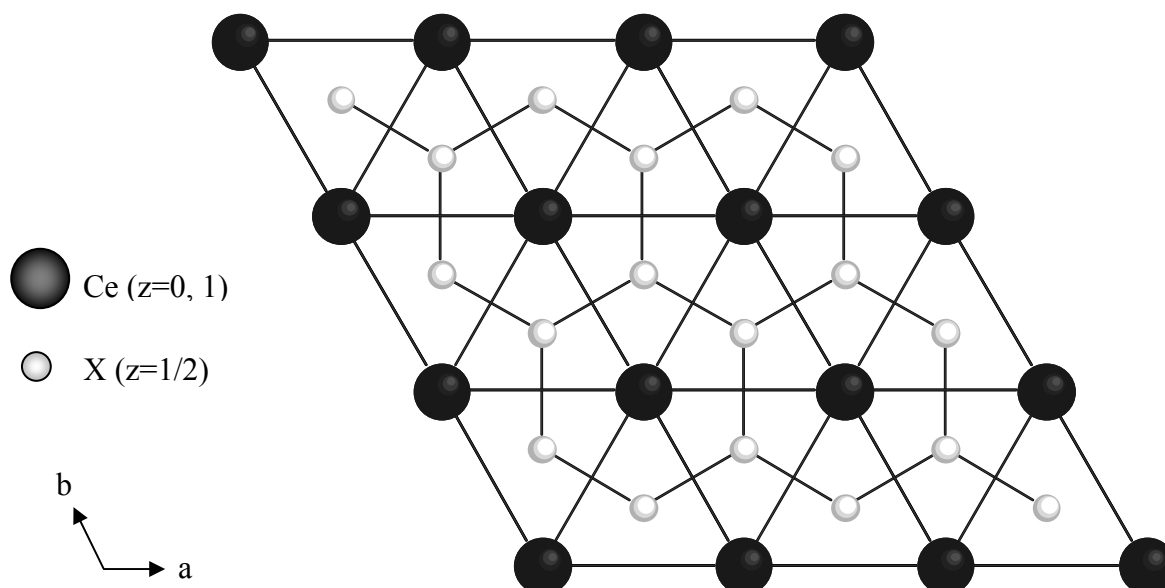


Figure V-3 Représentation de la structure cristalline de  $Ce_2NiGe_3$  projetée sur le plan (001) (structure de type  $AlB_2$ ). X désigne les atomes de Ni et de Ge distribués aléatoirement avec la répartition suivante  $X = 25\% Ni + 75\% Ge$ .

Ainsi ce composé présente des propriétés structurales comparables à celles d'une solution solide (désordre dans le sous-réseau formé par les atomes Ni et Ge). Ceci est original par rapport aux propriétés des germaniures décrites précédemment.

*Nous allons maintenant étudier l'influence de ce désordre cristallographique sur les propriétés physiques de  $Ce_2NiGe_3$ .*

### V.C Mesures magnétiques et électriques

L'aimantation ( $M$ ) en fonction de la température est présentée à la figure V-4 (a) pour  $Ce_2NiGe_3$ . Deux régimes ont été utilisés pour ces mesures d'aimantation : (i) ZFC (Zero-Field-Cooled) – la mesure s'effectue en montant en température après que l'échantillon recuit ait été préalablement refroidi sans champ appliqué et (ii) FC (Field-Cooled) – la mesure se fait en descendant en température sous champ. Comme le montre la figure V-4 (a), la dépendance thermique de  $M_{ZFC}$  et  $M_{FC}$  est différente. La courbe  $M_{ZFC}$  présente un maximum vers 3.6(2) K tandis qu'à cette même température, la courbe  $M_{FC}$  ne fait apparaître qu'un épaulement. Ainsi, en dessous de 3.6(2) K, l'aimantation est irréversible, c'est l'une des caractéristiques des composés "verre de spin" (mais également des composés ferro ou ferrimagnétiques). Dans



ce cas,  $T_g=3.6(2)$  K et est défini comme la température de gel. Cette valeur est proche de celle mise en évidence récemment par Dexuan Huo et al. :  $T_g=3.5$  K [Dexuan Huo 2001].

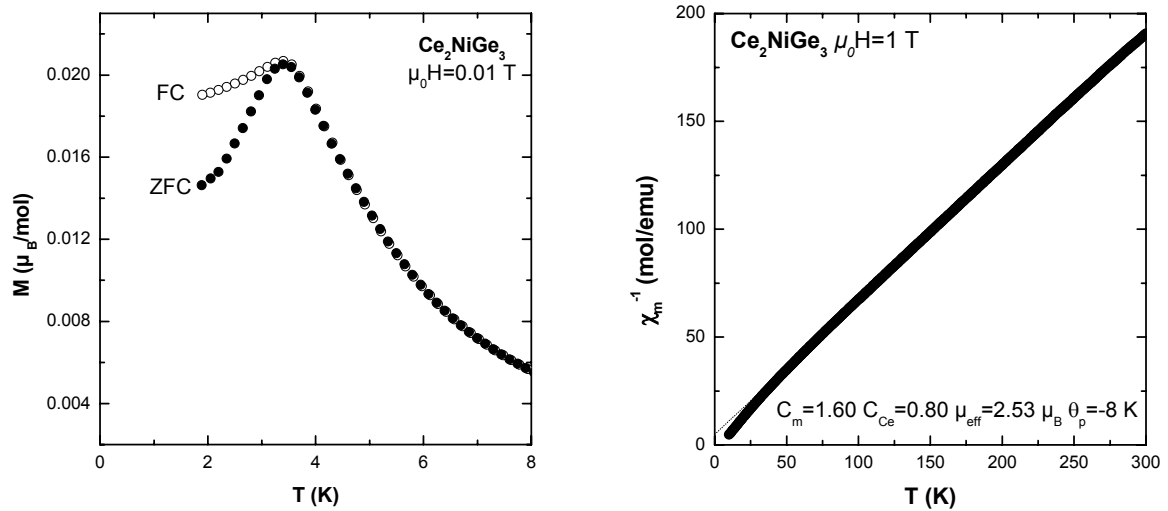


Figure V-4 (a) Dépendance thermique de l'aimantation (ZFC et FC) et (b) Dépendance thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique de  $Ce_2NiGe_3$

La variation thermique de la susceptibilité magnétique dans le domaine paramagnétique de  $Ce_2NiGe_3$  est présentée figure V-4 (b). Elle suit au dessus de  $T > 50$  K une loi de Curie-Weiss :  $\chi_m = \frac{C_m}{T - \theta_p}$  avec les paramètres suivants : une constante de Curie  $C_m = 1.60$  emu/molK et une température de Curie paramagnétique  $\theta_p = -8$  K. Nous pouvons en déduire un moment magnétique effectif (exprimé par Ce)  $\mu_{eff} = \sqrt{8C_m} = 2.53(1) \mu_B$ , valeur proche de celle calculée pour l'ion libre  $Ce^{3+}$  ( $2.54 \mu_B$ ).

Pour confirmer ce comportement de type "verre de spin", nous avons réalisé des mesures de susceptibilité alternative sans champ statique en faisant varier la fréquence du champ alternatif. La figure V-5 présente les courbes déterminées pour différentes fréquences sur l'échantillon  $Ce_2NiGe_3$ . Les courbes  $\chi'' = f(T)$  présentent un maximum autour de 3.6 K. Simultanément, un pic est observé à cette température sur les courbes  $\chi' = f(T)$ . Le maximum sur les courbes  $\chi' = f(T)$  dévie très légèrement vers les plus hautes températures quand la fréquence du champ alternatif appliqué augmente. Cette dépendance en fréquence montre que

$Ce_2NiGe_3$  est le siège de phénomènes de relaxation, du même type que ceux observés dans des composés de type "verre de spin".

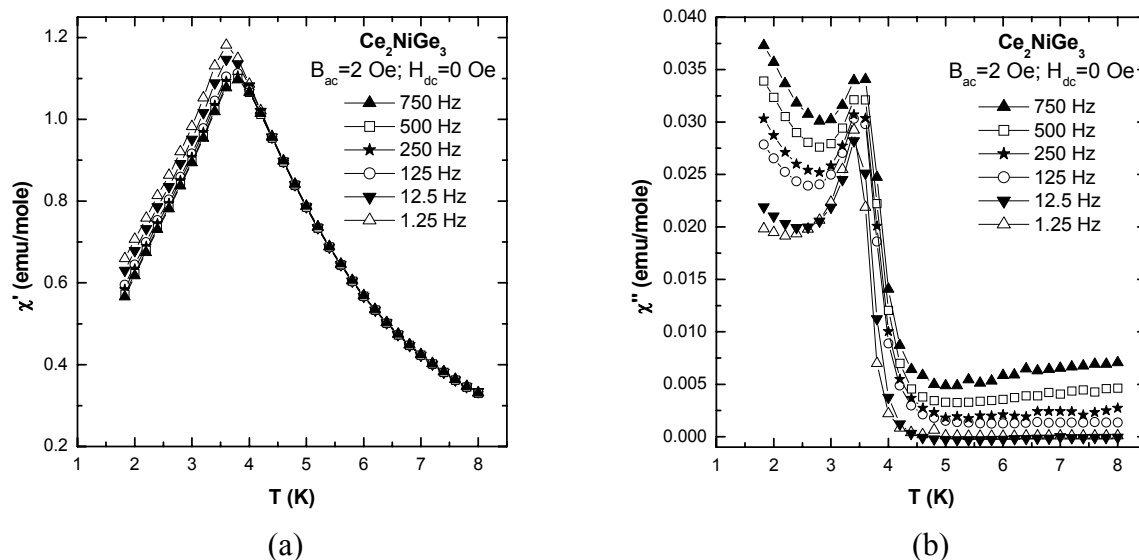


Figure V-5 Dépendance thermique de la susceptibilité magnétique alternative déterminée sans champ statique ( $B_{dc}=0$  Oe) et pour différentes valeurs de la fréquence du champ alternatif ( $B_{ac}=2$  Oe) pour  $Ce_2NiGe_3$  : (a) partie réelle et (b) partie imaginaire.

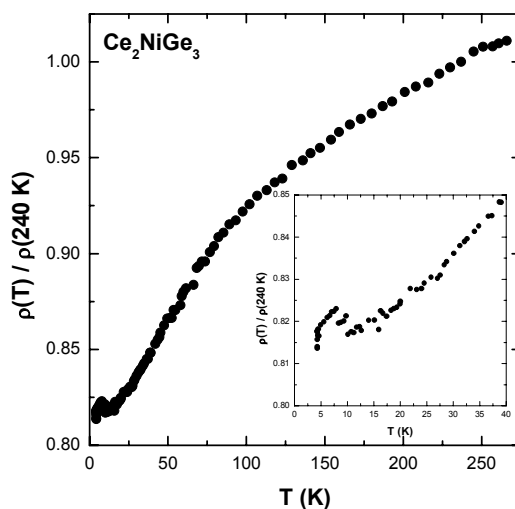


Figure V-6 Dépendance thermique de la résistivité électrique réduite de  $Ce_2NiGe_3$ .

La courbe de résistivité électrique réduite  $\rho(T)/\rho(240\text{ K})=f(T)$  de  $Ce_2NiGe_3$  montre quelques particularités (figure V-6) : une courbure vers 100 K attribuée à des effets de champ

cristallin; une portion linéaire en température entre 20 et 60 K; une légère remontée entre 10 et 6 K attribuable à de l'effet Kondo; puis une faible chute à plus basse température correspondant à l'apparition d'un ordre magnétique.

Dexuan Huo et al. ont également mis en évidence, par des mesures d'aimantation en fonction du champ, une aimantation rémanente isotherme (2 K) qui décroît très lentement en fonction du temps [*Dexuan Huo 2000*].

*Ainsi, toutes ces mesures magnétiques et électriques suggèrent que  $Ce_2NiGe_3$  est un réseau Kondo présentant un comportement de type "verre de spin". Cette absence d'ordre magnétique à longue distance peut être vérifiée par diffraction neutronique.*

#### **V.D Diffraction des neutrons sur poudre**

Une étude par diffraction neutronique ( $\lambda=2.426 \text{ \AA}$ ) a également été entreprise dans un domaine de température ( $1.4 \text{ K} < T < 10.1 \text{ K}$ ) encadrant sa température de gel. La figure V-7 (a) présente les diagrammes de diffraction à  $T=10.1 \text{ K}$ ,  $1.4 \text{ K}$ , ainsi que le diagramme différence entre  $1.4 \text{ K}$  et  $10.1 \text{ K}$ .

A  $T=10.1 \text{ K}$ , les paramètres cristallins de  $Ce_2NiGe_3$  de type  $AlB_2$  sont :  $a=4.1660(3) \text{ \AA}$  et  $c=4.2559(6) \text{ \AA}$  (affinement de bonne qualité et correspondant aux facteurs de confiance :  $R_{B1}(Ce_2NiGe_3)=4.9 \%$  et  $R_{B2}(CeNiGe_2)=12.3 \%$ ).

A  $T=1.4 \text{ K}$ , nous observons une raie supplémentaire vers  $2\theta=6.1^\circ$  qui apparaît vers  $3.3(2) \text{ K}$  et qui est due à l'impureté magnétique  $CeNiGe_2$ . A  $T=1.4 \text{ K}$ , une intensité supplémentaire est visible aux très petits angles ainsi que de faibles ondulations sous chaque pic nucléaire de  $Ce_2NiGe_3$ . Ces ondulations de faible intensité sont mieux visibles sur le zoom de la figure V-7 (b). Ces contributions sont d'origine magnétique. Elles sont la signature de la présence d'amas ferromagnétiques (ordre ferromagnétique à courte distance) dans  $Ce_2NiGe_3$ . Ces contributions magnétiques apparaissent en dessous de  $6.4(2) \text{ K}$  et augmentent régulièrement jusqu'à  $1.5 \text{ K}$ .

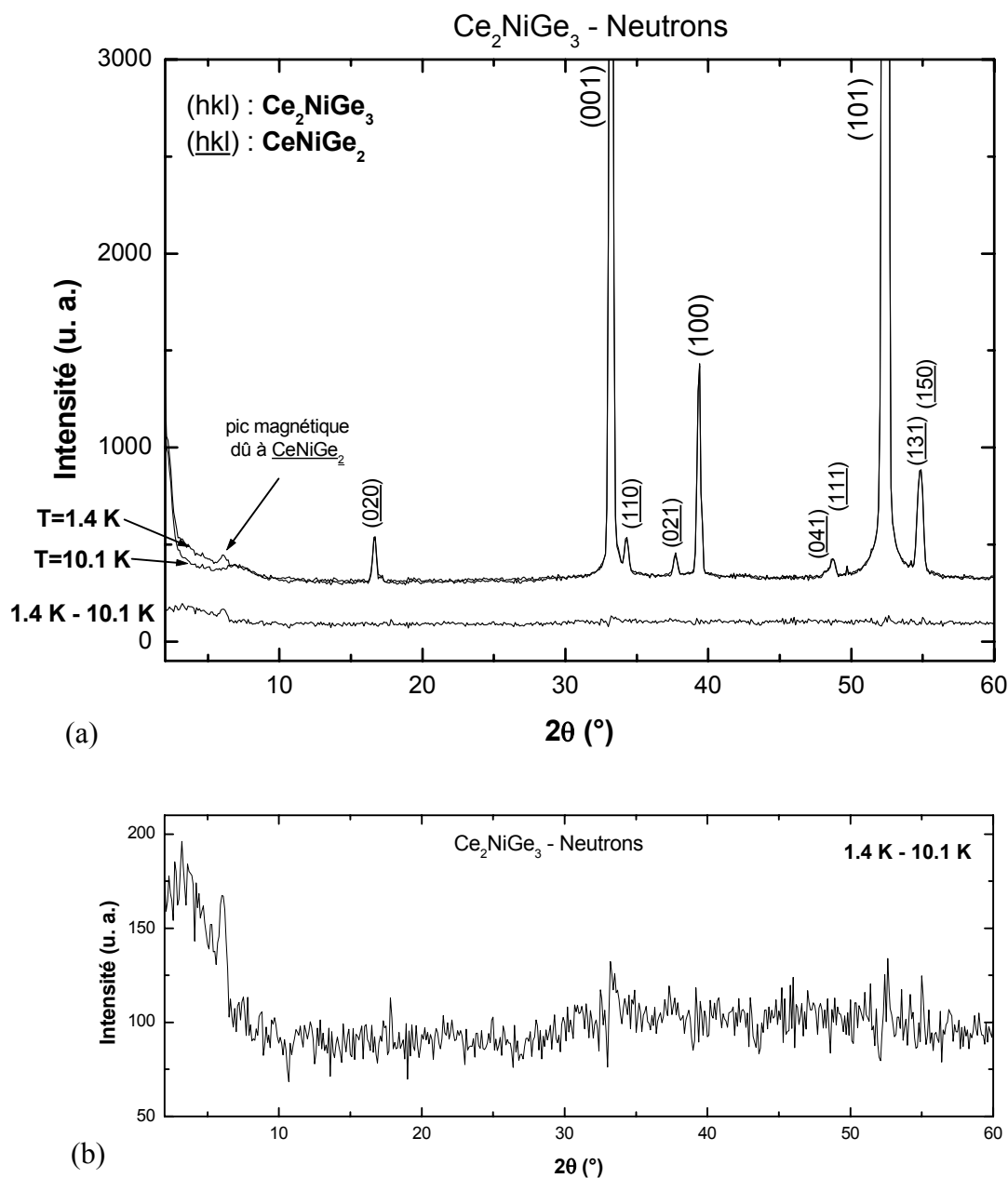


Figure V-7 (a) Diagrammes de diffraction de neutrons ( $\lambda=2.426 \text{ \AA}$ ) sur poudre de  $Ce_2NiGe_3$  à 10.1 K, 1.4 K et la différence "1.4 K- 10.0 K"; (b) Zoom sur le diagramme différence.

L'interprétation de ces données n'est pas évidente car un seul pic significatif est réellement analysable. Pour interpréter ces contributions magnétiques en terme de corrélations magnétiques à courte distance, nous avons testé deux modèles dans le but de quantifier la longueur de corrélation associée à ce phénomène :

- la première approche consiste à calculer le diagramme de diffraction avec une phase ferromagnétique simulée par une structure sinusoïdale de très faible vecteur de propagation et

à comparer le diagramme calculé aux données expérimentales (diagramme de diffraction neutronique différence "1.4 K – 10 K"). Le programme Fullprof a été utilisé avec un profil de raie de type pseudo-Voigt Thompson-Cox-Hastings modifiée, le paramètre Y de cette fonction permettant d'avoir accès directement à la longueur de corrélation par la relation :

$L = \frac{2}{\pi^2} \frac{180\lambda}{Y}$  comme nous l'avons déjà vu. Le meilleur calcul a conduit à une valeur de Y=5.0 conduisant à une longueur de corrélation de l'ordre de 20 Å (figure V-8(a)).

- la deuxième approche consiste à utiliser le modèle des sphères dures développé par André Guinier dans le cadre de matériaux partiellement désordonnés étudiés par diffusion aux petits angles de rayons X [Guinier 1955]. La diffraction X fait intervenir le contraste de densité électronique tandis que par diffraction neutronique, le contraste correspond à la différence des amplitudes de diffusion (longueurs de Fermi). Le modèle (détaillé dans l'encart ci-dessous) peut aisément être transposé au cas de notre germaniure Ce<sub>2</sub>NiGe<sub>3</sub>, composé ordonné magnétiquement à courte distance, ce qui se traduit par un phénomène de diffusion (magnétique) observé aux petits angles. Nous avons calculé l'intensité diffusée à l'aide de l'expression **[B]** (encart ci-dessous) pour différentes tailles de particules sphériques de rayon R et en fonction de 2θ (figure V-8 (b)). Le meilleur accord entre les intensités observées (intensité du diagramme différence "1.4 K – 10 K") et calculée a été obtenu pour un rayon situé entre 5 et 10 Å, soit un diamètre de 15±5 Å.

En couplant ces deux approches, nous pouvons en déduire que les moments magnétiques à basse température (en dessous de 6.4(2) K) sont corrélés sur une distance de quelques mailles cristallines.

***Le modèle des sphères dures – cas de matériaux partiellement désordonnés étudiés par diffusion aux petits angles de rayons X [Guinier 1955] :***

Un matériau ne présentant pas d'arrangement structural à longue distance ne peut pas être caractérisé par diffraction de type Bragg. En revanche, la répartition spatiale d'un tel matériau présente des hétérogénéités structurales qui vont diffuser les faisceaux de rayons X (ou de neutrons). Ce modèle prend en compte des particules de forme sphérique qui n'interagissent pas entre elles. Les courbes de diffusion sont généralement représentées en

fonction du vecteur d'onde défini par  $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$ , avec  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau

incident et  $\theta$  l'angle de diffusion. L'intensité diffusée (le détecteur détecte des flux de particules de rayons  $r$ ) mesurée  $I(\vec{q}) = \langle A(\vec{q}) \cdot A^*(\vec{q}) \rangle$  dépend de l'amplitude diffusée  $A(\vec{q})$ .

qui s'écrit  $A(\vec{q}) = \int_V (\rho(\vec{r}) - \rho_a) \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) dV$  dans un milieu de volume  $V$  et de densité électronique moyenne,  $\rho_0$ . Dans cette expression, il apparaît que ce sont les fluctuations de densité électronique qui sont responsables de la diffusion des RX aux petits angles. En

prenant la moyenne sur toutes les orientations ( $I(q) = \int_0^{4\pi} I(\vec{q}) d\Omega$ ), l'intensité diffusée peut

s'écrire en fonction de  $P(r)$ , appelée fonction de Patterson :  $I(\vec{q}) = \int_V 4\pi r^2 P(r) \frac{\sin qr}{qr} dr$ .

Cette fonction  $P(r)$  est une fonction de distribution des distances ( $P(r) \approx \int_V \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r} + \vec{r}') d\vec{r}$ ).

