

N° d'ordre : 2849

# THESE

présentée à

## L' UNIVERSITE BORDEAUX 1

Ecole Doctorale des Sciences Chimiques

Par **Mathieu PASTUREL**

Maître es Chimie

En vue d'obtenir le grade de

### Docteur

**Spécialité** : Physico-chimie de la matière condensée

<p><b>Modification par hydruration des propriétés structurales et physiques des intermétalliques CeTX (T = Mn, Ni, Cu ; X = Al, Ga, In, Si, Ge, Sn)</b></p>
---

*Thèse dirigée par Bernard CHEVALIER et Jean-Louis BOBET*

Soutenue le **24 septembre 2004**

Après avis de :

M. O. ISNARD, Professeur, LdC, Université J. Fourier, Grenoble

Rapporteur

M. J.-M. TARASCON, Professeur, LRCS, Université de Picardie, Amiens

Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

M. C. DELMAS, Directeur de recherche, ICMCB – CNRS, Bordeaux

Président

M. O. ISNARD, Professeur, LdC, Université J. Fourier, Grenoble

Rapporteur

M. J.-M. TARASCON, Professeur, LRCS, Université de Picardie, Amiens

Rapporteur

M. J.-L. BOBET, Professeur, ICMCB, Université Bordeaux 1, Bordeaux

Examineur

M. B. CHEVALIER, Directeur de recherche, ICMCB-CNRS, Bordeaux

Examineur

Mme. M. GUPTA, Professeur, TPCHO, Université Paris XI, Orsay

Examineur







## Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (CNRS [UPR 9048]) dans le groupe 4 « Matériaux magnétiques et déterminations structurales ».

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur Jean Etourneau pour la confiance qu'il a bien voulu m'accorder, en tant que directeur de l'ICMCB, en m'accueillant au sein de son institut.

J'adresse mes plus sincères remerciements à Monsieur Claude Delmas, son successeur à la direction de l'ICMCB, pour l'honneur qu'il m'a fait en présidant le jury d'examen, ainsi qu'à Messieurs Jean-Marie Tarascon (Laboratoire de Réactivité et de Chimie des Solides, Amiens) et Olivier Isnard (Laboratoire de Cristallographie, Grenoble) pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail, et à Madame Michèle Gupta (Thermodynamique et Physico-Chimie d'Hydrides et Oxydes, Orsay) pour avoir accepté de participer à ce jury de thèse.

Ma plus grande reconnaissance s'adresse à Bernard Chevalier et Jean-Louis Bobet qui m'ont encadré au cours de cette thèse et qui m'ont accordé leur confiance en me proposant cette étude. Les côtoyer a été pour moi un grand enrichissement, tant du point de vue scientifique qu'humain. Ils m'ont vraiment initié au métier de chercheur et à toutes ses contraintes que nous ne soupçonnons pas en tant qu'étudiants. De plus, j'ai pu grâce à eux participer à plusieurs congrès internationaux et à plusieurs formations qui m'ont permis de m'épanouir dans mon sujet et de mieux définir mon projet professionnel.

Je remercie également l'ensemble des permanents du groupe 4 (Bernard, Jean-Louis, François, Jacques, Etienne, Joël) qui par leur bonne humeur et leurs compétences scientifiques permettent de travailler dans un contexte très favorable et motivant.

En espérant n'omettre personne, je tiens à exprimer mes sincères remerciements à toutes les personnes ayant participé à ce travail. Tout d'abord François Weill avec qui nous

avons réalisé et interprété les clichés de diffraction électronique. J'ai approfondi mes connaissances en cristallographie à son contact. Ensuite, pour leur assistance ou leurs explications et dans l'ordre de la réalisation des expériences, je citerai Joël Villot pour son aide lors de la synthèse des intermétalliques (et pour ses conseils avisés lors des séances de pêche sur le bassin d'Arcachon), Eric Lebraud et Stanislas Pechev (diffraction des rayons X), Lydia Raison et Michel Lahaye (analyses microsonde), Rodolphe Decourt (mesures électriques), Alain Wattiaux et Léopold Fournés (spectroscopie Mössbauer), Dominique Denux (analyses thermiques), Samir Matar (calculs de structure de bande), ainsi que Claude Delmas, Cathy Denage, François Cansell et Etienne Duguet pour leur collaboration lors de l'étude des matériaux pour électrode négative de batteries Ni-MH. Enfin, je remercie le personnel administratif, le service « infrastructure » et les informaticiens, sans lesquels il ne serait pas possible de travailler dans de bonnes conditions.