Elle permet d'obtenir de nombreux paramètres liés à la structure mais il est très difficile de l'obtenir directement à partir de la transformée de Fourier inverse de l'intensité expérimentale (car le domaine du module du vecteur d'onde  $q$  limité expérimentalement induit une erreur sur tous les points de la fonction  $P(r)$ ). C'est pourquoi dans de nombreux cas, des modèles sont utilisés afin de rendre compte de la courbe expérimentale obtenue. Ces modèles prennent en compte des hypothèses liées à la forme des particules et à des interactions qui peuvent exister entre elles. Le modèle des sphères dures considère des particules sans corrélations entre elles, de forme fixe et qui ne peuvent pas s'interpénétrer.

Pour un milieu constitué d'un ensemble de sphères homogènes de rayon  $R_0$  et de volume  $V$ , l'amplitude diffusée par chacune des sphères se calcule en prenant la moyenne isotrope sur

toutes les orientations :  $A(q) = \int_0^{R_0} 4\pi r^2 (\rho - \rho_0) \frac{\sin qr}{qr} dr$  où  $\rho$  est la densité électronique des

sphères et  $\Delta\rho = (\rho - \rho_0)$  est le contraste de densité électronique. Sachant que

$\int x(\sin ax) dx = \frac{1}{a^2} \sin ax - \frac{x}{a} \cos ax$ , on arrive à l'expression donnée par Debye [Debye

1927] :  $A(q) = V\Delta\rho \left( 3 \frac{\sin(qR_0) - qR_0 \cos(qR_0)}{(qR_0)^3} \right)$ . Du fait de la symétrie sphérique, l'intensité

diffusée est obtenue en prenant le carré de cette amplitude. En prenant un ensemble de  $N$  sphères homogènes, l'intensité diffusée s'écrit :

$$I(q) = N(V\Delta\rho)^2 \left( 3 \frac{\sin(qR_0) - qR_0 \cos(qR_0)}{(qR_0)^3} \right)^2 \text{ (expression [A]).}$$

Dans le cadre de la diffusion neutronique, on introduit  $\Delta b$ , le contraste de longueur de Fermi à la place du contraste de densité électronique.

En général, les systèmes physiques rencontrés ne sont pas des cas "idéaux", des approximations sont alors utilisées pour modéliser ces systèmes. Le domaine de Guinier ( $qR \ll 1$ ) fait intervenir le rayon de giration  $R_g$  de l'objet tandis que la loi de Porod (dépendance en  $1/q^4$ ) s'intéresse à la forme asymptotique du signal (pour  $qR \gg 1$ , en présence de plusieurs tailles de particules). Compte tenu de la longueur d'onde que nous avons utilisée ( $\lambda = 2.426 \text{ \AA}$ ) et de la taille des "particules" que nous étudions, nous nous situons dans le domaine  $qR \approx 1$ . Nous avons donc utilisée l'expression [A] pour une taille de particule donnée et à une constante multiplicative près :

$$I(q) \propto \left( \frac{\sin(qR_0) - qR_0 \cos(qR_0)}{(qR_0)^3} \right)^2 \text{ (expression [B]).}$$

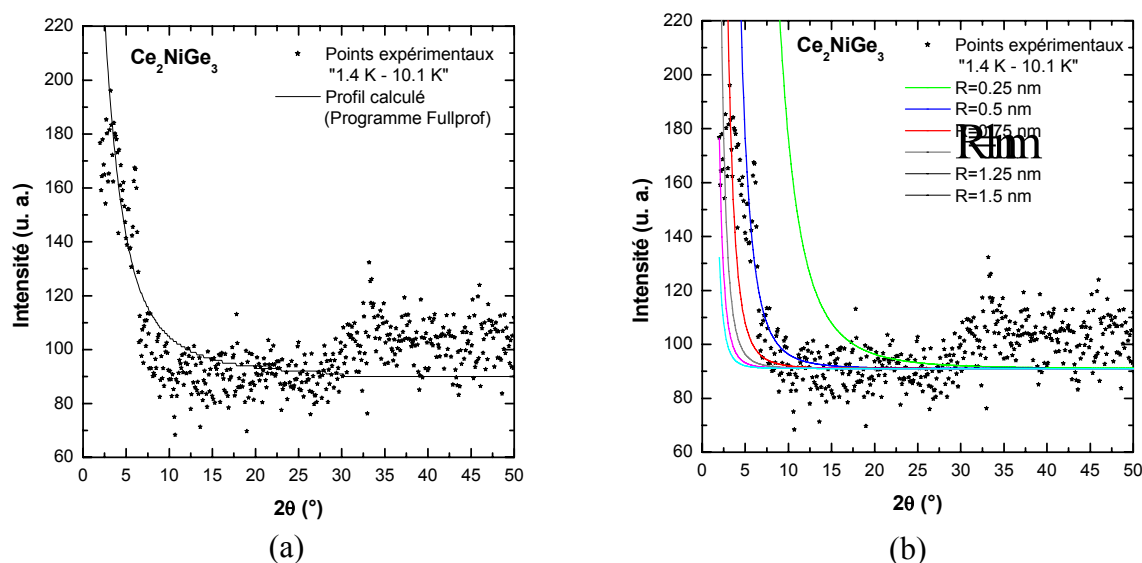


Figure V-8 Le diagramme de diffraction neutronique ( $\lambda = 2.426 \text{ \AA}$ ) différence "1.4 K - 10.1 K" de Ce<sub>2</sub>NiGe<sub>3</sub> comparé (a) au calcul réalisé avec le programme Fullprof (ligne solide) et (b) au calcul réalisé à partir du modèle des sphères dures (lignes solides de différentes couleurs).

## V.E Conclusion

Nous avons montré par MET et diffraction des neutrons que le composé Ce<sub>2</sub>NiGe<sub>3</sub> cristallise dans une structure de type AlB<sub>2</sub>, comme beaucoup de siliciures à base d'uranium de

même formulation. Le cérium occupe un réseau triangulaire dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$  favorable à des couplages magnétiques frustrés (frustration géométrique). Le désordre atomique observé dans le sous réseau formé par les atomes Ni et Ge est favorable aux propriétés "verre de spin" observées par mesures magnétiques en dessous de  $T_g=3.6(2)$  K. De plus, des expériences de diffraction neutroniques ont mis en évidence des couplages ferromagnétiques à courte distance dans  $\text{Ce}_2\text{NiGe}_3$  en dessous de  $6.4(2)$  K, en accord avec l'aimantation rémanente observée aux mesures magnétiques. Il est courant de dire que dans les verres de spin, la combinaison de désordre et de frustration génère des propriétés de relaxation lente. Tout porte ainsi à croire que ces deux phénomènes co-existent à basse température. Nous avons également mis en évidence de l'effet Kondo (mesures électriques).

$\text{Ce}_2\text{NiGe}_3$  rappelle étrangement le composé  $\text{CeNiGe}_3$  du chapitre II. Rappelons que les distances cérium-cérium sont quasi identiques dans  $\text{CeNiGe}_3$  et  $\text{Ce}_2\text{NiGe}_3$  et que dans les deux cas ils forment un réseau triangulaire.  $\text{CeNiGe}_3$  présente un comportement magnétique où les frustrations magnétiques conduisaient le système à adopter une structure hélice.

De plus,  $\text{Ce}_2\text{NiGe}_3$  contient 50 % de Ge : il se trouve ainsi à la frontière entre les phases magnétiques (>50% at. de Ge) et les phases non magnétiques (<40% at. de Ge) dans le diagramme de phase ternaire du système Ce-Ni-Ge. Il doit alors être le siège d'une forte compétition entre les interactions de types RKKY et Kondo.

Ainsi, l'état "verre de spin" observé dans  $\text{Ce}_2\text{NiGe}_3$  semble être le résultat de nombreuses interactions : interaction RKKY entre les atomes de cérium perturbé par une variation électronique (désordre Ni/Ge), diffusion Kondo, frustration géométrique, ...

Une étude similaire a été entamée sur l'échantillon  $\text{Ce}_2\text{CuGe}_3$  qui présente une solution solide de type  $\text{Ce}_2\text{Cu}_x\text{Ge}_{3-x}$  et une impureté  $\text{CeCu}_2\text{Ge}_2$ . Deux arrangements cristallographiques ont été mis en évidence à 300 K et à 1.5 K : une structure hexagonale de type  $\text{AlB}_2$  (P6/mmm (n° 191) avec  $a=4.1992(1)$  Å et  $b=4.2397(2)$  Å) et une structure quadratique de type  $\text{ThSi}_2$  (I 4<sub>1</sub>/amd (n° 141) ; Th en site (4a) et Si en site (8b) ;  $a=4.24540(7)$  Å et  $b=14.388(3)$  Å). Ceci nous a été suggéré par une récente étude de Nakamoto et al. qui montre que la structure cristalline du système  $\text{Ce}(\text{Cu}_x\text{Ge}_y)_2$  change de la structure hexagonale de type  $\text{AlB}_2$  à la structure quadratique de type  $\text{ThSi}_2$  suivant le rapport décroissant Cu : Ge [Nakamoto 2001]. Dans ces deux structures cristallographiques, le cuivre et le germanium sont répartis aléatoirement sur le même site cristallographique. Une aimantation irréversible a été observée aux mesures d'aimantation FC-ZFC en dessous d'une température d'ordre  $T_{\text{ord}}=2.2(2)$  K,



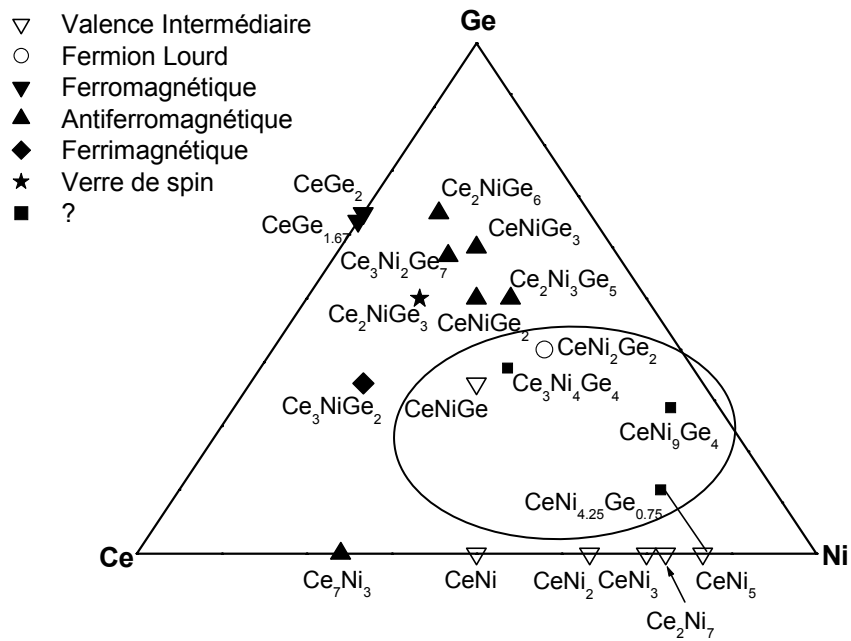
suggérant un ordre ferro-ferrimagnétique ou de type "verre de spin". Contrairement au diagramme de diffraction neutronique de  $\text{Ce}_2\text{NiGe}_3$  à 1.4 K, celui de  $\text{Ce}_2\text{CuGe}_3$  ne présente pas de contributions magnétiques aux très bas angles. En revanche, des contributions significatives s'ajoutent aux réflexions nucléaires de  $\text{Ce}_2\text{CuGe}_3$  de type  $\text{ThSi}_2$  à 1.4 K, suggérant un ordre ferromagnétique à longue distance.

## V.F Références du Chapitre V

- [**Chevalier 1996**] : B. Chevalier, R. Pöttgen, B. Darriet, P. Gravereau and J. Etourneau, J. Alloys Compd., 233 (1996) 150.
- [**Debye 1927**] : P. Debye, Phys. Z., 28 (1927) 135.
- [**Geibel 1990**] : C. Geibel, C. Kämmerer, E. Göring, R. Moog, G. Sparn, R. Henseleit, G. Cordier, S. Horn and F. Steglich, J. Magn. Magn. Mater., 90-91 (1990) 435.
- [**Gladyshevsky 1965**] : E. I. Gladyshevsky and O. I. Bodak, Dopovidi Akademi Nauk Ukrain's'koi RSR, 5 (1965) 601.
- [**Guinier 1955**] : A. Guinier, G. Fournet, Small Angle Scattering of X-rays, Wiley, New-York, (1955).
- [**Hickey 1992**] : H. Hickey, Thèse, n°803 (1992), *Université Bordeaux I*.
- [**Hofmann 1936**] : W. Hofmann, Zeitschrift fuer Physikalische Chemie, Teil B, 31 (1936) 214.
- [**Kaczorowski 1993a**] : D. Kaczorowski, H. Noël and R. Pöttgen, 23<sup>èmes</sup> Journées des Actinides, Schwarzwald, 1993, abstract.
- [**Kaczorowski 1993b**] : D. Kaczorowski and H. Noël, J. Phys.: Condens. Matter., 5 (1993) 9185.
- [**Lourdes 1966**] : M. de Lourdes Pinto, Acta Crystallogr., 21 (1966) 999.
- [**Nakamoto 2001**] : Go Nakamoto, Taichi Hagiuda, Makio Kurisu, Physica B, *in press*.
- [**Nishioka 2000**] : T. Nishioka, Y. Tabata, T. Taniguchi and Y. Miyako, J. Phys. Soc. Jpn., 69 (2000) 1012.
- [**Pöttgen 1993**] : R. Pöttgen and D. Kaczorowski, J. Alloys Compd., 201 (1993) 157.
- [**Pöttgen 1994**] : Rainer Pöttgen, Pierre Gravereau, Bernard Darriet, Bernard Chevalier, Eugène Hickey and Jean Etourneau, J. Mater. Chem., 4 (1993) 463.
- [**Sears 1992**] : V. F. Sears, Neutron News, 3 (3) (1992) 26.
- [**Sato 1991**] : N. Sato, M. Kagawa, K. Tanaka, N. Tanaka, T. Satoh, S. Sakatsume and T. Komatsubara, J. Phys. Soc. Jpn., 60 (1991) 757.
- [**Sato 1992**] : N. Sato, M. Kagawa, K. Tanaka, N. Tanaka, T. Satoh, T. Komatsubara, J. Magn. Magn. Mater., 108 (1992) 115.

# CHAPITRE VI

## Les germaniures $Ce_xNi_yGe_z$ non magnétiques





*Dans le cadre de notre étude du système ternaire Ce-Ni-Ge, nous avons poursuivi l'analyse dans un autre domaine de composition chimique, celui des composés les plus riches en nickel. Peu de travaux ont été consacrés à ces composés, hormis pour les stoechiométries  $CeNi_2Ge_2$  et  $CeNiGe$ .*

*Par rapport à l'investigation de Salamakha et al. [Salamakha 1996], nous avons mis en évidence deux nouvelles compositions dans cette région du diagramme de phase ternaire :  $CeNi_9Ge_4$  (composé dont la stoechiométrie est proche de celle de  $CeNi_{8.5}Ge_{4.5}$ ) et  $CeNi_{4.25}Ge_{0.75}$ .*

*Dans ce chapitre, nous présentons les propriétés structurales et physiques des composés  $CeNi_{4.25}Ge_{0.75}$  et  $CeNi_9Ge_4$ . Nous les comparerons aux autres germaniures  $CeNiGe$ ,  $Ce_3Ni_4Ge_4$  et  $CeNi_2Ge_2$ , en particulier nous discuterons sur l'état de valence du cérium déduit de mesures d'absorption X.*

## **VI.A Propriétés structurales**

Les germaniures  $CeNiGe$ ,  $Ce_3Ni_4Ge_4$ ,  $CeNi_2Ge_2$ ,  $CeNi_9Ge_4$  et  $CeNi_{4.25}Ge_{0.75}$  ont été synthétisés et analysés à la microsonde comme cela a été décrit précédemment pour les autres composés. En dehors de  $CeNi_9Ge_4$  qui contient des traces d'impuretés ( $Ni_3Ge$  et  $CeNi_{4.25}Ge_{0.75}$ ), tous les autres composés ont pu être préparés purs.

Une première partie présente les résultats issus de l'analyse par diffraction des rayons X sur les deux nouvelles compositions :  $CeNi_9Ge_4$  et  $CeNi_{4.25}Ge_{0.75}$ . Les propriétés structurales de  $CeNiGe$ ,  $Ce_3Ni_4Ge_4$  et  $CeNi_2Ge_2$  sont en accord avec celles décrites par Salamakha et al. [Salamakha 1996] et sont rappelées dans une seconde partie.

### VI.A.1 $CeNi_9Ge_4$ et $CeNi_{4.25}Ge_{0.75}$

Ces germaniures ternaires ont été analysés par diffraction des rayons X sur poudre dans les conditions expérimentales développées dans le tableau VI-1. Les affinements ont été réalisés en adoptant la même procédure que pour les diagrammes de diffraction neutronique (analyse Rietveld à l'aide du programme Fullprof) en utilisant des facteurs d'agitation thermique isotrope.

<b>Conditions d'acquisition des données RX</b>	
Température	298 K
Radiation	$\lambda_{CuK\alpha 1}=1.5406 \text{ \AA}$
Domaine angulaire	$8^\circ < 2\theta < 100^\circ$
Pas de comptage	$0.02^\circ$

Tableau VI-1 Conditions d'acquisition des diagrammes de diffraction de rayons X.

Le diagramme de diffraction X de l'échantillon  $CeNi_{4.25}Ge_{0.75}$  s'indexe sur la base d'une maille hexagonale de type  $CaCu_5$  (groupe d'espace P6/mmm) avec les paramètres suivants :  $a=4.9155(4) \text{ \AA}$  et  $c=4.0732(4) \text{ \AA}$ . Le tableau VI-2 regroupe les données cristallographiques, les conditions de cet affinement ainsi que les facteurs de confiance.

<b>Données cristallographiques</b>	
Symétrie	Hexagonale ( $\gamma=120^\circ$ )
Structure type	$CaCu_5$
Groupe d'espace	P6/mmm (n°191)
Z	2
Masse molaire	$444.019 \text{ g.mol}^{-1}$
Paramètres	$a=4.9155(4) \text{ \AA}$ et $c=4.0732(4) \text{ \AA}$
<b>Conditions d'affinement (RX)</b>	
Nombre de phases	1
Nom des phases	$CeNi_{4.25}Ge_{0.75}$
Nombre de réflexions	31
Nombre de paramètres affinés	23
<b>Facteurs de confiance</b>	
$R_B=4.12 \%$ ; $R_p=4.3 \%$ ; $R_{wp}=5.4 \%$ ; $R_{exp}=2 \%$ ; $\chi^2=7.6$	

Tableau VI-2 Données cristallographiques et résultats de l'analyse Rietveld du diagramme de diffraction des RX à température ambiante de  $CeNi_{4.25}Ge_{0.75}$ .

A partir des positions atomiques (tableau VI-3), nous avons calculé les distances les plus courtes dans la structure de  $CeNi_{4.25}Ge_{0.75}$  (tableau VI-4), dont une représentation est donnée figure VI-1.

<b>Atomes</b>	<b>Sites</b>	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>	<b><math>B_{iso} (\text{\AA}^2)</math></b>	<b>Taux d'occup.</b>
<b>Ce</b>	1a	0	0	0	2.37(2)	100 %
<b>Ni(1)</b>	3g	1/2	0	1/2	2.07(2)	75 %
<b>Ni(2)</b>	2c	1/3	2/3	0	2.35(2)	100 %
<b>Ge</b>	3g	1/2	0	1/2	2.07(2)	25 %

Tableau VI-3 Résultats de l'affinement du diagramme de diffraction des RX de  $CeNi_{4.25}Ge_{0.75}$  : positions atomiques et facteurs d'agitation thermique.

<i>Distances</i>	<i>CeNi<sub>4.25</sub>Ge<sub>0.75</sub></i>
<b>dCe-Ce (Å)</b>	Ce-6Ce 4.9155(4) Ce-2Ce 4.0732(4)
<b>dCe-Ni (Å)</b>	Ce-6Ni(2) 2.8380(4)
<b>dCe-X (Å)</b>	Ce-12X 3.1919(4)

Tableau VI-4 Distances interatomiques sélectionnées à  $T=300$  K dans  $CeNi_{4.25}Ge_{0.75}$ . X correspond à 75% Ni(1) et 25% Ge (en Å).

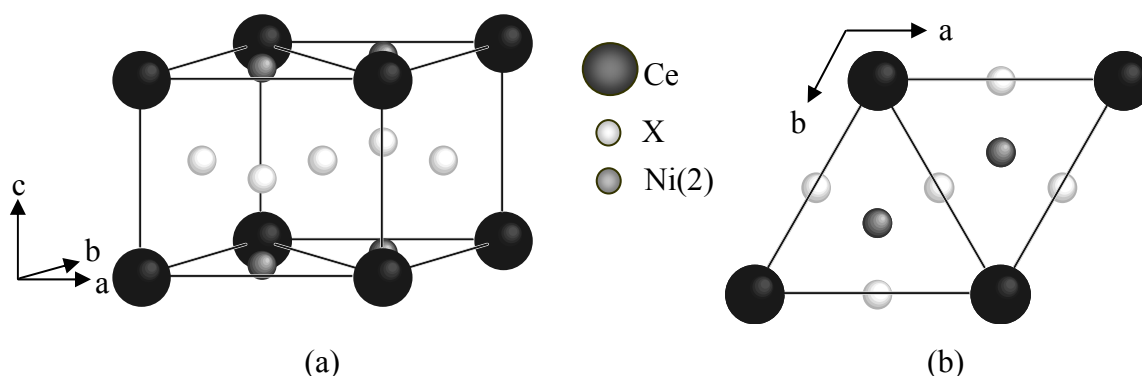


Figure VI-1 Représentation de la structure de  $CeNi_{4.25}Ge_{0.75}$  : (a) vue en perspective et (b) projection dans le plan [001]. X désigne le site 3g contenant 75% de Ni(1) et 25% de Ge.

La structure de  $CeNi_{4.25}Ge_{0.75}$  est décrite comme un empilement de prismes triangulaires  $[Ce_6]$  dont les bases triangulaires, au centre desquelles se trouvent des atomes Ni(2), constituent des plans hexagonaux. Au milieu de chaque face des prismes, se trouvent des atomes en site 3g occupé statistiquement par 75% Ni(1) et 25% Ge. Chaque cérium est entouré de 6 nickel Ni(2) dans chaque plan hexagonal et de 12 ligands (75% Ni(1) et 25% Ge) en dehors du plan hexagonal. Les atomes de germanium sont localisés en site (3g), en accord avec les distances cérium-ligands les plus grandes. Cependant, ces distances cérium-ligands sont relativement faibles, ce qui laisse supposer une forte hybridation entre les atomes de cérium et les ligands.

Le diagramme de diffraction des RX de l'échantillon  $CeNi_9Ge_4$  s'indexe en considérant la présence de trois phases : une phase majoritaire quadratique de type  $CeNi_{8.5}Si_{4.5}$  (groupe d'espace :  $I4/mcm$ ) avec les paramètres  $a=7.971(2)$  Å et  $c=11.773(4)$  Å et deux impuretés :  $Ni_3Ge$  (de structure type  $AuCu_3$ , groupe d'espace :  $Pm-3m$  (n°221) et  $a=3.572(3)$  Å [Suzuki 1984]) et  $CeNi_{4.25}Ge_{0.75}$ , étudié ci-dessus (cf. tableau VI-5 pour les détails). Le tableau VI-6 présente les positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique et le tableau VI-7,

quelques distances interatomiques. Nous n'avons pas observé de variation significative dans les taux d'occupation.

<b>Données cristallographiques</b>	
Symétrie	Quadratique
Structure type	$CeNi_{8.5}Si_{4.5}$
Groupe d'espace	I4/mcm (n°140)
Z	4
Masse molaire	958.795 g.mol <sup>-1</sup>
Paramètres	a=7.971(2) Å et c=11.773(4) Å
<b>Conditions d'affinement (RX)</b>	
Nombre de phases	3
Nom des phases	$CeNi_9Ge_4$ , $Ni_3Ge$ et $Ce(Ni_{2.25}Ge_{0.75})Ni_2$
Nombre de réflexions	116
Nombre de paramètres affinés	34
<b>Facteurs de confiance</b>	
$R_B(CeNi_9Ge_4)=7.0\%$ ; $R_p=3.4\%$ ; $R_{wp}=8.2\%$ ; $R_{exp}=1.6\%$ ; $\chi^2=25.2$	

Tableau VI-5 Données cristallographiques et résultats de l'analyse Rietveld du diagramme de diffraction des RX à température ambiante de  $CeNi_9Ge_4$ .

Atomes	Sites	x	y	z	$B_{iso}$ (Å <sup>2</sup> )	Taux d'occup.
Ce	4a	0	0	1/4	1.67(3)	100 %
Ni(1)	16k	0.0681(2)	0.2066(2)	0	1.35(3)	100 %
Ni(2)	16l	0.12756(1)	0.62756(1)	0.18125(1)	1.86(7)	100 %
Ni(3)	4d	0	1/2	0	2.30(6)	100 %
Ge	16l	0.17311(1)	0.67311(1)	0.12325(1)	2.12(8)	100 %

Tableau VI-6 Résultats de l'affinement du diagramme de diffraction des RX de  $CeNi_9Ge_4$  : positions atomiques et facteurs d'agitation thermique.

Distances	$CeNi_9Ge_4$
dCe-Ce (Å)	Ce-4Ce 5.6363(3) Ce-2Ce 5.8865(4)
dCe-Ni (Å)	Ce-8Ni(1) 3.4160(3) Ce-4Ni(2) 3.2407(2)
dCe-Ge (Å)	Ce-8Ge 3.3046(2)

Tableau VI-7 Distances interatomiques sélectionnées (Å) à  $T=300$  K dans  $CeNi_9Ge_4$ .

La structure cristalline de  $CeNi_9Ge_4$  est présentée figure VI-2. Les atomes de cérium sont éloignés les uns des autres et sont entourés de nombreux ligands (12 Ni et 8 Ge en ce qui concerne les atomes les plus proches pour un Ce donné) comme le montre le calcul des distances (tableau VI-7).



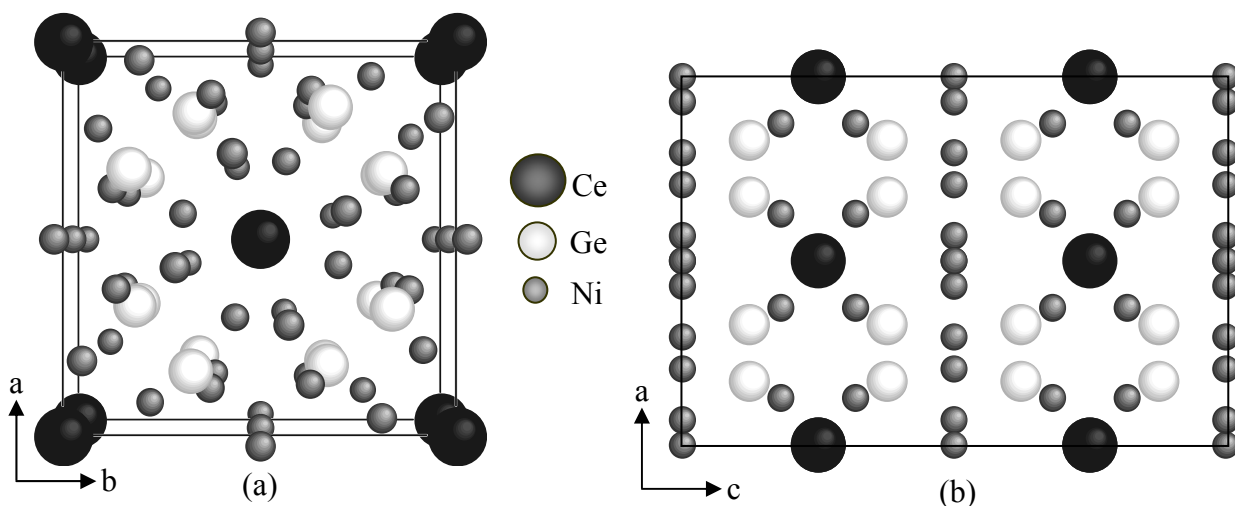


Figure VI-2 Représentation de la structure de  $CeNi_9Ge_4$  : (a) vue en perspective projetée dans le plan  $[001]$  et (b) projection dans le plan  $[010]$ .

#### VI.A.2 $CeNiGe$ , $Ce_3Ni_4Ge_4$ et $CeNi_2Ge_2$

Le tableau VI-8 rappelle les données cristallographiques concernant ces composés [Salamakha 1996] et une projection de ces structures suivant la direction  $[100]$  est représentée sur la figure VI-3. Celles-ci présentent des relations structurales qui nous rappellent les composés étudiés précédemment. La structure de  $CeNi_2Ge_2$  avait été comparée à celle de  $Ce_2Ni_3Ge_5$  dans le chapitre III.

La structure de  $Ce_3Ni_4Ge_4$  consiste en un enchaînement de deux types de motifs :

- des prismes trigonaux  $[Ce_6]$  au centre desquels se trouvent des atomes Ni(2) et Ge(1). La structure de  $CeNiGe$  présente également des prismes trigonaux  $[Ce_6]$  remplis alternativement de Ni et de Ge mais cette fois, ils sont déformés.
- des antiprismes  $[Ce(2)_4Ni(1)_4]$  contenant des atomes Ge(2). Ce type de prismes est caractéristique du composé  $CeNi_2Ge_2$ .

Seules les positions atomiques de  $CeNi_2Ge_2$  sont bien définies et donc seules les distances interatomiques dans  $CeNi_2Ge_2$  sont connues :  $d_{Ce-2Ce}=4.150 \text{ \AA}$ ,  $d_{Ce-8Ni}=3.221 \text{ \AA}$  et  $d_{Ce-8Ge}=3.183 \text{ \AA}$ .

<b>Données cristallographiques</b>	<b>CeNiGe</b>				
Symétrie	Orthorhombique				
Structure type	TiNiSi				
Groupe d'espace	Pnma (n° 62)				
Z	4				
Masse molaire	271.418 g.mol <sup>-1</sup>				
Paramètres	a=7.2418(3) Å, b=4.3078(2) Å et c=7.2408(4) Å				
Positions atomiques dans TiNiSi	<b>Atomes</b>	<b>Site</b>	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>
	Ti	4c	0.0212	1/4	0.8197
	Ni	4c	0.1420	1/4	0.4391
	Si	4c	0.7651	1/4	0.3771
<b>Données cristallographiques</b>	<b>CeNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub></b>				
Symétrie	Quadratique				
Structure type	ThCr <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>				
Groupe d'espace	I4/mmm (n° 139)				
Z	2				
Masse molaire	402.722 g.mol <sup>-1</sup>				
Paramètres	a=4.150 Å et c=9.854 Å				
Positions atomiques	<b>Atomes</b>	<b>Site</b>	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>
	Ce	2a	0	0	0
	Ni	4d	0	1/2	1/4
	Ge	4e	0	0	0.350(2)
<b>Données cristallographiques</b>	<b>Ce<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub>Ge<sub>4</sub></b>				
Symétrie	Orthorhombique				
Structure type	U <sub>3</sub> Ni <sub>4</sub> Si <sub>4</sub>				
Groupe d'espace	Immm (n° 71)				
Z	2				
Masse molaire	945.558 g.mol <sup>-1</sup>				
Paramètres	a=4.1162(5) Å, b=4.1829(3) Å et c=23.962(3) Å				
Positions atomiques dans U <sub>3</sub> Ni <sub>4</sub> Si <sub>4</sub>	<b>Atomes</b>	<b>Site</b>	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>
	U(1)	2a	0	0	0
	U(2)	4j	1/2	0	0.3513(1)
	Ni(1)	4i	0	0	0.2498(3)
	Ni(2)	4j	1/2	0	0.0973(3)
	Si(1)	4i	0	0	0.4486(6)
	Si(2)	4j	1/2	0	0.1961(7)

Tableau VI-8 Données cristallographiques concernant les composés CeNiGe (les positions atomiques citées sont celles de TiNiSi [Shoemaker 1965]), CeNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> [Gladyshevsky 1990] et Ce<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub>Ge<sub>4</sub> (les positions atomiques citées sont celles de U<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub>Si<sub>4</sub> [Yarmolyuk Ya 1979]).

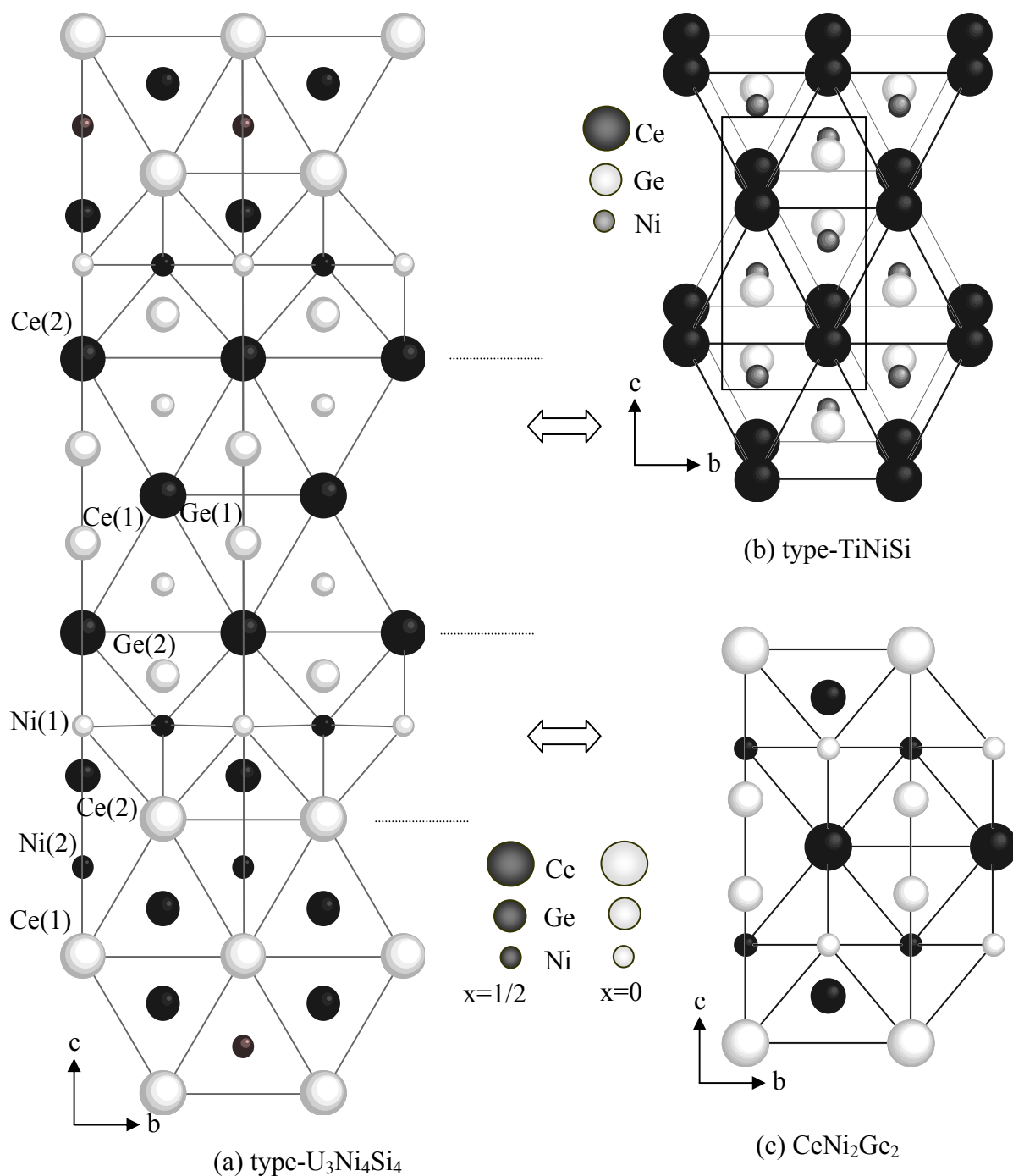


Figure VI-3 Représentation de plusieurs structures cristallographiques : (a) structure de type  $U_3Ni_4Si_4$  (b) structure de type TiNiSi et (c) structure de  $CeNi_2Ge_2$ , projetées sur les plans [100].

*Etudions maintenant les propriétés physiques de ces composés par quelques mesures magnétiques, électriques ou de chaleur spécifique.*

## VI.B Mesures physiques

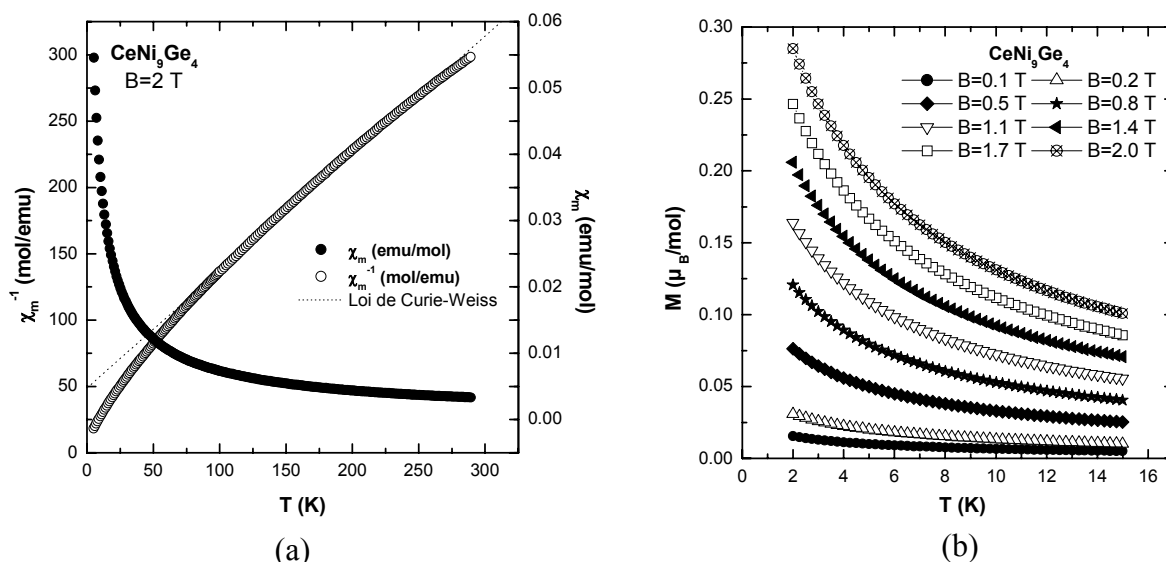
VI.B.1  $CeNi_9Ge_4$ 

Figure VI-4 Dépendance thermique (a) de la susceptibilité magnétique et de la susceptibilité magnétique réciproque mesurée dans un champ appliqué de 2 T et (b) de l'aimantation mesurée sous différents champs à basse température du composé  $CeNi_9Ge_4$ .

La figure VI-4 (a) présente la variation thermique de la susceptibilité magnétique ainsi que son inverse pour le composé  $CeNi_9Ge_4$  montrant un comportement paramagnétique à toute température [Rogl 1999]. Dans tout le domaine de température, sa susceptibilité magnétique suit une loi de Curie-Weiss modifiée :  $\chi_m = \chi_0 + \frac{C_m}{T - \theta_p}$  avec  $\chi_0 = 0.994 \times 10^{-3}$  emu/mol,  $C_m = 0.742(4)$  emu/molK et  $\theta_p = -13(1)$  K. Cette valeur de  $C_m$  conduit à un moment magnétique effectif  $\mu_{eff} = \sqrt{8C_m} = 2.44(5) \mu_B$  confirmant l'état trivalent du cérium dans ce composé.

L'absence d'ordre magnétique dans ce composé est vérifiée jusqu'à 2 K par des mesures d'aimantation en fonction de la température pour diverses valeurs de champ appliqué (figure VI-4 (b)). Toutes ces mesures magnétiques confirment le comportement paramagnétique de  $CeNi_9Ge_4$  (substance où les moments magnétiques n'interagissent pas entre eux).

La figure VI-5 présente la variation thermique de la chaleur spécifique de  $CeNi_9Ge_4$  dans un domaine de température allant de 70 mK à 80 K [Rogl 1999]. Comme il est d'usage, nous avons représenté  $C/T$  en fonction de  $T$ . Cette variation présente une forte remontée en dessous de 12 K, traduisant l'importance des fluctuations de spin à basse température. Le terme électronique  $\gamma$ , déduit à  $T \sim 0$  K, est ici relativement élevé :  $\gamma = 1.2 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-2}$ . Cette valeur est environ 1000 fois plus élevée que celle observée pour un métal normal et témoigne donc de la présence d'une forte densité d'états au niveau de Fermi. Cette valeur élevée nous permet de classer  $CeNi_9Ge_4$  parmi les composés de type Fermion lourd. Cette valeur est plus élevée que celle observée dans  $CeNi_2Ge_2$  ( $\gamma = 350 \text{ mJmol}^{-1}\text{K}^{-2}$  [Knopp 1988]).

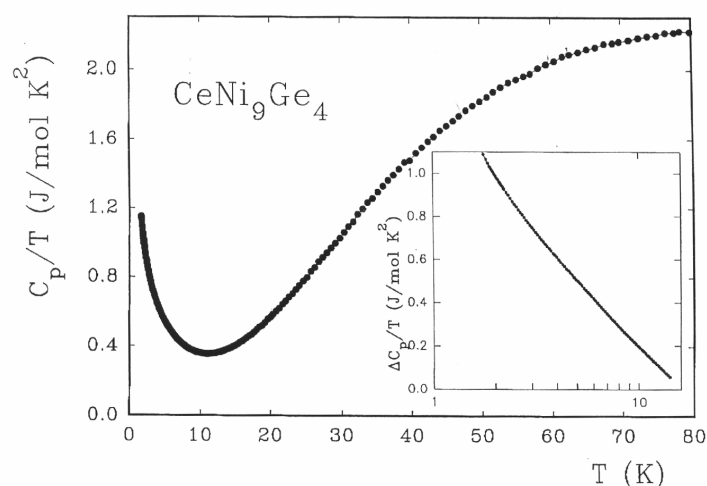


Figure VI-5 Variation thermique de la chaleur spécifique  $C$  divisée par la température  $T$  de  $CeNi_9Ge_4$ .

La variation thermique de la résistivité diminue continuellement avec la température jusqu'à 40 K (avec la présence d'une légère courbure vers 100 K attribuée à des effets de champ cristallin), se stabilise, passe par un maximum vers 12 K avant de diminuer à plus basse température (figure VI-6). Cette anomalie traduit la présence d'effet Kondo dans  $CeNi_9Ge_4$ .

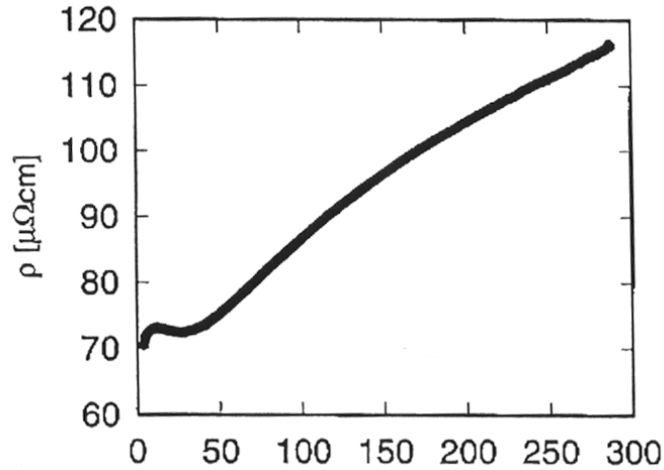


Figure VI-6 Variation thermique de la résistivité électrique de  $CeNi_9Ge_4$ .