Au cours de cette thèse, j'ai eu l'opportunité de travailler en collaboration avec des laboratoires extérieurs à l'ICMCB. Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Jorge Sanchez Marcos et Jesus Rodriguez Fernandez du CITIMAC (Santander, Espagne) avec qui nous avons effectué les déterminations de chaleur spécifique, Françoise Bourée (Laboratoire Léon Brillouin, Gif-sur-Yvette) et Olivier Isnard (Laboratoire de Cristallographie, Grenoble) avec qui nous avons effectué les expériences de diffraction neutronique et, pour ce dernier, d'absorption X. Ils m'ont permis de me familiariser avec ces différentes techniques. Les discussions des résultats ont été très fructueuses.

Je ne citerai pas, mais ils se reconnaîtront, tous les doctorants, stagiaires, post-doctorants, permanents qui ont permis d'animer dans la bonne humeur la vie intra- et extra-laboratoire.

Je terminerai en remerciant la famille et les amis qui m'ont soutenu, même de loin, et m'ont permis d'arriver à ce stade ultime des études universitaires. Surtout Jo qui a supporté pendant plus de deux ans, d'affronter les grèves et les retards de la SNCF qui raccourcissent encore plus nos trop courts week-ends.

*« Le savant le sait bien, lui, que sans la science l'homme ne serait qu'un stupide animal sottement occupé à s'adonner aux vains plaisirs de l'amour dans les folles prairies de l'insouciance, alors que la science, et la science seule, a su lui apporter patiemment, au fil des siècles, le parcmètre automatique et l'horloge pointeuse sans lesquels il n'est pas de bonheur terrestre possible. »*

Pierre Desproges, *Textes de Scène*





## Sommaire

Remerciements.....	2
Introduction.....	8
Chapitre I :.....	12
Généralités sur les hydrures métalliques et les propriétés physiques des intermétalliques à base de cérium.....	12
<b>I.A Généralités sur les hydrures métalliques.....</b>	<b>13</b>
I.A.1 Formation des hydrures.....	13
I.A.2 Caractérisation des hydrures.....	16
I.A.3 Utilisation des hydrures métalliques.....	17
I.A.3.a Stockage de l'hydrogène par voie solide-gaz.....	18
I.A.3.b Stockage électrochimique de l'hydrogène.....	19
I.A.3.c Modification des propriétés physiques des intermétalliques.....	22
<b>I.B Les composés ternaires à base de cérium.....</b>	<b>23</b>
I.B.1 Diagramme énergétique des intermétalliques à base de cérium.....	23
I.B.2 Effet Kondo et valence intermédiaire.....	24
I.B.3 Interaction magnétique indirecte RKKY et ordre magnétique.....	26
I.B.4. Compétition entre interactions de type Kondo et RKKY : diagramme de Doniach.....	27
I-B-5 Propriétés physiques des systèmes Kondo concentrés.....	29
I-B-5-a Fermions lourds.....	30
I-B-5-b Effets cristallographiques.....	31
I-B-5-c Fermions lourds supraconducteurs.....	31
I-B-5-d Isolants (ou semi-conducteurs) de type Kondo.....	33
I-B-5-e Comportement non-liquide de Fermi et transition de phase quantique.....	33
<b>I-C Modification par insertion d'hydrogène des propriétés physiques de composés à base de cérium.....</b>	<b>35</b>
I-C-1 Exemple de l'hydruration du cérium.....	35
I-C-2 Exemple de l'hydruration de CeRu <sub>2</sub> .....	39
I-C-3 Cas des intermétalliques CeTX (T = élément de transition, X = élément np <sup>1</sup> ou np <sup>2</sup> ).....	40
Chapitre II.....	42
Techniques expérimentales.....	42
<b>II-A Méthodes de synthèse.....</b>	<b>43</b>
II-A-1 Fusion au four à arc.....	43
II-A-2 Fusion au four à lévitation.....	45
II-A-3 Recuit des échantillons.....	46
II-A-4 Hydruration (ou deutération).....	46
<b>II-B Techniques de caractérisation.....</b>	<b>49</b>
II-B-1 Analyse par microsonde électronique (ou microsonde de Castaing).....	49
II-B-2 Diffraction des rayons X, des neutrons et des électrons.....	52
II-B-3 Mesures magnétiques au magnétomètre SQUID.....	56
II-B-4 Mesures électriques.....	57
II-B-5 Mesures de chaleur spécifique.....	58
II-B-6 Absorption X.....	60
II-B-7 Spectroscopie Mössbauer de <sup>119</sup> Sn.....	61