### VI.B.2 $CeNi_{4.25}Ge_{0.75}$

La variation thermique de la susceptibilité magnétique de  $CeNi_{4.25}Ge_{0.75}$  est pratiquement indépendante de la température, ce qui est typique d'un composé présentant du paramagnétisme de Pauli (dans ce cas, ce ne sont pas les électrons f localisés qui sont responsables du paramagnétisme, comme dans le cas d'un paramagnétisme de type "Curie-Weiss", mais les électrons de conduction), hormis à basse température, ce qui peut être dû à la présence d'impuretés à base de  $Ce^{3+}$  (figure VI-7).  $\chi_m$  peut être exprimée par :  $\chi_m = \chi_0 + \frac{C_m}{T}$

où  $\chi_0$  est la susceptibilité à 0 K. On peut en déduire soit un nombre  $n$  d'ions  $Ce^{3+}$  dans l'impureté si  $C_m = nC$  avec  $C$  la constante de Curie de  $Ce^{3+}$  ( $C=0.807$  emu/molK) soit une

valeur de moment magnétique effectif  $\mu_{eff} = \sqrt{8C_m}$ . Dans le cas de  $CeNi_{4.25}Ge_{0.75}$ , ces différents termes sont :  $\chi_0=7.1(2) \cdot 10^{-4}$  emu/mol et  $C_m=0.0103(2)$  emu/molK conduisant à un moment magnétique effectif très réduit  $\mu_{eff}=0.28(9) \mu_B$  ou bien à  $n=12.7(2) \cdot 10^{-3}$  Ce/mol. La valeur très élevée de  $\chi_0$  et un moment magnétique effectif très réduit confirment que  $CeNi_{4.25}Ge_{0.75}$  est de valence intermédiaire. D'après ces valeurs, on peut en déduire une valeur

de température de fluctuation de spin définie par  $T_K = \frac{C}{2\chi_0} \cong 570$  K qui est relativement

élevée. Ce comportement traduit un paramagnétisme de Pauli indiquant un état quasi tétravalent pour le cérium.

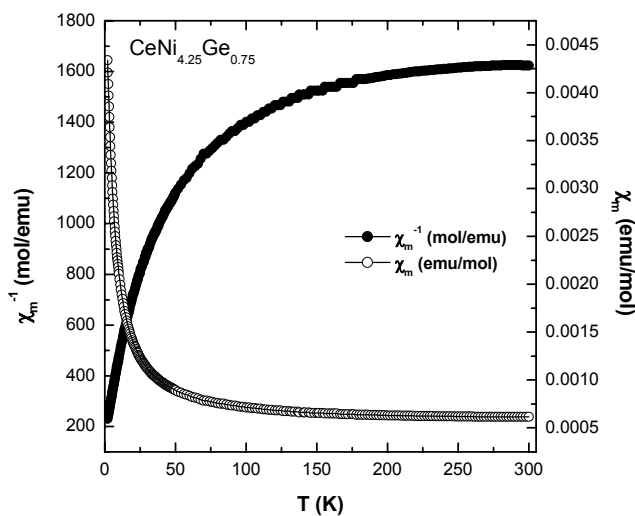


Figure VI-7 Dépendance thermique de la susceptibilité magnétique et de la de la susceptibilité magnétique réciproque mesurée pour  $CeNi_{4.25}Ge_{0.75}$ .

La variation thermique de la résistivité électrique réduite de  $CeNi_{4.25}Ge_{0.75}$  décroît linéairement avec la température (variation identique à celle d'un métal normal). L'anomalie à basse température (la légère remontée) témoigne de la présence d'interactions de type Kondo (figure VI-8). Ainsi,  $CeNi_{4.25}Ge_{0.75}$  est un composé de valence intermédiaire ayant une température de fluctuation de spins élevée.

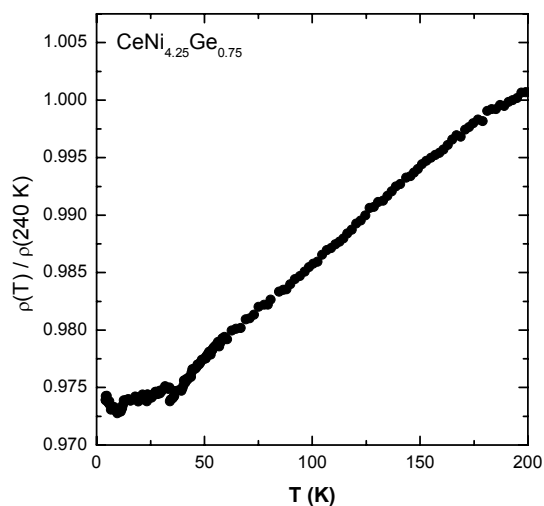


Figure VI-8 Dépendance thermique de la résistivité électrique réduite de  $CeNi_{4.25}Ge_{0.75}$ .

VI.B.3  $CeNi_2Ge_2$ ,  $Ce_3Ni_4Ge_4$  et  $CeNiGe$ 

La figure VI-9 compare les variations thermiques de la susceptibilité magnétique de  $CeNiGe$ ,  $Ce_3Ni_4Ge_4$  et  $CeNi_2Ge_2$ .

Au dessus de 30 K, la susceptibilité magnétique de  $CeNiGe$  est pratiquement indépendante de la température, traduisant un paramagnétisme de Pauli, et conduit à une valeur de  $\chi_0 = 0.8(2) \cdot 10^{-4}$  emu/mol tandis que celle de  $Ce_3Ni_4Ge_4$  diminue lentement lorsque la température croît. A basse température, ces deux courbes  $\chi_m = f(T)$  peuvent être paramétrées avec l'expression :  $\chi_m = \chi_0 + \frac{C_m}{T}$  conduisant à  $C_m = 1.19(5) \cdot 10^{-3}$  emu/molK soit  $n = 1.47(6) \cdot 10^{-3}$  mol d'ions  $Ce^{3+}$  dans l'impureté (ou  $\mu_{eff} = 0.09(2) \mu_B$ ) pour  $CeNiGe$  et à  $\chi_0 = 3.05(2) \cdot 10^{-3}$  emu/mol et  $C_m = 3.55(1) \cdot 10^{-3}$  emu/molK soit  $n = 4.4(1) \cdot 10^{-3}$  Ce-mol (ou  $\mu_{eff} = 0.17(2) \mu_B$ ) pour  $Ce_3Ni_4Ge_4$ . Le comportement de  $CeNiGe$  rappelle celui de  $CeNi_{4.25}Ge_{0.75}$  (étudié dans la section précédente) où l'influence des impuretés magnétiques était beaucoup plus importante à basse température.

A l'opposé, la susceptibilité magnétique de  $CeNi_2Ge_2$  suit au dessus de 70 K une loi de Curie-Weiss avec  $C_m = 1.01(1)$  emu/molK) conduisant à  $\theta_p = -173(1)$  K et  $\mu_{eff} = 2.84(2) \mu_B$ , ceci traduisant un état pour le cérium plus proche de l'état trivalent que dans les cas des deux composés qui présentent du paramagnétisme de Pauli :  $CeNi_{4.25}Ge_{0.75}$  et  $CeNiGe$ .

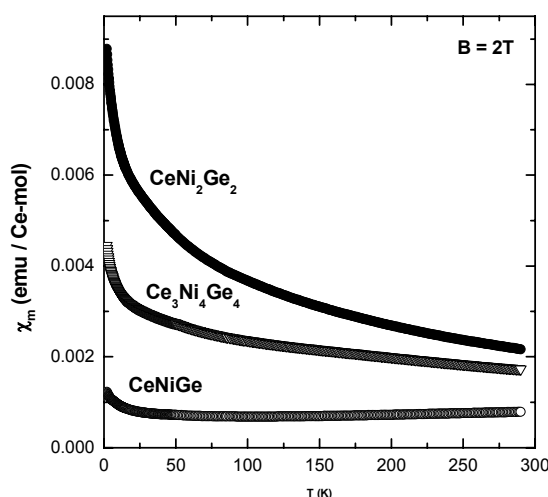


Figure VI-9 Dépendance thermique de la susceptibilité magnétique mesurée pour  $CeNiGe$ ,  $Ce_3Ni_4Ge_4$  et  $CeNi_2Ge_2$ .



De plus, nous pouvons remarquer qu'il y a une progression : la courbe  $\chi_m=f(T)$  de  $Ce_3Ni_4Ge_4$  s'intercale entre celle de  $CeNiGe$  et celle de  $CeNi_2Ge_2$ . Dans la séquence  $CeNiGe \rightarrow Ce_3Ni_4Ge_4 \rightarrow CeNi_2Ge_2$ , nous passons d'un composé où le cérium est proche de l'état tétravalent vers un composé où le cérium est plus proche de l'état trivalent. En d'autres termes, l'hybridation entre les états  $4f(Ce)$  et les électrons de conduction diminue dans cette séquence.

*A la vue de ces propriétés physiques, ces composés présentent des états fondamentaux pour le cérium très différents. L'absorption X s'est révélée être un outil précieux pour déterminer la valence du cérium dans ces germaniures.*

### VI.C Etude par absorption X

Les figures VI-10 (a) et (b) présentent les spectres d'absorption X au seuil  $L_{III}$  du cérium pour ces différents germaniures comparés au composé antiferromagnétique  $Ce_2Ni_3Ge_5$ , purement trivalent et déjà étudié précédemment (cf. Chapitre III).

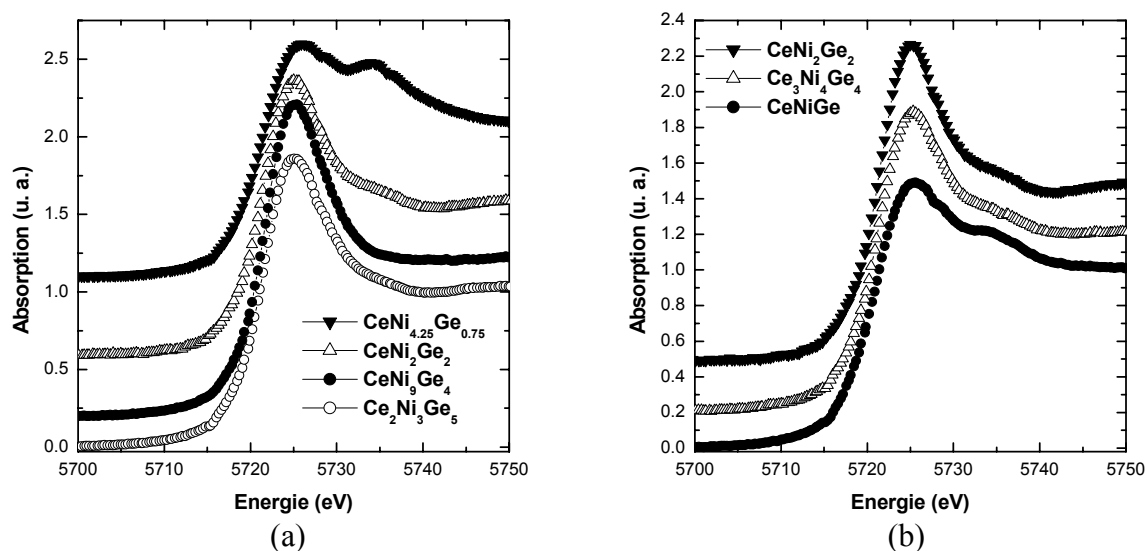


Figure VI-10 Spectres d'absorption X au seuil  $L_{III}$  de cérium à température ambiante pour différents germaniures (pour plus de clarté certains spectres sont déplacés verticalement) : (a)  $CeNi_{4.25}Ge_{0.75}$ ,  $CeNi_2Ge_2$ ,  $CeNi_9Ge_4$  et  $Ce_2Ni_3Ge_5$ ; (b)  $CeNi_2Ge_2$ ,  $Ce_3Ni_4Ge_4$  et  $CeNiGe$ .

Les spectres de  $CeNi_{4.25}Ge_{0.75}$  et  $CeNi_2Ge_2$  présentent deux pics à 5725 eV et 5733 eV, attestant de la présence des deux configurations  $4f^0$  et  $4f^1$  et traduisant l'état de valence

intermédiaire dans ces germaniures (figure VI-10 (a)). Cependant, le pic à 5733 eV est plus important dans  $CeNi_{4.25}Ge_{0.75}$  que dans  $CeNi_2Ge_2$  (au profit d'un pic plus petit à 5725 eV) ce qui va dans le sens d'une plus grande délocalisation des états 4f dans  $CeNi_{4.25}Ge_{0.75}$  que dans  $CeNi_2Ge_2$ . Ceci est confirmé par le calcul des valences moyennes (dont la méthode de calcul a été décrite précédemment) :  $v=3.30(1)$  pour  $CeNi_{4.25}Ge_{0.75}$  et  $v=3.07(1)$  pour  $CeNi_2Ge_2$ .

Cette différence ne peut pas s'expliquer par les valeurs des distances cérium-ligands qui sont quasi identiques dans ces deux composés mais par le fait que les cériums sont entourés par un plus grand nombre de proches ligands dans  $CeNi_{4.25}Ge_{0.75}$  que dans  $CeNi_2Ge_2$ , ces ligands jouant le rôle d'une pression interne.

Les spectres de  $CeNi_9Ge_4$  et  $Ce_2Ni_3Ge_5$  présentent un seul pic à 5725 eV traduisant un état trivalent pour les atomes de cérium (figure VI-10 (a)).

Les spectres de la figure VI-10 (b) comparent les germaniures contenant un pourcentage de cérium qui varie entre 20 % et 33.33 % de Ce. Ces spectres présentent deux pics avec un pic à 5733 eV de plus en plus important dans la séquence  $CeNi_2Ge_2 \rightarrow Ce_3Ni_4Ge_4 \rightarrow CeNiGe$  montrant un comportement de valence intermédiaire de plus en plus marqué. Ce résultat est en partie confirmé par les valeurs des valences moyennes calculées :  $v=3.07(1)$  pour  $CeNi_2Ge_2$ ,  $v=3.08(1)$  pour  $Ce_3Ni_4Ge_4$  et  $v=3.18(1)$  pour  $CeNiGe$ . Ainsi, l'hybridation entre les états 4f(Ce) et les électrons de conduction augmente dans cette séquence.

Ansari et al. ont précédemment mis en évidence le caractère de valence intermédiaire dans  $CeNi_2Ge_2$  ainsi que dans des séries de composés  $CeT_2Si_2$  et  $CeT_2Ge_2$  avec T, un métal de transition [Ansari 1988]. Ils ont montré que la valence de la terre rare est directement influencée par la nature des plans formés de T et de Ge.

## VI.D Conclusion

Nos analyses sur ces composés riches en nickel nous ont permis de dégager plusieurs tendances au sein de ces germaniures dont l'état fondamental est paramagnétique. Soit ils ont un comportement de valence intermédiaire ( $CeNi_{4.25}Ge_{0.75}$ ,  $CeNiGe$ ,  $Ce_3Ni_4Ge_4$  et  $CeNi_2Ge_2$ ), soit ce sont des systèmes "fermions lourds" ( $CeNi_9Ge_4$  et  $CeNi_2Ge_2$ ).

A l'exception de  $CeNi_9Ge_4$ , ces composés présentent de nombreuses analogies structurales :

- des prismes  $[Ce_6]$  dans  $CeNi_{4.25}Ge_{0.75}$ ,  $CeNiGe$  et  $Ce_3Ni_4Ge_4$ ;

- des antiprismes  $[Ce_4Ni_4]$  dans  $CeNi_2Ge_2$  et  $Ce_3Ni_4Ge_4$ .

Parmi les composés de valence intermédiaire, nous avons montré que l'influence de l'effet Kondo est de plus en plus marqué dans la séquence :  $CeNi_2Ge_2$  (valence moyenne :  $v=3.07(1)$ )  $\rightarrow$   $Ce_3Ni_4Ge_4$  ( $v=3.08(1)$ )  $\rightarrow$   $CeNiGe$  ( $v=3.18(1)$ )  $\rightarrow$   $CeNi_{4.25}Ge_{0.75}$  ( $v=3.30(1)$ ).

Notre travail a permis de mettre en évidence un nouveau composé de type "Fermion Lourd"  $CeNi_9Ge_4$ . Son comportement physique intéressant (absence d'ordre magnétique, terme électronique  $\gamma$  très élevé,...) suscitera sans aucun doute un grand intérêt de la part des physiciens.

## VI.E Références du Chapitre VI

- [**Ansari 1988**] : P. H. Ansari, B. Qi, G. Liang, I. Perez, F. Lu and M. Croft, J. Appl. Phys., *63* (1988) 3503.
- [**Gladyshevsky 1990**] : E. I. Gladyshevsky, O. I. Bodak, V. K. Pecharsky, in K. A. Gschneidner Jr, L. Eyring (Eds.), Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, *Vol. 13, Elsevier, Amsterdam, 1990*.
- [**Knopp 1988**] : G. Knopp, A. Loidl, R. Caspary, U. Gottwick, C. D. Bredl, H. Spille, F. Steglich, A. P. Murani, J. Magn. Magn. Mater., *74* (1988) 341.
- [**Rogl 1999**] : communication privée avec Peter Rogl.
- [**Salamakha 1996**] : P. Salamakha, M. Konyk, O. Sologub et O. Bodak, J. Alloys Compd., *236* (1996) 206.
- [**Shoemaker 1965**] : C. B. Shoemaker and D. P. Shoemaker, Acta Crystallographica, *18* (1965) 900.
- [**Suzuki 1984**] : T. Suzuki, Y. Oya and S. Ochiai, Metallurgical Transactions, Section A : Physical Metallurgy and Materials Science, *15A* (1984) 173.
- [**Yarmolyuk Ya 1979**] : L. G. Aksel'rud, N. Yu Grin', V. S. Fundamenskii, E. I. Gladyshevskii, Kristallografiya, *24* (1979) 579.

## **CONCLUSION**



Ce travail a été consacré à l'étude expérimentale des propriétés structurales et physiques de germaniures ternaires appartenant au système Ce-Ni-Ge. Le but de cette étude a été de mettre en évidence les corrélations entre l'état fondamental du cérium, la composition chimique du germaniure étudié et sa structure cristallographique. L'influence de l'hybridation entre les électrons 4f(Ce) et les électrons issus des ligands (Ni, Ge) joue un rôle important sur le comportement du cérium. Une grande partie de notre travail a été consacrée à l'étude des propriétés magnétiques et plus particulièrement à la détermination des structures magnétiques par diffraction neutronique. La théorie des groupes a permis d'orienter les analyses des données de diffraction neutronique.

L'ensemble des résultats peut être regroupé sur un diagramme de phase ternaire du système Ce-Ni-Ge indiquant le comportement physique du germaniure ternaire en fonction de sa composition chimique (figure C-1). Deux domaines principaux de compositions ont été mis en évidence : (i) les composés du côté riche en nickel qui ne sont pas magnétiquement ordonnés et (ii) les composés du côté riche en germanium qui présentent un ordre magnétique à basse température.

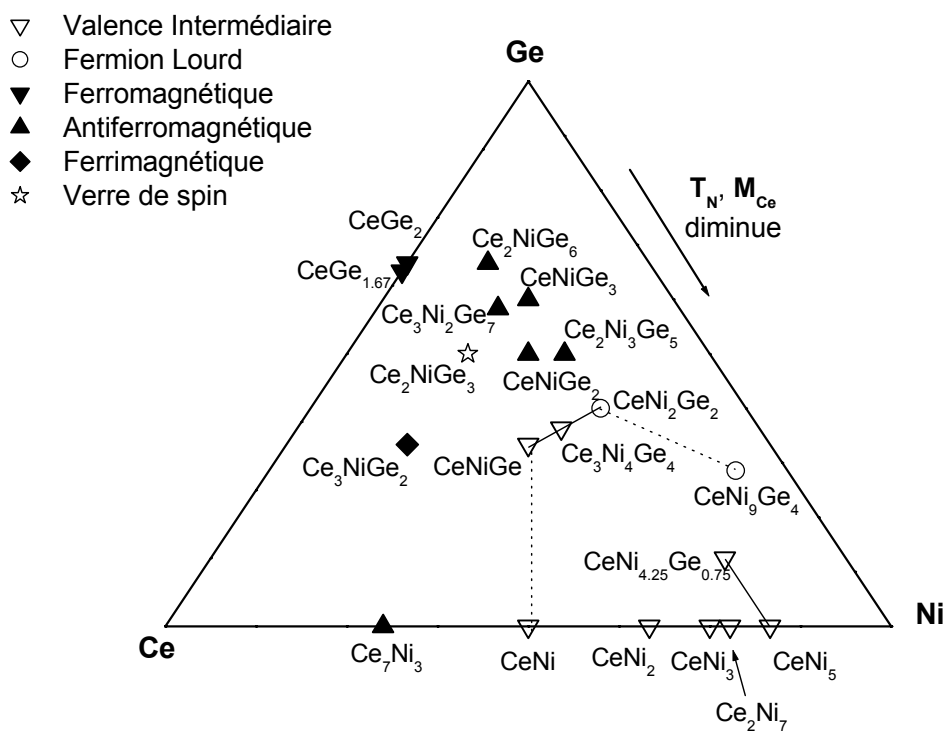


Figure C-1 Relation entre la composition chimique et les propriétés physiques dans le diagramme de phase ternaire du système Ce-Ni-Ge.

Rappelons maintenant les résultats que nous avons obtenus sur ce système.

- Nos travaux ont permis de mettre en évidence l'existence de deux nouvelles phases :  $\text{CeNi}_9\text{Ge}_4$  (proche de la composition  $\text{CeNi}_{4.5}\text{Ge}_{8.5}$  mis en évidence par de précédents auteurs) et  $\text{CeNi}_{4.25}\text{Ge}_{0.75}$  (de structure type  $\text{CaCu}_5$ ).

- Hormis  $\text{CeNi}_9\text{Ge}_4$ , les structures cristallines de ces germaniures présentent de nombreuses analogies structurales. Elles peuvent être considérées comme des intercroissances de plusieurs types de polyèdres : - des prismes trigonaux  $[\text{Ce}_6]$  présents dans  $\text{Ce}_3\text{Ni}_2\text{Ge}_7$ ,  $\text{CeNiGe}_3$ ,  $\text{Ce}_2\text{NiGe}_6$ ,  $\text{CeNiGe}_2$ ,  $\text{Ce}_2\text{Ni}_3\text{Ge}_5$ ,  $\text{Ce}_3\text{Ni}_4\text{Ge}_4$ ,  $\text{CeNiGe}$  et  $\text{CeNi}_{4.25}\text{Ge}_{0.75}$ ; ceux-ci peuvent parfois être déformés comme dans  $\text{Ce}_3\text{NiGe}_2$ ; - des antiprismes  $[\text{Ce}_4\text{Ge}_4]$  dans  $\text{Ce}_3\text{Ni}_2\text{Ge}_7$ ,  $\text{CeNiGe}_3$ ,  $\text{Ce}_2\text{NiGe}_6$ ,  $\text{CeNiGe}_2$ ,  $\text{Ce}_2\text{Ni}_3\text{Ge}_5$  ou  $[\text{Ce}_4\text{Ni}_2\text{Ge}_2]$  dans  $\text{Ce}_2\text{Ni}_3\text{Ge}_5$  ou encore  $[\text{Ce}_4\text{Ni}_4]$  ( $\text{CeNi}_2\text{Ge}_2$ ,  $\text{Ce}_3\text{Ni}_4\text{Ge}_4$ ); - des cubes  $[\text{Ge}_8]$  ( $\text{CeNiGe}_3$ ,  $\text{Ce}_2\text{NiGe}_6$ ); - des cubo-octaèdres  $[\text{Ge}_{12}]$  ( $\text{Ce}_3\text{Ni}_2\text{Ge}_7$ ).

- Les mesures électriques et magnétiques sur des échantillons polycristallins ont montré que les composés riches en germanium ( $> 50$  % at. de Ge) sont antiferromagnétiques et présentent de l'effet Kondo à très basse température. Nous avons remarqué que la température de Néel diminue avec le pourcentage de Ge suivant la séquence :  $\text{Ce}_2\text{NiGe}_6$  ( $T_N=10.4(2)$  K)  $\rightarrow$   $\text{Ce}_3\text{Ni}_2\text{Ge}_7$  ( $T_N=7.2(2)$  K)  $\rightarrow$   $\text{CeNiGe}_3$  ( $T_N=5.5(2)$  K)  $\rightarrow$   $\text{Ce}_2\text{Ni}_3\text{Ge}_5$  ( $T_{N1}=4.8(2)$  K et  $T_{N2}=4.2(2)$  K) et  $\text{CeNiGe}_2$  ( $T_N=3.9(2)$  K). Ces résultats mettent en évidence une forte compétition entre les interactions de type RKKY et Kondo dans ces composés, avec un effet Kondo de plus en plus fort suivant cette séquence (des composés les plus riches en Ge vers les composés les moins riches en Ge).

- Par diffraction neutronique sur poudre, nous avons déterminé une partie de leurs structures magnétiques, une partie seulement car la structure magnétique de  $\text{CeNiGe}_2$  n'a pas pu être résolue.

- La structure magnétique de  $\text{Ce}_3\text{Ni}_2\text{Ge}_7$  a été comparée avec celle de son isotype à l'étain. Ces deux composés présentent une structure cristallographique avec deux sites non équivalents pour le cérium. Ces deux composés présentent la même structure magnétique : des atomes Ce(1) constituant des prismes trigonaux de cérium  $[\text{Ce}_6]$  ordonnés magnétiquement et des atomes Ce(2) au centre de cubo-octaèdres de germanium  $[\text{Ge}_{12}]$  ne



portant pas de moment magnétique ordonné. Cependant, des mesures d'absorption X complémentaires ont mis en évidence un comportement de valence intermédiaire dans  $\text{Ce}_3\text{Ni}_2\text{Ge}_7$  (mélange de  $\text{Ce}(1)^{3+}$  ordonné magnétiquement et de  $\text{Ce}(2)$  de valence intermédiaire) non visible dans  $\text{Ce}_3\text{Ni}_2\text{Sn}_7$  ( $\text{Ce}(1)^{3+}$  ordonné magnétiquement et  $\text{Ce}(2)^{3+}$  non ordonné). La substitution de l'étain par le germanium agit ainsi comme une pression négative sur le réseau cristallographique qui supprime ce caractère de valence intermédiaire. Cependant, cet effet ne semble pas perturber l'arrangement des moments magnétiques.

-  $\text{CeNiGe}_3$  est caractérisée par la présence de deux phases magnétiques associées à deux vecteurs de propagation et ayant des dépendances thermiques différentes. L'arrangement magnétique qui apparaît en dessous de  $T_{N1}=5.9(2)$  K et qui est associé au vecteur de propagation commensurable  $\vec{k}_1 = (1 \ 0 \ 0)$  présente un arrangement colinéaire de couplages ferromagnétiques dans les plans de base des prismes trigonaux  $[\text{Ce}_6]$ . Les intensités magnétiques associées à ce mode atteignent un maximum à 4.1(2) K et ensuite diminuent. En dessous de  $T_{N2}=5.0(2)$  K, un autre arrangement magnétique apparaît (une structure hélicoïdale) associé à un vecteur de propagation incommensurable  $\vec{k}_2 = (0 \ 0.409(1) \ 1/2)$ . À noter qu'une seule transition magnétique a été observée par mesures magnétiques ( $T_N=5.5(2)$ K), montrant la plus faible sensibilité de cette technique devant la diffraction neutronique. Ainsi,  $\text{CeNiGe}_3$  présente un comportement magnétique complexe qui traduit d'importantes frustrations magnétiques. De plus, aucune inhomogénéité chimique n'a été observée dans ce matériau confirmant le caractère intrinsèque de ce comportement magnétique.

- La structure magnétique de  $\text{Ce}_2\text{NiGe}_6$  a été comparée avec celle de son isotype au cuivre. Ces deux composés présentent la même structure magnétique colinéaire avec des couplages ferromagnétiques dans les plans de base des prismes trigonaux. Ces échantillons étant de qualité moyenne, l'analyse des résultats est à mettre sous réserve.

- La structure magnétique de  $\text{Ce}_2\text{Ni}_3\text{Ge}_5$  est une structure colinéaire simple avec cette fois, un seul site cristallographique pour le cérium. Le cérium porte un moment magnétique très réduit ( $M_{\text{Ce}}=0.4(1) \mu_B$ ) qui traduit la force importante de l'effet Kondo dans  $\text{Ce}_2\text{Ni}_3\text{Ge}_5$ . Ce composé présente de nombreuses analogies structurales avec  $\text{CeNi}_2\text{Ge}_2$ , composé non magnétique supraconducteur (sous pression et à pression normale). De plus, ces deux composés appartiennent à la classe des "Fermions Lourds" ( $\gamma=192.4 \text{ mJmol}^{-1}\text{K}^{-2}$  pour

$\text{Ce}_2\text{Ni}_3\text{Ge}_5$  et  $\gamma=350 \text{ mJmol}^{-1}\text{K}^{-2}$  pour  $\text{CeNi}_2\text{Ge}_2$ ), classe de matériaux où la supraconductivité non conventionnelle a été mise en évidence. Ainsi, ces similitudes nous laissent supposer que  $\text{Ce}_2\text{Ni}_3\text{Ge}_5$  pourrait également être supraconducteur sous pression. C'est pourquoi nous envisageons des mesures électriques sous pression sur ce composé pour vérifier nos hypothèses. A noter que pour le composé  $\text{Ce}_2\text{Ni}_3\text{Ge}_5$ , deux températures de transition magnétique ( $T_{N1}=4.8(2) \text{ K}$ ) et  $T_{N2}=4.2(2) \text{ K}$ ) ont été observées aux mesures magnétiques alors qu'une seule a été détectée par diffraction neutronique ( $T_{N1}$ ). Nous ne connaissons pas la nature de cette seconde transition magnétique.

- Ainsi, parmi ces structures magnétiques, nous avons trouvé des couplages ferromagnétiques au sein des plans de base des prismes trigonaux (cas de  $\text{Ce}_3\text{Ni}_2\text{Ge}_7$  et de  $\text{Ce}_2\text{NiGe}_6$ ) et parfois une compétition entre des couplages ferromagnétiques et antiferromagnétiques dans ces mêmes plans de base (cas complexe du système  $\text{CeNiGe}_3$ ).

- Nous avons remarqué que la valeur du moment magnétique porté par le cérium était directement influencée par son environnement, plus particulièrement quand celui-ci est très riche en germanium et quand les distances cérium-germanium sont courtes. En effet, la valeur du moment magnétique porté par le cérium diminue avec le pourcentage de germanium :  $M_{\text{Ce}}(\text{Ce}_3\text{Ni}_2\text{Ge}_7)=1.98(2) \mu_B \rightarrow M_{\text{Ce}}(\text{CeNiGe}_3)=0.8(2) \mu_B \rightarrow M_{\text{Ce}}(\text{Ce}_2\text{Ni}_3\text{Ge}_5)=0.4(1) \mu_B$ . Ainsi, plus les distances cérium-ligands sont courtes, plus l'hybridation  $4f(\text{Ce})\text{-Ge}$  est forte, et plus la valeur du moment magnétique de Ce est réduite, traduisant ainsi la force de l'effet Kondo.

- Les composés non magnétiques riches en nickel sont soit des systèmes présentant un comportement de type "Fermion Lourd" ( $\text{CeNi}_9\text{Ge}_4$  et  $\text{CeNi}_2\text{Ge}_2$ ), soit des systèmes comportant un cérium de valence intermédiaire ( $\text{CeNi}_{4.25}\text{Ge}_{0.75}$ ,  $\text{CeNi}_2\text{Ge}_2$ ,  $\text{Ce}_3\text{Ni}_4\text{Ge}_4$  et  $\text{CeNiGe}$ ). De plus, les composés à la frontière entre les domaines de composition magnétique et non magnétique présentent un comportement de valence intermédiaire de plus en plus marqué suivant la séquence  $\text{CeNi}_2\text{Ge}_2 \rightarrow \text{Ce}_3\text{Ni}_4\text{Ge}_4 \rightarrow \text{CeNiGe}$ .

- Nous avons commencé à explorer une autre partie du diagramme de phase de ce système, celui des composés riches en cérium. Nous avons étudié deux composés où l'état fondamental du cérium est trivalent.  $\text{Ce}_3\text{NiGe}_2$  présente une structure ferrimagnétique

(comme son isotype au cobalt) présentant des frustrations géométriques (assemblage de couplages ferromagnétiques et antiferromagnétiques dans les plans de base triangulaires des prismes trigonaux) comme cela a déjà été observé dans le composé  $\text{CeNiGe}_3$ .  $\text{Ce}_2\text{NiGe}_3$  est un composé de type "verre de spin" présentant du ferromagnétisme à courte distance.

Ainsi, ces résultats montrent une large variété du comportement physique du cérium au sein du diagramme de phase ternaire du système Ce-Ni-Ge. Deux domaines de composition chimique ont été mis en évidence : l'un où le cérium est de valence intermédiaire (prépondérance des interactions de type Kondo) et l'autre où il est magnétiquement ordonné (prépondérance des interactions de type RKKY). De plus, dans le domaine magnétiquement ordonné, nous avons mis en évidence la présence d'interactions de type Kondo qui deviennent de plus en plus fortes au fur et à mesure que nous nous approchons du domaine non magnétique.

De nombreuses expériences restent encore à entreprendre pour parfaire notre connaissance de ces systèmes, en particulier pour lever certaines ambiguïtés sur la nature des transitions magnétiques observées (cas de  $\text{CeNiGe}_3$  et  $\text{Ce}_2\text{Ni}_3\text{Ge}_5$ ) et sur les arrangements magnétiques (cas complexe de  $\text{CeNiGe}_3$  et cas non résolu de  $\text{CeNiGe}_2$ ). Une étude sous pression de  $\text{Ce}_2\text{Ni}_3\text{Ge}_5$  répondrait à nos questions concernant son éventuelle supraconductivité. Il reste également à étudier un grand nombre de germaniures ternaires, notamment du côté riche en cérium dans le diagramme de phase ternaire Ce-Ni-Ge. Nous avons également entamé l'étude de germaniures ternaires en changeant l'élément de transition Ni par Co ou Cu pour étudier l'influence de l'élément de transition sur les propriétés physiques. En effet, ces systèmes Ce-Cu-Ge et Ce-Co-Ge ont été jusqu'à présent peu étudiés.

*Ce travail a mis en évidence les problèmes de synthèse ainsi que l'importance des propriétés cristallographiques dans ce type de composés. Nous espérons que cette approche faite par des chimistes encouragera les physiciens à étudier plus finement les phénomènes physiques de ces nouvelles phases.*



## **ANNEXE A-I**

### **Synthèse et techniques expérimentales**



## Annexe A-I

# Synthèse et techniques expérimentales

*Cette annexe présente brièvement la méthode de synthèse ainsi que les techniques expérimentales utilisées telles que le MET, la microsonde, les mesures magnétiques, électriques et de chaleur spécifique, et enfin les mesures d'absorption X. Les techniques de diffraction (des RX et des neutrons) largement utilisés lors de ce travail feront l'objet d'une seconde Annexe.*

### A-I.A Synthèse

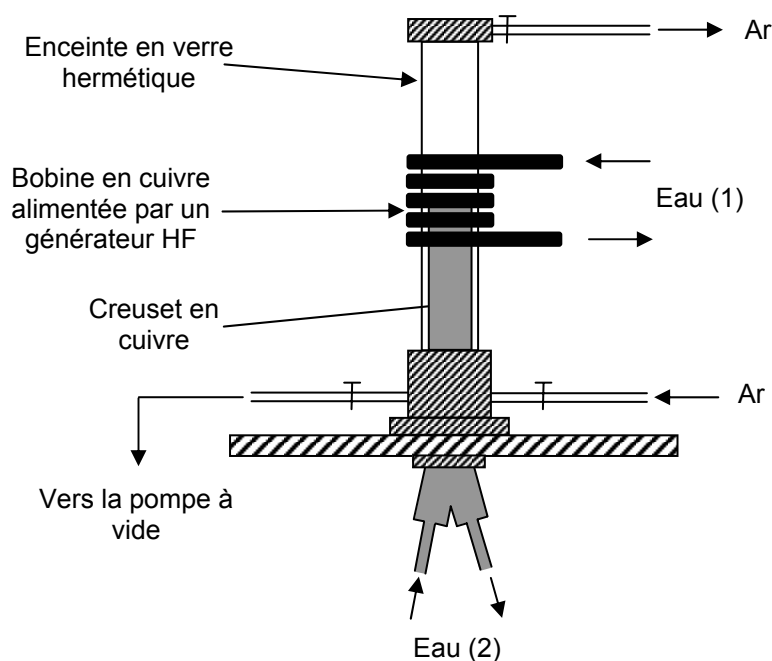
Les composés intermétalliques sont synthétisés par cofusion des éléments purs massifs constitutifs (pureté ~ 99.9 %) sous atmosphère contrôlée au Four à Induction Haute Fréquence ou au Four à Arc. Les sessions suivantes présentent brièvement le principe de ces deux fours, utilisés à l'ICMCB, dans le groupe 4 "Mesures magnétiques et détermination structurale". Les échantillons sont fondus plusieurs fois afin d'assurer leur homogénéité. Ils sont ensuite recuits pendant un mois à 800°C dans des tubes de silice scellés sous vide déposés dans un four tubulaire dans le but d'obtenir des échantillons polycristallins homogènes. Cette dernière étape joue un rôle particulièrement important dans la préparation des composés car elle permet de stabiliser les phases à fusion non congruente.

La principale différence entre ces deux fours est la température atteinte lors de la fusion qui est beaucoup plus importante dans le Four à Arc et la montée en température qui est beaucoup plus douce dans le Four à Induction. Compte tenu de la faible valeur du point de fusion du germanium devant celles des autres constituants, la fusion au Four à Induction est mieux adaptée à la synthèse de ces nouveaux germaniures ternaires.

#### A-I.A.1 Four à Haute Fréquence

Dans un four à Haute Fréquence, le système de fusion est basé sur le principe de la semi lévitation. Ce four (voir schéma) est formé d'un creuset en cuivre, refroidi par un système de circulation d'eau. Les éléments à fondre sont placés dans le creuset. Une spire cylindrique à 6

tours entoure le creuset, formant un inducteur symétrique. L'inducteur est alimenté par un courant haute fréquence de 160 kHz délivré par un générateur de 15 kWatts. Lors de la montée en puissance du générateur, le courant induit par la spire dans le creuset en cuivre puis dans l'échantillon, va permettre de fondre celui-ci. La géométrie du creuset (découpe en segments) va favoriser la lévitation de l'échantillon fondu, i. e. qu'il n'y a qu'un point de contact entre le creuset et la masse fondue. Ce système permet une montée progressive en température qui peut atteindre 2500°C ainsi qu'une fusion très homogène. La fusion est répétée trois fois afin d'améliorer l'homogénéité chimique de l'échantillon.

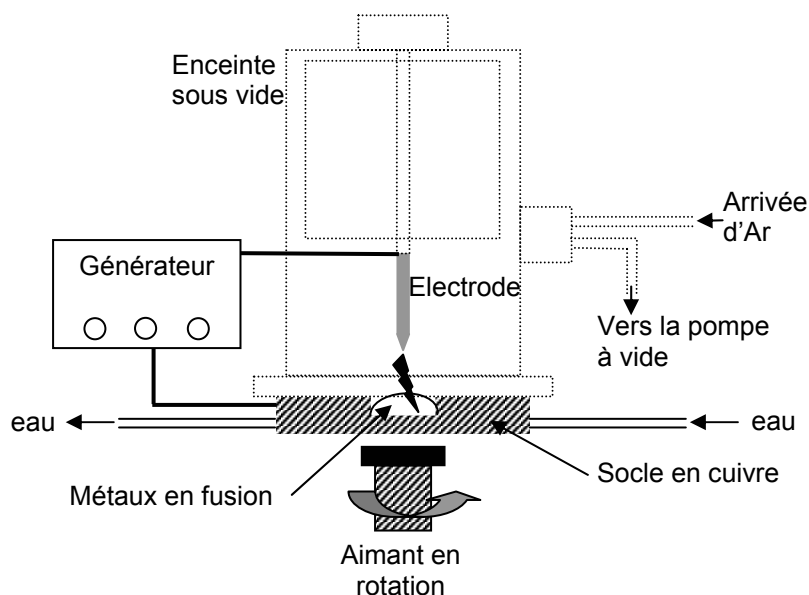


Représentation schématique d'un Four Haute Fréquence. Il y a deux systèmes de refroidissement : l'un concernant la spire et l'autre concernant le creuset. Le creuset se trouve au sein d'une enceinte hermétique. La fusion a lieu sous flux d'argon (Ar).

#### A-I.A.2 Four à Arc

Dans un four à arc, les éléments à fondre sont traversés par un arc électrique. L'enceinte réactive se trouve sous vide et l'arc électrique est amorcé grâce à un peu d'argon. L'arc électrique est établi par deux électrodes placées au voisinage du métal à chauffer (four à arc libre) ou entre une électrode et ce métal (four à arc surchargé).





Représentation schématique du Four à Arc.

## **A-I.B Microanalyse élémentaire par sonde électronique**

Ces expériences ont été réalisées au CeCaMa (Centre Commun de Microanalyse et Analyse de Surfaces), dans les locaux de l'ICMCB, à l'aide de Mr M. Lahaye.

### A-I.B.1 Principe

La microanalyse par sonde électronique est une technique basée sur la spectrométrie des rayons X émis par un échantillon sous l'impact d'un faisceau incident d'électrons. Les électrons incidents vont ioniser les atomes du matériau analysé, le retour de l'atome à l'état initial s'accompagnant de l'émission d'un photon X d'énergie et de longueur d'onde caractéristique de l'atome émetteur.

### A-I.B.2 Intérêt

La microanalyse X par sonde électronique permet l'analyse qualitative et quantitative de matériaux, dans un très petit volume de matière, de l'ordre de  $\mu\text{m}^3$ . Les échantillons à analyser doivent présenter un état de surface parfaitement plan. La limite de détection est d'environ  $10^{-14}$  à  $10^{-15}$  g, ce qui correspond à une teneur inférieure à 100 ppm. Elle permet l'analyse de tous les éléments de nombre atomique supérieur à 4 (Béryllium). C'est une

technique non destructive. Le but est d'obtenir précisément la composition chimique du matériau (nombre de phases et stoechiométrie de ces phases). Pour obtenir des résultats quantitatifs, le matériau à analyser est comparé à des témoins (nous avons utilisé le composé CeNiGe pour tous les composés  $Ce_xNi_yGe_z$ ).

### A-I.B.3 Appareillage

L'ICMCB dispose d'une microsonde SX-100 conçue par la Société Cameca. Le SX-100 s'apparente par sa colonne électronique aux microscopes électroniques à balayage mais dispose de 3 spectromètres à dispersion de longueur d'onde (WDS - Wavelength Dispersive Spectrometer) munis de cristaux analyseurs et d'un spectromètre à sélection d'énergie (EDS) muni d'une diode. Cet appareillage est dédié à la microanalyse X de matériaux solides : une microanalyse X quantitative en WDS se fait toujours par référence à des témoins tandis qu'une microanalyse en EDS est seulement qualitative. Parmi les possibilités qu'offre le logiciel de traitement des données, nous pouvons citer l'analyse quantitative (programmation de points ou de profils d'analyse de concentration) et l'acquisition numérique d'images (en électrons secondaires, en électrons rétrodiffusés et absorbés), de répartition des éléments (cartographie X) (pour plus d'information sur l'interaction électron-matière et sur cette technique plus précisément, voir [Eberhart 1989] et [Martin 1998]).

## **A-I.C Microscopie Electronique à Transmission**

Ces expériences ont été réalisées au CREMEM (Service Microscopie Electronique à Transmission - Université Bordeaux I) par Mr. F. Weill.

### A-I.C.1 Principe

La microscopie électronique en transmission (M.E.T.) est une technique essentielle pour une bonne étude cristallographique. L'avantage de cette technique est due au rayonnement utilisé qui est un faisceau d'électrons et qui peut être utilisé en mode diffraction ou en mode image. Diffraction et microscopie électronique sont toujours combinées pour l'étude des matériaux cristallisés. Les renseignements fournis sont complémentaires et indissociables, formation de l'image et diffraction étant directement liées.

Les longueurs d'onde, associées aux électrons accélérés par des tensions de quelques centaines de kV, sont dans un ordre de grandeur correspondant à un centième de distances interatomiques. Les électrons sont sensibles au potentiel électrostatique présent au sein de l'échantillon et dans la mesure où ils sont cohérents, l'interaction électron-matière conduit à la diffraction. La théorie générale de la diffraction s'applique aux électrons de la même façon qu'aux rayons X. Cependant, l'interaction électron-matière est plus complexe. Dans le cas des rayons X, l'hypothèse est faite que l'intensité d'un faisceau diffracté ne correspond qu'à une faible proportion de celle du faisceau transmis, et que la diffraction est unique. On est dans l'approximation cinématique. L'interaction électron-matière étant très forte, l'intensité diffractée n'est plus forcément faible par rapport au faisceau incident, et les faisceaux subissent de multiples diffractions. Ceci revient à dire qu'il existe un couplage entre les faisceaux. L'approximation cinématique n'est plus valable et il faut entrer dans le cadre de la théorie dynamique de la diffraction. Cette forte interaction électron-matière entraîne que l'observation sera limitée aux seuls cas d'échantillons minces (lames minces, bords de cristallites, etc). Mais cette étude, cristallite par cristallite, permet la mise en évidence de phénomènes souvent inaccessibles par diffraction des rayons X classique (ou de laboratoire) tels que surstructures et structures modulées commensurables ou incommensurables. En mode diffraction, des clichés de diffraction électronique représentant des plans du réseau réciproque sont obtenus; en mode image haute résolution, une image constituant une représentation de la projection de la structure cristallographique elle-même est obtenue.

#### A-I.C.2 Appareillage

Le microscope électronique utilisé est un JEOL 2000FX, appartenant au Département de Microscopie Electronique de l'Université de Bordeaux I, équipé d'un porte échantillon à double inclinaison qui peut être refroidi (N<sub>2</sub> liquide) et opérant à 200 kV ( $\lambda=0.025 \text{ \AA}$ ,  $R=40 \text{ \AA}$ ). L'échantillon finement broyé est mis en suspension dans une solution d'acétone puis déposé sur une membrane supportée par une grille de cuivre. Une autre possibilité est de partir d'un bloc polycristallin massif et de l'amincir par bombardement ionique. Cette seconde méthode permet d'obtenir des échantillons dont l'épaisseur est beaucoup plus faible. Les images obtenues peuvent être comparées à des images simulées réalisées à l'aide du programme Cirius.

## **A-I.D Spectrométrie d'absorption X – XANES**

Ces expériences de spectroscopies d'absorption X ont été conduites au L.U.R.E (Laboratoire pour l'Utilisation du rayonnement électromagnétique) à Orsay grâce à Mr. O. Isnard.

### A-I.D.1 Principe

La spectroscopie d'absorption X est connue depuis le début du siècle mais son développement a été relativement lent car cette technique nécessite un grand instrument à cause du rayonnement synchrotron utilisé. Cette technique permet l'analyse des structures fines des seuils d'absorption (EXAFS-XANES), ce qui permet d'obtenir pour un élément donné, d'une part son environnement atomique local (nature des atomes voisins et distances interatomiques) et ses différents états de valence ou degrés d'oxydation, et d'autre part de préciser la concentration relative (erreur relative de 10 %) des divers constituants d'un composé dans les premières couches superficielles (15-50 Å).

Un synchrotron est un instrument dans lequel circulent des charges électriques (électrons ou positrons) à une vitesse proche de celle de la lumière. Quand les particules changent de direction, les charges sont accélérées dans la direction du centre de l'anneau et sous l'action de cette accélération émettent un rayonnement électromagnétique. Ce rayonnement appelé rayonnement synchrotron est un rayonnement pulsé, intense, collimaté, polarisé et couvrant une large bande spectrale dans le domaine des rayons X. Ce rayonnement sert ensuite à éjecter un électron de cœur d'un atome choisi dans un matériau. La nature blanche du rayonnement synchrotron permet de choisir de façon continue l'énergie des photons incidents (en faisant varier l'angle du monochromateur). On distingue ensuite deux régions dans les spectres d'absorption obtenus :

- (i) La partie EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) s'étend de 50 à 1000 eV au-delà du seuil d'absorption et correspond à l'éjection d'un électron de cœur vers les états du continuum avec une énergie cinétique importante. Son libre parcours moyen est alors petit et le photoélectron est impliqué dans des phénomènes de diffusion simple avec les atomes entourant l'atome absorbeur. L'EXAFS permet de caractériser la nature des voisins de chaque espèce atomique, les distances absorbeur-voisins et le désordre au sein d'un matériau.
- (ii) La partie XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) comprend à la fois le seuil d'absorption qui correspond à la transition d'un électron vers des états discrets, et un domaine

en énergie s'étendant à environ 50 eV au-delà du seuil qui correspond à l'éjection d'un électron vers les états du continuum avec une faible énergie cinétique. Dans ce cas, le libre parcours moyen du photoélectron est grand et il sera impliqué dans des processus de diffusion multiple avec les voisins de l'absorbeur. Cette partie du spectre contient donc des informations sur l'ordre local autour de l'atome absorbeur, mais aussi sur sa structure électronique. Plus complexe à analyser que l'EXAFS, les seuils sont moins couramment utilisés comme outil de caractérisation.

### A-I.D.2 Appareillage

Les expériences d'absorption X ont été réalisées, à température ambiante, en mode transmission, utilisant la ligne DCI de la source synchrotron du LURE (Orsay, France) en travaillant à 1.85 GeV sur la station expérimentale EXAFS 13. Les monochromateurs utilisés sont deux cristaux de Si parallèles coupés selon le plan (311). Nous nous sommes intéressés à l'absorption au seuil  $L_{III}$  du cérium et pour s'affranchir des harmoniques dans cette région d'absorption (5690 – 5760 eV), le parallélisme entre les deux cristaux de Si a été ajusté. L'échelle d'énergie a été calibrée en référence au seuil d'absorption K du chrome dans une feuille métallique de chrome. L'expérience est réalisée avec des échantillons sous forme de poudre finement broyée. Une partie de la poudre de chaque échantillon est mélangée à de la cellulose de manière à optimiser le saut au seuil.

## **A-I.E Mesures magnétiques et électriques**

### A-I.E.1 Mesures magnétiques

#### *A-I.E.1.a Principe*

L'aimantation d'un composé peut être déterminée de plusieurs façons :

- en mesurant les actions mécaniques exercées sur ce composé aimanté → méthodes statistiques (balance);
- en mesurant la variation de flux d'induction à travers un circuit entourant l'échantillon → méthodes dynamiques (magnétomètres).

Les méthodes de mesures des champs magnétiques sont assez nombreuses et il existe plusieurs principes de capteurs magnétiques : élément Hall, élément à effet magnétorésistif,

élément à effet Weegand, transistor magnétique, SQUID, fluxgates, capteurs magnétiques à fibres optiques, capteurs à résonance magnétique nucléaire. En fait, deux classes de dispositifs de mesure de champ magnétique peuvent être considérés : ceux pour les champs forts (gaussmètres) et ceux pour les champs faibles (magnétomètres). Nous ne nous intéresserons, ici, qu'aux capteurs d'utilisation courante et ayant un principe de base relativement simple. Les deux premiers types sont les plus utilisés dans le secteur industriel (champs forts) tandis que les fluxgates et SQUID sont la base des magnétomètres les plus performants.

#### *A-I.E.1.b Appareillage*

Nous avons utilisé un magnétomètre à détecteur SQUID Quantum design MPMS-5S ( $0 \text{ T} \leq B \leq 5 \text{ T}$ ) pour les mesures d'aimantation entre 2 K et 300 K.

Le magnétomètre à SQUID est un détecteur de champ magnétique très sensible et il s'impose depuis sa découverte comme le magnétomètre le plus sensible actuellement disponible. Il est basé sur un détecteur supraconducteur qui est nommé "SQUID" (superconducting quantum interference device : détecteur supraconducteur à interférence quantique). Il s'agit d'un anneau supraconducteur avec une ou deux zones normales de faible épaisseur. Le principe de fonctionnement est basé sur l'effet tunnel des porteurs du courant supraconducteur (l'effet Josephson) soumis à un champ magnétique à travers ces zones normales (dites jonctions normales ou liaisons faibles). L'effet Josephson correspond à l'apparition d'un courant électrique résultant du passage, par effet tunnel, de paires d'électrons entre deux métaux supraconducteurs séparés par une mince barrière isolante. L'effet tunnel pour les électrons se produit, comme cela est prévu par la théorie de la mécanique quantique, lorsque des électrons traversent ("comme à travers un tunnel") ce qui devrait être des barrières d'énergie infranchissables.

Cet anneau supraconducteur constitue donc une boucle de courant. Lorsque l'échantillon porteur d'une aimantation traverse la boucle de courant, il crée une variation du flux magnétique induisant une force électromotrice dans la boucle de courant. Le courant au sein de la boucle étant quantifié, le SQUID détectera des variations de courant très faibles et par voie de conséquence, de très faibles variations d'aimantation. Concrètement, le résultat de la mesure est la variation de la tension aux bornes du SQUID en fonction de la position de l'échantillon par rapport à la boucle. Selon l'algorithme utilisé, cette courbe peut être ajustée à une expression théorique, ce qui conduit à la détermination de la susceptibilité magnétique de l'échantillon. Si cette mesure est effectuée dans un champ alternatif  $B_{ac}$  faible (de l'ordre de la

centaine de Gauss), de fréquence  $\omega$  ( $100 \text{ Hz} < \omega < 1000 \text{ Hz}$ ), la mesure en phase correspond relativement aux susceptibilités alternatives réelle et imaginaire. Cette dernière mesure peut être réalisée sans champ continu appliqué.

Le SQUID est un instrument très sensible pour la détection de très faibles changements de flux magnétiques. Il est possible de mesurer avec cet appareil des champs magnétiques d'une grandeur de  $10^{-10}$  Oersted en utilisant des bobines de détection de taille macroscopique.

### A-I.E.2 Mesures électriques

Ces mesures ont été réalisées à l'ICMCB par Messieurs R. Decourt, P. Dordor et E. Marquesteau (Service Mesures de Transport Electronique).

#### *A-I.E.2.a Principe*

La résistance mesure l'opposition au passage d'un courant électrique, et peut permettre de caractériser un matériau. La loi d'Ohm stipule que la résistance électrique est donnée par le quotient du potentiel  $V$  appliqué aux bornes d'un matériau par le courant  $I$  qui circule, soit  $R = \frac{V}{I}$ . Cependant, en prospection électrique la notion de résistance n'a pas vraiment de signification puisque deux échantillons de longueur différente du même matériau n'auront pas la même résistance, tandis que deux échantillons de matériaux différents peuvent présenter la même valeur. Puisque la résistance dépend de la géométrie du corps, on doit se baser sur une propriété qui, tout en caractérisant la facilité à laisser passer le courant, est indépendante de la géométrie de l'échantillon choisi. Cette propriété s'appelle la *résistivité électrique*  $\rho$  et est reliée à la résistance par  $R = \rho \frac{L}{A}$  pour un prisme rectangulaire de longueur  $L$  et de section  $A$ . L'inverse de la résistivité est appelée la conductivité électrique ( $\sigma=1/\rho$ ) et ses unités des mho/m ou siemens/m.

#### *A-I.E.2.b Appareillage*

Les variations thermiques de la résistivité électrique ont été déterminées par des mesures électriques entre 4.2 K et 300 K, utilisant un appareillage mis au point au laboratoire. La mesure est faite suivant une méthode dite des 4 pointes pour éliminer les erreurs dues à la

résistance des fils de liaison et en courant alternatif pour s'affranchir des problèmes liés aux f.e.m. thermo-électriques.

### A-I.E.3 Mesures de chaleur spécifique

Ces mesures de chaleur spécifique ont été réalisées par Mr S. Vieira de la Faculté des Sciences de l'université de Madrid.

Elles ont été réalisées à l'aide d'une méthode semi-adiabatique. L'échantillon est soumis à des flux d'énergies connus et son augmentation de température résultante est mesurée.



### **A-I.F Références de l'Annexe A-I**

**[Eberhart 1989]** : J. P. Eberhart, Analyse structurale et chimique des matériaux, (1989), édité par Dunod, 2<sup>ème</sup> édition - 1997.

**[Martin 1998]** : J.-L. Martin et A. George, Traité des Matériaux, (1998), édité par Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1<sup>ère</sup> édition - 1998.



## **ANNEXE A-II**

### **Diffraction des neutrons (et des RX)**



## Annexe A-II

### Diffraction des neutrons (et des RX)

*Pour l'examen par diffraction d'un matériau, nous disposons de faisceaux d'électrons, de rayons X et de neutrons. Nous avons choisi ici de présenter la diffraction neutronique en la comparant à la diffraction des RX, méthode couramment utilisée dans les laboratoires de chimie du solide pour l'étude de la matière condensée. La diffraction neutronique nous a permis :*

- au dessus de la température d'ordre magnétique, de confirmer les structures cristallographiques obtenues par diffraction des RX;*
- au dessous de la température d'ordre magnétique, de déterminer les structures magnétiques, informations inaccessibles par la diffraction des RX "classiques" (les interactions magnétiques peuvent aussi être sondées avec un rayonnement synchrotron).*

*Ainsi, la diffraction de neutrons est un outil incontournable dans la détermination de structures magnétiques. Nous avons utilisé, pour ce travail, les techniques de diffraction de neutrons sur poudre uniquement.*

*Les expériences de diffraction ont été réalisées à l'ICMCB à l'aide de Mr E. Lebraud et Mr S. Pechev (Service Rayons X) et les expériences de diffraction neutronique à l'aide de Mme F. Bourée et Mr B. Rieu (spectromètre 3T2) ainsi que Mr G. André (spectromètre G4.1). Pour l'analyse Rietveld de ces données, nous avons utilisé le programme Fullprof de Mr J. Rodríguez-Carvajal [Rodríguez-Carvajal 1998].*

#### **AII.A Caractéristiques du neutron**

Le neutron est un des composants du noyau des atomes (avec le proton). C'est une particule électriquement neutre de masse  $1.67.10^{-27}$  kg. Le neutron pénètre ainsi profondément dans la matière (analyse en volume) pour interagir directement avec le noyau des atomes; contrairement aux photons qui interagissent avec le nuage électronique. Le neutron est porteur d'un spin  $s=1/2$  (de par la distribution interne des charges : un quark up et deux quarks down) susceptible d'interagir avec le moment magnétique (interaction magnétique dipolaire) des électrons non appariés. Ainsi, les neutrons vont interagir avec les noyaux des atomes et le spin

du neutron va interagir avec les moments magnétiques des atomes : les expériences de diffraction neutronique conduiront à des cartes de densité nucléaire et à des cartes de densité magnétique (contrairement aux rayons X qui interagissent avec les électrons des atomes et qui permettent d'avoir accès aux cartes de densité électronique).

Les neutrons sont produits dans des réacteurs nucléaires (par une réaction de fission de  $^{235}\text{U}$  [réacteurs à flux constant] ou de spallation [bombardement d'une cible par des protons de haute énergie – réacteurs à flux pulsés]), méthode plus lourde et coûteuse que celle qui produit des rayons X (tube scellé contenant une cathode qui émet des électrons qui sont accélérés vers l'anode; une autre technique utilise le rayonnement produit par un synchrotron; c'est aussi une méthode lourde que nous verrons plus loin). Nous avons utilisé le réacteur nucléaire Orphée du LLB (Laboratoire Léon Brillouin) du CEA de Saclay dont la puissance thermique est de 14 MW. Le flux thermique maximum est :  $3 \cdot 10^{14}$  neutrons  $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ .

Nous nous intéressons aux détails d'une structure, les distances interatomiques sont de l'ordre de l'Angstroem Å et les rayonnements utilisés pour les expériences de diffraction auront des longueurs d'onde qui iront de 0.5 Å à 2 Å pour les rayons X et de 0.5 à 10 Å pour les neutrons. Ainsi, nous utiliserons des neutrons thermiques (vitesse  $2200 \text{ ms}^{-1}$ , énergie 25 meV,  $\lambda=1.8 \text{ Å}$ ) et froids (vitesse  $440 \text{ ms}^{-1}$ , énergie 1 meV,  $\lambda=9 \text{ Å}$ ) pour nos expériences.

## AII.B La diffraction neutronique

Les neutrons utilisés pour sonder la matière ont des longueurs d'onde  $\lambda$  de l'ordre des distances inter-atomiques. Lors de l'interaction-neutron matière, les neutrons (thermiques) sont diffusés ou absorbés par la matière. La section efficace de diffusion est généralement prépondérante. Les neutrons sont très peu absorbés par la plupart des matériaux, ce qui permet l'étude d'un volume important de matière (quelques  $\text{mm}^3$  à quelques  $\text{cm}^3$ ). La diffusion est dite élastique si le neutron conserve la même énergie au cours de la diffusion, elle est dite inélastique dans le cas contraire. L'intensité diffusée s'exprime en fonction de l'angle de diffusion  $\theta$  ( $(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = 2\theta$ ) ou du module du vecteur de diffusion  $Q = |\vec{k}_f - \vec{k}_i| = 4\pi \frac{\sin \theta}{\lambda}$ ;  $\vec{k}_i$  et  $\vec{k}_f$  sont les vecteurs d'onde des neutrons respectivement avant et après diffusion. Le phénomène de diffusion des neutrons par la matière résulte de deux interactions : d'une part, une interaction "nucléaire" à très courte portée entre les neutrons et les noyaux atomiques, caractérisée par une amplitude de diffusion "b" indépendante de l'angle de diffusion; b a la

dimension d'une longueur. Les isotopes d'un même élément ayant des longueurs de diffusion différentes, une longueur moyenne de diffusion (dite "cohérente") est définie pour chaque élément. Les fluctuations des valeurs de l'amplitude de diffusion  $b$  des atomes individuels autour de la valeur moyenne sont à l'origine d'une diffusion "incohérente", qui se traduit par un fond continu (en fonction de l'angle de diffusion  $\theta$ ) dans les spectres de diffraction. Les amplitudes de diffusion des rayons X, proportionnelles au nombre atomique  $Z$ , sont comparables pour des éléments très proches dans le tableau périodique. A l'opposé, la diffusion neutronique permet de séparer les contributions d'éléments proches dans le tableau périodique car ils ont des longueurs de diffusion neutronique différentes.

La seconde interaction est "magnétique" entre le spin des neutrons et les moments magnétiques  $\vec{\mu}$  des atomes. Elle dépend de la composante du moment magnétique perpendiculaire au vecteur de diffusion  $\vec{h} = \frac{\vec{Q}}{2\pi}$  et est caractérisée par une longueur de diffusion  $p_\alpha$  qui dépend de l'angle  $\alpha$  entre  $\vec{\mu}$  et  $\vec{h}$  :

$$p_\alpha = \frac{\gamma e^2}{2m_0 c^2} f(\vec{h}) \mu \sin \alpha ;$$

où :  $\gamma$  est le facteur gyromagnétique;

$\vec{\mu}$ , le moment magnétique atomique, exprimé en magnétons de Bohr;

$\frac{e^2}{m_0 c^2}$ , le rayon classique de l'électron ( $2.818 \cdot 10^{-13}$  cm);

et  $f(\vec{h})$  est le facteur de forme magnétique; il décroît en fonction de  $\frac{\sin \theta}{\lambda}$  et varie différemment pour chaque élément du tableau périodique.

Pour un échantillon monocristallin de paramètres de maille  $\{\vec{a}_i\}_{i=1,2,3}$  placé dans un faisceau monochromatique de neutrons, la diffusion est non nulle seulement pour des vecteurs de diffusion qui satisfont les conditions de Laue  $\vec{h} = \vec{H}$ , c'est-à-dire le vecteur de diffusion doit être un vecteur du réseau réciproque :

$$\vec{H} = h\vec{a}_1^* + k\vec{a}_2^* + l\vec{a}_3^* \text{ avec } h, k, l \text{ entiers et } \vec{a}_i^* \cdot \vec{a}_j = \delta_{ij}.$$

On parle alors de diffraction, cela implique que :

$$|\vec{h}| = |\vec{H}| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} = \frac{1}{d_{hkl}} \Rightarrow 2d_{hkl} \sin \theta = \lambda ,$$

c'est la loi de Bragg  $2d \sin \theta = \lambda$ , où  $\lambda$  est la longueur d'onde.

La diffraction neutronique sur poudre permet de mesurer l'intensité diffusée aux grands angles par un matériau polycristallin. Les neutrons sont diffusés comme si ils étaient réfléchis par des plans atomiques du réseau cristallin donc dans certaines directions seulement, qui dépendent de la distance réticulaire  $d_{hkl}$ ,  $h$ ,  $k$  et  $l$  étant les indices de Miller. Les raies de diffraction de Bragg ne se situent donc qu'à certains angles de diffusion  $\theta_{hkl}$ , caractérisés par la relation de Bragg.

L'intensité diffractée est proportionnelle au carré du facteur de structure cristallographique, celui-ci est donné par la formule suivante :

$$F_{\vec{h}} = \sum_{j=1}^n O_j f_j(\vec{h}) \exp\left(\frac{-B_j |\vec{h}|}{4}\right) \sum_{s=1}^m T_{js}(\vec{h}) \exp\left\{2\pi i (\vec{h}^T S_s \vec{r}_j + \vec{h}^T \vec{t}_s)\right\};$$

où  $n$  est le nombre d'atomes dans l'unité asymétrique;

$m$ , le nombre d'opérateurs de symétrie du groupe d'espace;

$O_j$ , le facteur d'occupation;

$f_j(\vec{h})$ , la longueur de diffusion (en  $10^{-12}$  cm pour les neutrons);

$B_j$ , le paramètre isotrope de température exprimé en  $\text{Å}^2$ ;

$\vec{r}_j$ , le vecteur position de l'atome  $j$ ;

$\{S_s | \vec{t}_s\} = \{S | \vec{t}\}_s$ , l'opérateur de symétrie;

$\vec{h}^T$ , la matrice ligne des éléments (hkl);

et le facteur de température est donné par :

$$T_{js}(\vec{h}) = \exp\left\{-\vec{h}^T S_s \beta_j S_s^T \vec{h}\right\};$$

où  $\beta_j$  est une matrice symétrique représentant les paramètres anisotropes de température de l'atome  $j$ . Pour la première position,  $S_{s=1} = I$  l'expression de du facteur anisotrope de température est donné par l'expression :

$$T(\text{hkl}) = \exp\left\{-\left(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl\right)\right\};$$

et le facteur isotrope de température est donné par :

$$T_j(\text{iso}) = \exp\left(-B_j \sin^2 \theta / \lambda\right).$$

Dans le cas d'un matériau magnétique, la contribution magnétique de la diffusion neutronique vient s'ajouter à la contribution nucléaire. Lorsque le faisceau de neutrons n'est pas polarisé (cas présent), il n'y a pas d'interférences entre la diffusion nucléaire et la diffusion magnétique. L'intensité de chaque raie est la somme d'une contribution nucléaire et d'une contribution magnétique.



Dans une phase paramagnétique, les différents moments magnétiques sont orientés suivant toutes les directions. Il n'y a alors pas d'interférences et l'intensité diffusée par tout le cristal est la somme des intensités diffusées par les différents atomes. C'est une diffusion incohérente. Lorsque, dans le domaine paramagnétique, les interactions entre moments magnétiques ne sont plus négligeables, il apparaît un ordre à courte distance qui se traduit par une modulation de la diffusion paramagnétique.

Dans un cristal, les moments magnétiques dus aux électrons non appariés interagissent entre eux. L'énergie d'échange  $E$  dépend de l'orientation des moments les uns par rapport aux autres. Cette énergie s'écrit pour un cristal :  $E = -\sum_{ij} J_{ij} \vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j$  ;

où,  $J_{ij}$  est l'interaction d'échange entre les atomes  $i$  et  $j$ . Elle dépend de la distance entre les atomes et tend en général rapidement vers zéro en fonction de la distance. A basse température, cette interaction entraîne l'orientation des moments magnétiques selon une période qui peut être différente de celle du cristal. Deux manières sont utilisées pour déterminer une structure magnétique. La première décrit principalement l'orientation relative des moments magnétiques pour des mailles magnétiques multiples de la maille cristallographique. La symétrie de la structure magnétique est souvent plus basse que la symétrie du cristal. Le second langage est plus rigoureux et mieux adapté à la diffusion des neutrons. Il décrit les structures en termes de vecteurs de propagation caractéristiques des fonctions propres du groupe de translation.

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 est invariante par rapport à 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. Il existe dans le cas de composés antiferromagnétiques ou ferrimagnétiques des raies de diffraction qui ne contiennent pas de contribution nucléaire.

En général, dans les structures magnétiques ordonnées, le moment magnétique de l'atome  $j$  dans la maille  $l$  ( $\vec{R}_{lj} = \vec{R}_l + \vec{r}_j$ ) peut s'exprimer sous la forme d'une série de Fourier

$$\vec{\mu}_{lj} = \sum_{\vec{k}} \vec{S}_{\vec{k}j} \exp\{-2\pi i \vec{k} \cdot \vec{R}_l\}.$$

Dans le cas où  $\vec{k} = \frac{1}{2}\vec{H}$ , la somme est réduite à un seul terme et  $\vec{\mu}_{ij} = \vec{S}_{\vec{k}_j}(-1)^{\vec{H}\cdot\vec{R}_1}$ . Les coefficients de Fourier  $\vec{S}_{\vec{k}_j}$  sont identifiés directement aux moments magnétiques. Le facteur de structure magnétique vectoriel est donné par :

$$\vec{F}_m(\vec{h}) = \vec{F}_m(\vec{H} + \vec{k}) = p \sum_{j=1}^{n_c} f_j(\vec{H} + \vec{k}) \vec{S}_{\vec{k}_j} \exp\{2\pi i(\vec{H} + \vec{k})\vec{r}_j\}.$$

L'intensité magnétique calculée par la formule générale de Halpern et Johnson est proportionnelle à :

$$F_h^2 = |\vec{F}_\perp(\vec{h})|^2 = |\vec{F}_m(\vec{h})|^2 - (\vec{e} \cdot \vec{F}_m(\vec{h}))^2;$$

où  $\vec{h} = h\vec{e} = \vec{H} + \vec{k}$  est le vecteur de diffusion;

$\vec{e}$ , le vecteur unitaire le long de  $\vec{h}$ ;

$\vec{H}$ , le vecteur du réseau réciproque;

$\vec{k}$ , le vecteur de propagation;

et  $\vec{k}$  est un vecteur dans la première zone de Brillouin de l'espace réciproque tel que  $\vec{k} = k_1\vec{a}^* + k_2\vec{b}^* + k_3\vec{c}^*$ .

La somme porte sur tous les atomes magnétiques de la maille cristallographique. La constante  $p = (\frac{r_e\gamma}{2}) = 0.2695$  permet la conversion des composantes de Fourier des moments magnétiques, donnés en magnétons de Bohr ( $\mu_B$ ) en longueurs de diffusion exprimées en  $10^{-12}$  cm.

$f_j(\vec{H} + \vec{k})$  est le facteur de forme magnétique et  $\vec{r}_j$  est le vecteur position de l'atome j.

Dans l'expression précédente, les atomes ont été supposés au repos. Si des déplacements thermiques sont considérés et si des relations de symétrie sont établies pour coupler les différentes composantes de Fourier  $\vec{S}_{\vec{k}_j}$ , nous obtenons l'expression générale du facteur de structure magnétique utilisée dans le programme FullProf pour des réflexions avec le vecteur de diffusion  $\vec{h} = \vec{H} + \vec{k}$  :

$$\vec{F}_m(\vec{h}) = p \sum_{j=1}^n O_j f_j(\vec{h}) T_j(\text{iso}) \sum_s M_{js} \vec{S}_{\vec{k}_j} T_{js} \exp\{2\pi i[\vec{h}\{\vec{t}\}_s \vec{r}_j - \psi_{\vec{k}_j s}]\};$$

où la somme sur j concerne les atomes de l'unité asymétrique magnétique pour le vecteur d'onde  $\vec{k}$  (la composante de Fourier indexée par  $\vec{k}$ , contribue seulement au satellite k);

la somme sur  $s$  concerne les différents opérateurs de symétrie du groupe d'espace du cristal qui appartient au groupe du vecteur d'onde;

la matrice  $M_{js}$  transforme les composantes du terme de Fourier  $\bar{S}_{\bar{k}_j}$  du premier atome  $j_1$  à l'atome numéroté  $j_s$  dans le voisinage de  $j$ ;

le facteur de température anisotrope  $T_{js}$ , se simplifie dans les calculs aux termes diagonaux ( $\beta_{\alpha\alpha}$ );

$\psi_{\bar{k}_{js}}$  est le facteur de phase à deux composantes :  $\psi_{\bar{k}_{js}} = \Phi_{\bar{k}_j} + \phi_{\bar{k}_{js}}$ , avec  $\Phi_{\bar{k}_j}$  : le facteur de phase qui ne peut être déterminé par symétrie, c'est un facteur affinement significatif seulement pour un ensemble d'atomes magnétiques indépendants par rapport aux autres, et  $\phi_{\bar{k}_{js}}$  est le facteur de phase déterminé par symétrie.

La composante de Fourier,  $\bar{S}_{\bar{k}_j}$ , du moment magnétique de l'atome  $j_1$  devient :

$\bar{S}_{\bar{k}_{js}} = M_{js} \bar{S}_{\bar{k}_j} \exp\{-2i\pi\phi_{\bar{k}_{js}}\}$ , le signe de  $\phi_{\bar{k}_{js}}$  change pour  $-\bar{k}$ . Dans le cas général  $\bar{S}_{\bar{k}_j}$  est un vecteur complexe (six composantes) les phases magnétiques sont exprimées en fractions de  $2\pi$ . Pour le vecteur de diffusion  $\vec{H} - \bar{k}$ , la composante de Fourier est le complexe conjugué de la composante de Fourier utilisée pour calculer le facteur de structure de  $\vec{H} + \bar{k}$

La nature vectorielle du facteur de structure est une caractéristique importante. Deux cas se présentent suivant que la structure est colinéaire ou non. La section efficace est nulle lorsque le vecteur de diffusion est parallèle à la direction des moments magnétiques. Cette remarque permet de déterminer cette direction lorsque le cristal n'est pas cubique. Lorsque le cristal est cubique, on ne peut observer que la valeur moyenne de  $\sin^2(\alpha)$  qui est toujours égale à  $2/3$ . Lorsque la structure magnétique n'est pas colinéaire, il devient difficile de remonter du diagramme de diffraction observé à la structure, la solution obtenue n'étant en général pas unique. La recherche au préalable des structures magnétiques possibles est alors requise.

### AII.C Comparaison avec la diffraction des RX

L'interaction RX/matière est d'origine électronique. Elle se traduit par une amplitude diffusée atomique " $f_0$ " (encore appelée facteur de diffusion atomique) dans la direction

caractérisée par le vecteur de diffusion  $Q = |\vec{k}_f - \vec{k}_i| = 4\pi \frac{\sin \theta}{\lambda}$ ; ( $\vec{k}_i$  et  $\vec{k}_f$  étant des vecteurs unitaires, caractéristiques de l'onde incidente et de l'onde diffusée respectivement) qui est la transformée de Fourier de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  en tout point  $\vec{r}$  de l'atome :

$$f_0(\vec{Q}) = T.F. \cdot \rho(\vec{r}) = \iiint_{\text{atome}} \rho(\vec{r}) \cdot e^{2i\vec{r} \cdot \vec{Q}} \cdot dV.$$

L'intensité diffractée correspondant à un pic de diffraction (hkl) est donnée par la relation classique suivante :

$$I_{hkl} = S \cdot L(\theta) \cdot P \cdot A \cdot m_{hkl} \cdot |F_{hkl}|^2;$$

où  $S$  est le facteur de proportionnalité qui dépend de la longueur d'onde utilisé et de l'échantillon;

$L(\theta)$  est le facteur de Lorentz (qui dépend de la géométrie de la technique expérimentale utilisée);

$P$  est le facteur de polarisation;

$A$  est le facteur de transmission;

$m_{hkl}$  est la multiplicité de la raie (hkl)

et  $F_{hkl}$  est le facteur de structure qui décrit l'arrangement atomique à l'intérieur de la maille :

$$F_{hkl}(\vec{Q}) = \sum_j N_j f_j \cdot e^{-B_j \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2} \cdot e^{2i\vec{Q} \cdot \vec{r}_j};$$

où  $N_j$  est le nombre d'atomes de "type j" dans le réseau de translations;

$f_j$  est le facteur de diffusion de l'atome j, corrigé des interactions dues au réseau (le pouvoir de diffusion devient un nombre complexe et cet effet se nomme de la dispersion anormale) :  $f_j = [(f_0 + \Delta f')^2 + \Delta f''^2]^{1/2}$  ;

$B_j$  est le coefficient d'agitation thermique isotrope de l'atome j;

et  $\vec{r}_j$  le vecteur position de l'atome diffuseur j.

## AII.D Appareillage

### AII.D.1 Diffractomètres RX

Nous avons utilisé le diffractomètre en géométrie Bragg-Brentano de l'ICMCB pour caractériser nos échantillons sur poudre. C'est un diffractomètre X (Philips type PW 1050)

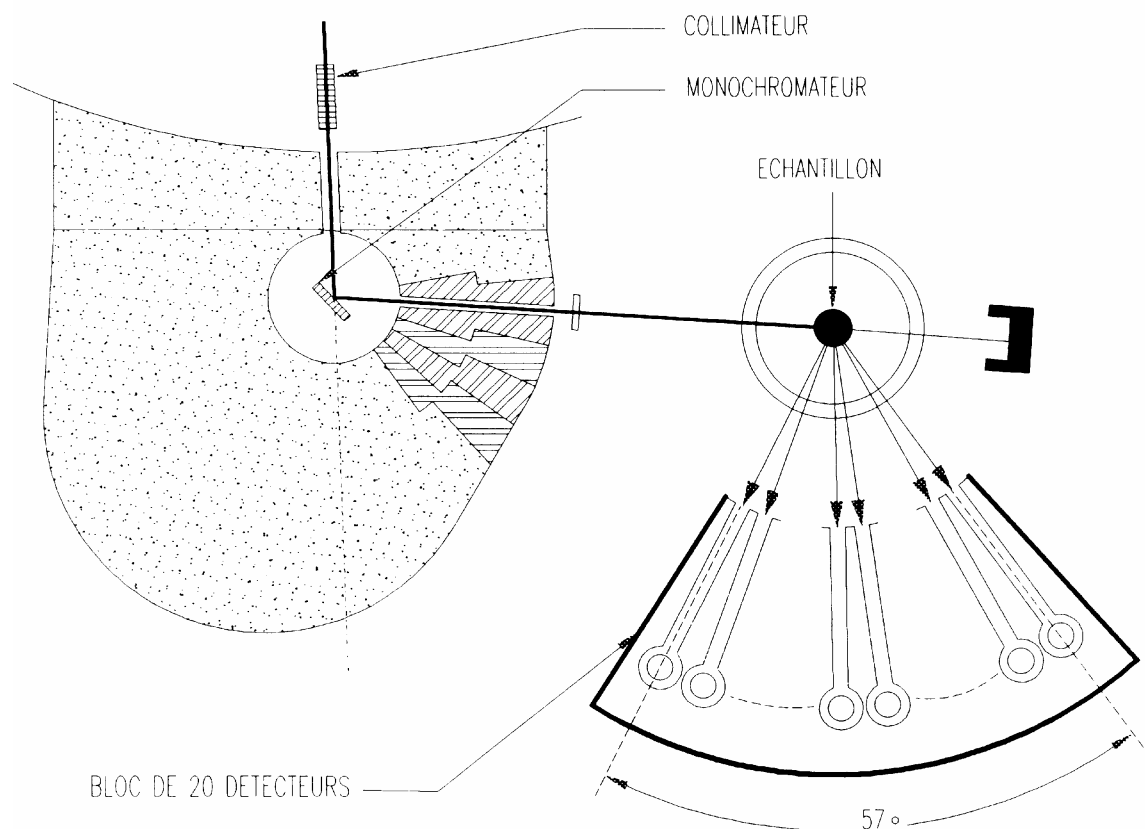
utilisant la radiation  $K_{\alpha}$  du cuivre qui permet des enregistrements lents en mode pas-à-pas de  $0.02^{\circ}$  utilisant un temps d'acquisition de 40s/pas. Les diagrammes de diffraction sont généralement enregistrés entre  $5^{\circ} \leq 2\theta \leq 120^{\circ}$ . Les échantillons finement broyés sont déposés sur des plaquettes en Aluminium sur le trajet du faisceau de RX. Le faisceau diffracté converge vers le détecteur. Les réflexions collectées sont celles des plans réticulaires parallèles à la surface de l'échantillon, celles-ci constituent un cône dont l'axe est le faisceau direct et dont l'angle au sommet est l'angle de diffraction  $2\theta$ . Lorsque l'échantillon se présente sous l'angle d'incidence  $\theta$ , la fente du détecteur se trouve en  $2\theta$  par rapport à la direction incidente. Le détecteur va venir couper tous les cônes accessibles les uns après les autres, formant à chaque fois un pic de diffraction. Cette méthode est développée dans des livres de référence [*Eberhart 1989, Martin 1998*].

#### AII.D.2 Diffractomètres neutrons

Nous avons utilisé des diffractomètres 2-axes en géométrie Debye-Scherrer pour les échantillons en poudre. Ce type d'appareil permet d'étudier les structures cristallographiques et magnétiques. Nous avons principalement utilisé le spectromètre 3T2 pour la détermination de structure cristalline sur poudre et le diffractomètre G41 pour la détermination de structure magnétique sur poudre. L'échantillon pulvérulent (environ 10 g) est placé dans un porte-échantillon en Vanadium sur le trajet du faisceau de Neutrons. De même que dans le cas de la diffraction X, la mesure consiste à déplacer pas-à-pas, cette fois un multidétecteur dans le plan horizontal, qui va couper tous les cônes de diffraction.

#### Le Diffractomètre Poudres Haute Résolution 3T2 (2-axes, source thermique) - LLB, Saclay

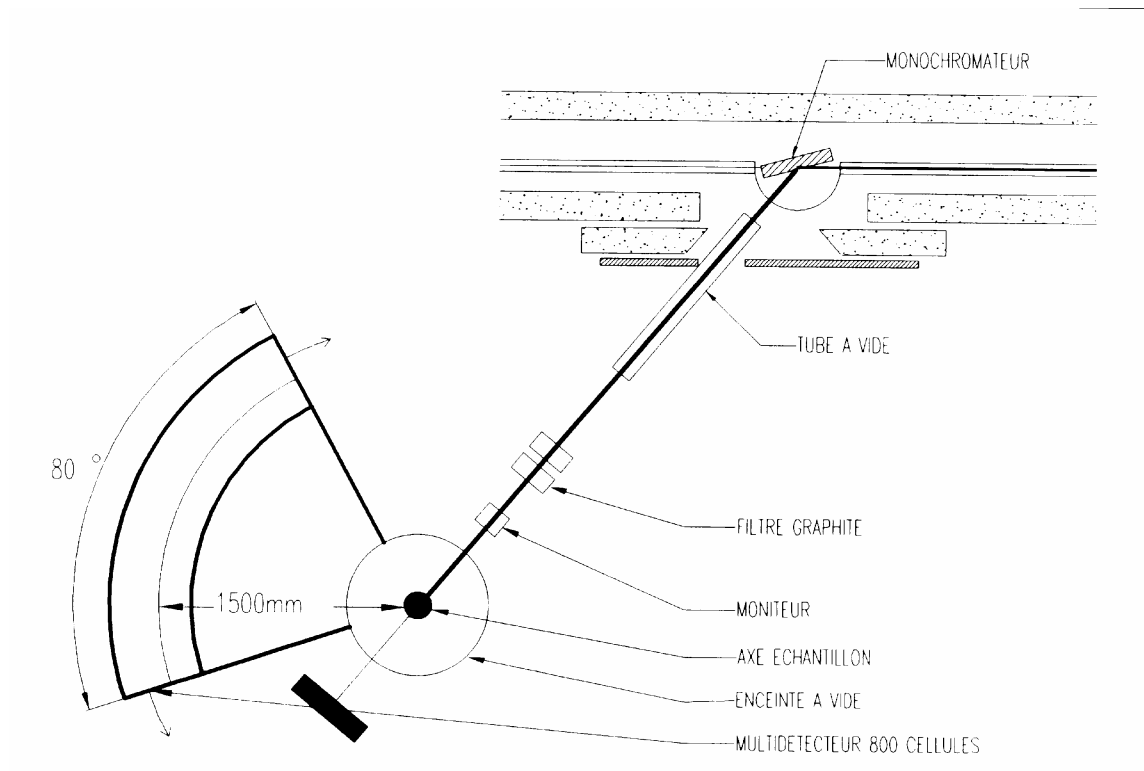
Cet appareil est destiné principalement à la détermination des structures cristallines de volume de maille  $< 2000 \text{ \AA}$ , sur des composés qu'on ne peut obtenir que sous forme de poudre. Il est équipé d'une banque de 20 détecteurs espacés de  $3^{\circ}$  qui se déplace avec un pas minimum de  $0.02^{\circ}$  en  $2\theta$ . La longueur d'onde incidente que nous avons utilisé est  $\lambda=1.225 \text{ \AA}$ . Cette longueur d'onde relativement courte permet d'explorer un domaine angulaire important. L'acquisition d'un diagramme de diffraction haute résolution se fait typiquement en 24 heures. Cet appareil peut être couplé à un cryostat (jusqu'à 1.5 K) ou à un four ( $T < 1200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) pour faire de la détermination structurale à basse et très haute température.



*Schéma général du diffractomètre poudre Haute Résolution 3T2*

Le diffractomètre Poudres Multidétecteur G41 (2-axes PYRRHIAS, source froide) - LLB, Saclay

Cet appareil est monté sur un guide de neutrons froids. Nous avons utilisé la longueur d'onde  $\lambda=2.426 \text{ \AA}$  mais celle-ci peut être changée entre  $2.43 \text{ \AA}$  et  $5.5 \text{ \AA}$ . Ce diffractomètre est équipé d'un multidétecteur PSD de 800 cellules (pas de  $0.1^\circ$  entre les cellules) couvrant un domaine angulaire de  $80^\circ$ . Le domaine angulaire de diffusion accessible est compris entre  $3^\circ$  et  $120^\circ$  en  $2\theta$ . Dans ce domaine, il est possible de faire des enregistrements avec un pas de  $0.02^\circ$ . Sa résolution instrumentale est maximale aux petits angles ( $2\theta < 60^\circ$ ), ce qui rend cet appareil particulièrement adapté pour les études de structures magnétiques. Par ailleurs, la rapidité d'acquisition du multidétecteur est très utile. Enfin, il est possible d'utiliser un cryostat à dilution descendant à  $\sim 100 \text{ mK}$ .



*Schéma général du diffractomètre poudre G41 et courbes de résolution*

### AII.E Détermination d'une structure magnétique

La détermination d'une structure magnétique à partir des données issues de la diffraction neutronique au dessus et en dessous de la température se décompose en plusieurs étapes :

- La première étape consiste à indexer les pics de Bragg magnétiques (obtenus en faisant une différence entre le diagramme de diffraction haute température et le diagramme de diffraction basse température) à partir de la maille cristalline. Cela revient à trouver le vecteur de propagation qui sera associé à la structure magnétique. Plusieurs méthodes sont possibles : méthode graphique (dessin de l'espace réciproque et recherche des paires de réflexion possibles), méthode numérique ou méthode intuitive (essais avec des vecteurs de propagation simples, ex :  $\vec{k} = (0,0,0)$ ,  $\vec{k} = (1/2, 1/2, 1/2)$ , etc...). Ainsi, le vecteur  $\vec{k}$  est déterminé expérimentalement.

- Il faut ensuite analyser l'indexation de ces raies. Les règles de sélection jouent ici un rôle important quant à la direction des moment magnétiques (cf. calcul du facteur de structure).

- Il faut ensuite proposer des structures magnétiques compatibles avec la symétrie de la structure cristalline et avec le vecteur de propagation. Une réponse est apportée par *la théorie des groupes*, méthode que nous avons utilisée. La méthode du recuit simulé est une autre méthode largement utilisé.

### ***La théorie des groupes***

Cette méthode est basée sur un espace sous tendu par les composantes de Fourier  $m_{j\alpha}^k$  des moments magnétiques dans lequel s'écrit un hamiltonien :

$$H = -\sum_{jj'} \sum_{\alpha\beta} J_{jj'\alpha\beta} m_{j\alpha}^k (m_{j'\beta}^k)^* .$$

Un changement de vecteurs de base est réalisé :  $\psi_{\nu} = \sum_{j\alpha} a_{j\alpha}^{\nu} m_{j\alpha}^k$  et l'hamiltonien devient :  $H = -\sum_{\nu\nu'} A_{\nu\nu'} \psi_{\nu} \psi_{\nu'}^*$ . Cet hamiltonien doit être invariant dans le groupe des symétries du cristal qui de plus laissent son vecteur  $\vec{k}$  inchangé. On appelle groupe d'espace G le groupe des opérateurs de symétrie qui laissent le cristal invariant (partie nucléaire) et  $G^k$  le groupe du vecteur k qui laissent inchanger les atomes du cristal mais aussi le vecteur  $\vec{k}$  (c'est un sous-groupe de G qui dépend de k). La théorie de Landau prévoit la construction d'un hamiltonien d'ordre 2, invariant par toutes les opérations de symétrie du groupe, uniquement avec des vecteurs  $\psi_{\nu}$  appartenant à une même représentation irréductible du groupe. Pour obtenir les vecteurs de base des représentations irréductibles, la méthode de l'opérateur de projection est utilisée.

Concrètement, après avoir déterminé expérimentalement le vecteur  $\vec{k}$ , on sélectionne dans le groupe d'espace G tous les éléments qui laissent  $\vec{k}$  inchangé pour obtenir  $G^k$ . Il y a deux livres de référence pour vérifier cela : [Kovalev 1993] et [Bradley 1972] où on peut lire les représentations irréductibles du groupe  $G^k$ . On écrit ensuite la représentation  $\Gamma(G^k)$  qui indique comment les éléments  $G_i^k$  du groupe  $G^k$  transforment chacune des composantes  $m_{j\alpha}^k$ . On réduit ensuite la représentation  $\Gamma(G^k)$  en représentation irréductible  $\tau_{\nu}$  du groupe



$G^k : \Gamma = \sum_{\nu} a_{\nu} \tau_{\nu}$ . Pour chaque représentation irréductible  $\tau_{\nu}$ , on trouve les vecteurs de base  $\psi_{\nu}^1, \psi_{\nu}^2, \dots$  qui sous tendent cet espace. On utilise l'opérateur de projection  $P^{\nu} = \sum_i \tau_{\nu}^* (G^k_i) G^k_i$  que l'on applique successivement à  $m^k_{1x}, m^k_{1y}, \dots$ . Les structures magnétiques compatibles avec la représentation  $\tau_i$  sont celles où les vecteurs  $\psi_i^{\ell}$  peuvent exister alors que tous les autres  $\psi_{\nu}^{\ell}$  sont égaux à zéro.

Le programme *BasIreps* de Juan Rodríguez-Carvajal permet d'effectuer directement cette analyse. Ce programme nécessite les coordonnées atomiques des atomes magnétiques, le vecteur de propagation associé à la structure magnétique ainsi que les éléments de symétrie associés à la structure cristalline.

Nous testons, à partir des intensités magnétiques mesurées, les différentes hypothèses (calcul de diagrammes de diffraction théoriques puis affinement Rietveld à l'aide du Programme *Fullprof* de Juan Rodríguez-Carvajal, voir paragraphe suivant sur cette méthode d'affinement) et on garde celle qui offre le meilleur accord avec l'expérience.

### **AII.F Analyse des données par la méthode de Rietveld à l'aide du programme Fullprof**

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 [*Rietveld 1967*]. Dans notre cas, nos affinements ont été réalisés à l'aide du programme Fullprof mis au point par J. Rodríguez-Carvajal [*Rodríguez-Carvajal 1993*]. L'interface graphique utilisée est le programme Winplotr [*Rodríguez-Carvajal 1998*].

Cette méthode permet d'affiner les structure cristalline et magnétique de nos échantillons à partir de leur diagramme de diffraction (de RX ou de neutrons) expérimental qui est comparé à un diagramme de diffraction théorique reconstitué. Elle est essentiellement basée sur une minimisation par la méthode des moindres carrés, de la fonction :

$$y_{ci} = \sum_{\phi} S_{\phi} \sum_{\vec{h}} I_{\phi, \vec{h}} \Omega(T_i - T_{\phi, \vec{h}}) + y_{bi} \quad [A]$$

où le vecteur  $\vec{h}$ , représente les réflexions de Bragg;

l'indice  $\phi$ , le nombre de phases distinctes;

$S_{\phi}$  est le facteur d'échelle de la phase, proportionnel à la quantité d'échantillon dans le faisceau de neutrons.

$I_{\phi, \bar{h}} = \{LF^2ATPC\}_{\phi, \bar{h}}$  est l'intensité intégrée avec :

$L_{\bar{h}}$  qui exprime les facteurs de Lorentz, de polarisation et de multiplicité;

$F_{\bar{h}}$ , le facteur de structure;

$A_{\bar{h}}$ , la correction de l'extinction;

$T_{\bar{h}}$ , le facteur de transmission;

$P_{\bar{h}}$ , la fonction d'orientation préférentielle;

$C$ , la correction définie par l'utilisateur;

$\Omega$ , le modèle de fonction décrivant les effets instrumentaux et de l'échantillon;

et  $y_{bi}$ , l'intensité du bruit de fond à la position  $i$ .

Les fonctions de profil sont normalisées à 1 :  $\int_{-\infty}^{+\infty} \Omega(x) dx = 1$ .

La minimisation de l'expression [A] conduit à l'affinement des paramètres structuraux de l'échantillon et aux paramètres traduisant la forme des pics de Bragg.

Le programme FullProf réunit tout un ensemble d'applications qui concernent le traitement de données de diffraction sur poudre et monocristal. La description suivante de FullProf est limitée à quelques aspects utilisés dans ce travail, pour plus de détails se reporter à la notice du programme ou aux références citées.

FullProf exécute une palette diversifiée de tâches parmi lesquelles :

- Calcul du diagramme de diffraction pour une structure connue.
- Affinement de paramètres décrivant une structure (cristallographique ou magnétique) en se basant sur le diagramme de diffraction mesuré.
- Calcul par "Profile-Matching" : cette procédure ne nécessite que la connaissance des paramètres de maille et la fonction instrumentale (paramètre de largeur). Les contraintes appliquées à l'affinement sont moins sévères que dans le cas d'un affinement Rietveld.
- Utilisation des rayons X ou des neutrons.
- Choix de la forme de raie (Gaussienne, Lorentzienne, Pseudo-Voigt, Pearson-VII, Thompson-Cox-Hasting, Pseudo-Voigt Thompson-Cox-Hasting modifiée, ...) pour chacune des différentes phases.
- Utilisation d'une ou deux longueurs d'ondes.
- Utilisation d'un bruit de fond fixé, adaptable au diagramme observé ...

- Traitement simultané de plusieurs phases (seize au plus).
- Prise en compte de l'orientation préférentielle (deux fonctions au choix).
- Correction d'absorption pour un échantillon cylindrique ou de forme plate.
- Mode de calcul au choix : poids par moindres carré standard, maximum de vraisemblance (likelyhood),
- Génération automatique des réflexions hkl et des opérateurs de symétrie ou par référence à un fichier de données introduit par l'utilisateur.
- Affinement de structure magnétique : description de la structure magnétique dans la maille élémentaire magnétique, ou utilisation du vecteur de propagation en utilisant la maille cristallographique. Représentation dans la maille cristallographique ou représentation en coordonnées sphériques des moments magnétiques.
- Génération automatique des réflexions pour une structure incommensurable pour un maximum de 24 vecteurs de propagation. Affinement des vecteurs de propagation dans la maille unitaire de l'espace réciproque.
- Corrélation de la largeur à mi-hauteur des réflexions hkl avec les micro-contraintes et l'effet de taille des particules.
- Dépendance des réflexions hkl du déplacement de l'effet d'asymétrie.
- Analyse quantitative sans besoin de calcul du facteur de structure.
- Possibilité d'adoption de contraintes chimiques ou magnétiques : sur les distances et angles inter-atomiques ou sur les moments magnétiques.
- La fonction de résolution (fonction de Voigt) peut être annexée dans un fichier et utilisée dans les calculs.
- Des données de monocristal ou des intensités intégrées peuvent être utilisées comme des données observées (seules ou combinées à des mesures sur poudre).
- Des données de neutrons et de rayons X peuvent être traitées simultanément
- Une recherche par la méthode de Monte-Carlo de "récuit simulé" des paramètres de départ dans un domaine fini d'intensités intégrées.

Il revient à l'utilisateur de FullProf d'introduire un ensemble de paramètres qui décrivent précisément les conditions du calcul. Il choisit par exemple la forme de la raie (gaussienne, Lorentzienne, Pseudo-Voigt ...). Le bruit de fond peut être prélevé directement sur le diagramme de diffraction, ou au choix décrit par une fonction polynomiale.

La multitude des paramètres à ajuster et le caractère d'optimisation locale des moindres carrés fait que les paramètres doivent être affinés avec soin sous contrôle de

l'utilisateur. L'ordre de priorité suivant d'affinement des paramètres par FullProf a été respecté :

- Facteur d'échelle, proportionnel à la quantité d'échantillon dans le faisceau de neutrons.
- Position zéro du détecteur : décalage de la position zéro du détecteur
- Premier paramètre du bruit de fond (si le bruit de fond est décrit par un polynôme). Les points de bruit de fond ont été prélevés, aussi souvent que possible, directement sur le diagramme mesuré.
- Paramètres de la maille cristallographique.
- Positions atomiques.
- Facteur général moyen de Debye-Waller décrivant l'effet de la température sur l'oscillation thermique des atomes.
- Paramètres U décrivant la fonction d'appareil en cas d'utilisation du format de raie "pseudo-Voigt Thompson-Cox-Hastings modifié" (n° 7).
- Taux d'occupation des sites atomiques.
- Facteurs individuels d'agitation thermique.
- Paramètres supplémentaires (jusqu'à six) du polynôme décrivant le bruit de fond.
- Paramètres décrivant l'effet d'asymétrie sur les pics de diffraction situés à bas angles.
- Paramètres prenant en compte l'orientation préférentielle des grains.

Le bruit de fond a été, généralement, prélevé sur les diagrammes de diffraction. Seuls les modèles de profil de raie "pseudo-Voigt" (n°5) et "pseudo-Voigt Thompson-Cox-Hastings modifié" (n°7) ont été utilisés.

La fonction pseudo-Voigt (pV(x)) est une approximation de la fonction de Voigt (V(x)) définie par la convolution d'une lorentzienne et d'une Gaussienne :

$$V(x) = L(x) \otimes G(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} L(x-u)G(u)du ;$$

où  $L(x)$  et  $G(x)$  ont des largeurs à mi-hauteur  $H_L$  et  $H_G$  différentes, respectivement.

La distribution gaussienne est définie par :

$$G(x) = a_G \exp(-b_G x^2), \text{ où : } a_G = \frac{2}{H_G} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \text{ et } b_G = \frac{4 \ln 2}{H_G^2}.$$

et la lorentzienne par :

$$L(x) = \frac{a_L}{1 + b_L x^2}, \text{ où : } a_L = \frac{2}{\pi H_L} \text{ et } b_L = \frac{4}{H_L^2}.$$

La fonction  $pV(x)$  est une approximation qui substitue aux deux paramètres de forme  $H_L$  et  $H_G$  la paire de paramètres  $(\eta, H)$ .

La fonction pseudo-Voigt est une combinaison linéaire d'une Lorentzienne (L') et d'une Gaussienne (G') de même largeur à mi-hauteur. La différence entre les profils numérotés 5 et 7 réside dans le fait que dans le cas 7, le paramètre  $\eta$  n'est pas directement affiné mais calculé à partir des largeurs à mi hauteur  $H_L$  et  $H_G$ . Les profils 5 et 7 sont équivalents :

$$\Omega_5(x) = \Omega_7(x) = pV(x) = \eta L'(x) + (1 - \eta)G'(x) \text{ où } : 0 \leq \eta \leq 1.$$

La différence entre les fonctions pseudo-Voigt calculées avec les profils numérotés 5 et 7 concerne seulement la paramétrisation de  $\eta$  et  $H$  qui se rapportent à des paramètres ayant une signification physique dans le cas du profil 7. La dépendance de la forme de raie apparaît dans d'autres variables telles que :  $U, V, W, x, y \dots$

Les largeurs à mi-hauteur des représentations gaussienne ( $H_G$ ) et Lorentzienne ( $H_L$ ) sont calculées par :

- Fonction n°5 :  $\eta = \eta_0 + 2\theta \cdot x$ ,  $H$ , paramètres affinales :  $(\eta_0, x, U, V, W, \dots)$  avec

$$H^2 = (U + D_{ST}^2) \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + \frac{I_G}{\cos^2 \theta}$$

- Fonction n°7 :  $\eta = \eta(H_G, H_L)$ ;  $H = H(H_G, H_L)$  avec

$$H_G^2 = (U + D_{ST}^2) \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + \frac{I_G}{\cos^2 \theta}$$

$$\text{et } H_L = x \tan \theta + \frac{y + F(S_Z)}{\cos \theta}.$$

Les paramètres  $U, V, W$  et  $I_G$  sont exprimés en  $(\text{degrés } 2\theta)^2$ .  $U, V$  et  $W$  sont des paramètres dépendant de la géométrie des constituants du diffractomètre et de l'échantillon.

En utilisant les principes statistiques des moindres carrés, le programme modifie les paramètres du modèle et le facteur d'échelle, de façon à minimiser la quantité :

$$\chi^2 = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2;$$

où  $w_i = \frac{1}{\sigma^2(y_i)}$  est le poids affecté à chaque point du diagramme expérimental.

$\sigma^2(y_i)$  est la variance des mesures.

L'accord entre les profils observé et calculé est exprimé par un ensemble de facteurs conventionnels, consultables à chaque cycle d'affinement :

- pour le profil (résidu du diagramme de poudre) :  $R_p = 100 \cdot \frac{\sum_i |y_i - y_{ci}|}{\sum_i y_i}$  ;

- profil normalisé (résidu pondéré du diagramme de poudre) :  $R_{wp} = 100 \cdot \sqrt{\frac{\sum_i w_i |y_i - y_{ci}|^2}{\sum_i w_i |y_i|^2}}$  ;

- en tenant compte du nombre de degrés de liberté de l'affinement, la valeur minimale attendue est :  $R_{exp} = 100 \cdot \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_i w_i |y_i|^2}}$ , où N est le nombre d'observations (nombre de points

du diagramme), P est le nombre de paramètres de l'affinement et C est le nombre de relations de contraintes imposées entre les paramètres affinés;

- la qualité global de l'accord entre le profil observé et calculé est exprimée par la valeur du chi2 réduit :  $\chi_v^2 = \left[ \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2$ , qui doit être proche de l'unité pour un affinement parfait;

- l'accord des intensités intégrées est donné par le facteur R de Bragg :

$$R_B = 100 \cdot \frac{\sum_h |I(\text{obs})_h - I(\text{calc})_h|}{\sum_h |I(\text{obs})_h|}$$

La somme est pour toutes les réflexions de Bragg du diagramme de diffraction.  $I(\text{calc})_h$  représente l'intensité intégrée calculée de la réflexion  $h$ . La valeur de l'intensité intégrée observée est obtenue en utilisant la formule de Rietveld :

$$I(\text{obs})_h = I(\text{calc})_h \sum_i \left\{ \frac{\Omega(T_i - T_h)(y_i - b_i)}{(y_{ci} - b_i)} \right\}$$

Pour la diffraction d'origine magnétique, l'accord entre les intensités intégrées est donné par le résidu  $R_M$  dont le mode de calcul est analogue à celui du facteur de Bragg  $R_B$ .

## **All.G Références de l'Annexe A-II**

**[Bradley 1972]** : Bradley, Cracknell, The Mathematical Theory of Symmetry in Solids, Clarendon Press, 1972.

**[Caglioti 1958]** : G. Caglioti, A. Paoletti et F. P. Ricci, Nucl. Instr. Meth., 3 (1958) 223.

**[Kovalev 1993]** : O. V. Kovalev, H. T. Stokes, D. M. Hatch, Representation of the crystallographic space groups, ed. By H. T. Stokes and D. M. Hatch, 2<sup>nd</sup> ed, Editor : *Gordon and Breach*, 1993.

**[Rietveld 1967]** : H. M. Rietveld, Acta Cryst., 2 (1967) 65.

**[Rodríguez-Carvajal 1993]** : J. Rodríguez-Carvajal, Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction, Physica B, 192 (1993) 55.

**[Rodríguez-Carvajal 1998]** : J. Rodríguez-Carvajal, T. Roisnel, Fullprof 98 and WinPlotr New Windows95/NT, Application for Diffraction., IUCr Comm. Powder Diffract. Newsletter, 20 (1998) 35.





## **RESUME**

L'étude du système Ce-Ni-Ge a permis d'établir une corrélation étroite entre les propriétés physiques de ces germaniures (gouvernées par l'état fondamental du cérium résultant d'une compétition entre deux types d'interactions : effet Kondo et interaction magnétique de type RKKY) et leur composition chimique. Ainsi, au sein du diagramme de phase ternaire Ce-Ni-Ge, nous avons établi que: (i) les germaniures riches en Ni sont soit des composés de valence intermédiaire (CeNiGe, Ce<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub>Ge<sub>4</sub> et CeNi<sub>4.25</sub>Ge<sub>0.75</sub>), soit des systèmes "fermions lourds" (CeNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> et CeNi<sub>9</sub>Ge<sub>4</sub>). Notons que pour la séquence CeNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> → Ce<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub>Ge<sub>4</sub> → CeNiGe, le caractère de valence intermédiaire est de plus en plus marqué; (ii) les germaniures les plus riches en Ge (>50 % atomique) sont antiferromagnétiques à basse température; dans ces composés (Ce<sub>2</sub>NiGe<sub>6</sub>, Ce<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>Ge<sub>7</sub>, CeNiGe<sub>3</sub>, Ce<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>Ge<sub>5</sub> et CeNiGe<sub>2</sub>) l'ion cérium est trivalent; les structures magnétiques de ces composés ont été déterminées par diffraction neutronique, la valeur du moment magnétique de Ce<sup>3+</sup> (ainsi que la température de Néel) diminue des composés les plus riches en Ge aux composés les moins riches en Ge (propriété associée à la force de l'effet Kondo).

## **Mots clés**

Intermétalliques  
Magnétisme  
Structure cristallographique  
Structure magnétique  
Interactions Kondo, RKKY

Cérium, Terre rare  
Diffraction X et neutrons sur poudre  
Méthode de Rietveld  
Théorie des groupes  
XANES

## **ABSTRACT**

The investigation of the Ce-Ni-Ge system have permitted to establish strong correlations between physical properties of these germanides (governed by the Ce-ground state, result of a competition between Kondo and RKKY magnetic interactions) and their chemical composition. In the same phase diagram, we have taken in evidence that : (i) germanides richer in Ni are intermediate valence systems (CeNiGe, Ce<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub>Ge<sub>4</sub> et CeNi<sub>4.25</sub>Ge<sub>0.75</sub>) or "Heavy Fermion" systems (CeNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> et CeNi<sub>9</sub>Ge<sub>4</sub>). Moreover, in the sequence CeNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> → Ce<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub>Ge<sub>4</sub> → CeNiGe, the intermediate valence character is more and more present; (ii) germanides richer in Ge (more than 50% Ge-atomic percentage) order antiferromagnetically with Néel temperature T<sub>N</sub> decreasing with Ge-content in compounds Ce<sub>2</sub>NiGe<sub>6</sub> → Ce<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>Ge<sub>7</sub> → CeNiGe<sub>3</sub> → Ce<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>Ge<sub>5</sub> → CeNiGe<sub>2</sub>. Their magnetic structures have been determined by neutron diffraction and the Ce<sup>3+</sup>-magnetic moment value obtained at 1.4 K decrease in the same time showing the strength of the Kondo effect.

## **Keywords**

Intermetallic compounds  
Magnetism  
Crystallographic structure  
Magnetic structure  
Kondo, RKKY interactions

Cerium, Rare Earth  
X-ray and neutron diffraction  
Rietveld method  
Groups Theory  
XANES