Chapitre III .....	62
Hydruration des composés de valence intermédiaire CeNiX (X = Al, Ga, In, Si, Ge) et du semi-conducteur Kondo CeNiSn.....	62
<b>III-A Propriétés cristallographiques des intermétalliques ternaires CeNiX : structures dérivant de la structure-type <math>AlB_2</math></b> .....	<b>63</b>
III-A-1 La structure hexagonale de type $AlB_2$ .....	64
III-A-2 Structures cristallines obtenues par déformation de la maille de type $AlB_2$ : cas de $CaIn_2$ et $CeCu_2$ .....	65
III-A-3 Structure obtenue par mise en ordre des atomes à l'intérieur des prismes trigonaux : cas de $ZrBeSi$ .....	66
III-A-4 Structures obtenues par déformation de la structure de type $ZrBeSi$ : cas de $LiGaGe$ , $TiNiSi$ et $ZrNiAl$ .....	67
III-A-5 La structure quadratique de type $LaPtSi$ .....	69
<b>III-B Cinétiques d'absorption d'hydrogène</b> .....	<b>70</b>
<b>III-C Modification de la compétition interactions RKKY – effet Kondo induite par hydruration</b> .....	<b>72</b>
III-C-1 Hydruration de $CeNiGe$ : diminution de l'effet Kondo et conservation d'un état de valence intermédiaire du cérium.....	72
III-C-2 Hydruration de $CeNiGa$ : d'un comportement de valence intermédiaire à celui d'un ordre magnétique à courte distance.....	79
III-C-2-a Les deux variétés allotropiques de $CeNiGa$ .....	79
III-C-2-b Propriétés magnétiques et électriques de $CeNiGa(LTF)$ et $(HTF)$ .....	84
III-C-2-c L'hydrure $CeNiGaH_{1,1(1)}$ : mise en évidence d'un ordre magnétique à courte distance.....	87
III-C-3 Hydruration de $CeNiAl$ : d'un comportement de paramagnétisme de Pauli à celui de cérium trivalent.....	100
III-C-4 Hydruration de $CeNiIn$ : obtention d'un ordre ferromagnétique.....	105
III-C-5 Hydruration de $CeNiSn$ : transition d'un état Kondo semi-conducteur à un état antiferromagnétique puis ferromagnétique.....	112
III-C-5-a Structure cristalline de $CeNiSn$ et de ses hydrures.....	112
III-C-5-b Comportement physique de $CeNiSn$ et ses hydrures.....	117
III-C-5-c Transition antiferromagnétique → ferromagnétique induite par l'hydruration de $Ce(Ni_{0,82}Cu_{0,18})Sn$ .....	124
III-C-5-d Etude par spectroscopie Mössbauer.....	127
<b>III-D Augmentation de la valence du cérium par hydruration : cas de <math>CeNiSi</math></b> .....	<b>132</b>
III-D-1 Structure de l'hydrure $CeNiSiH_y$ .....	132
III-D-2 Hydruration des siliciures isostructuraux $LaNiSi$ et $NdNiSi$ .....	138
III-D-3 Propriétés magnétiques de $CeNiSi$ et $CeNiSiH_{0,8(1)}$ .....	140
<b>III-E Conclusion</b> .....	<b>143</b>
Chapitre IV.....	147
Hydruration des composés présentant un caractère trivalent du cérium $CeCuX$ (X = Ga, Si, Ge, Sn).....	147
<b>IV-A Absorption d'hydrogène par les intermétalliques <math>CeCuX</math> (X = Ga, Si, Ge, Sn)</b> .....	<b>149</b>
<b>IV-B Propriétés structurales, électriques et magnétiques des hydrures <math>CeCuXH_y</math> (X = Ga, Si, Ge, Sn)</b> .....	<b>150</b>
IV-B-1 L'hydrure $CeCuGaH_{0,8(1)}$ .....	150

---

IV-B-2 L'hydrure $\text{CeCuSiH}_{1,35(10)}$ .....	154
IV-B-3 L'hydrure $\text{CeCuGeH}_{1,0(1)}$ .....	160
IV-B-4 L'hydrure $\text{CeCuSnH}_{0,2(1)}$ .....	166
IV-B-4-a Propriétés cristallographiques.....	166
IV-B-4-b Propriétés magnétiques.....	169
<b>IV-C Conclusion</b> .....	<b>171</b>
Chapitre V .....	173
Hydruration des composés $\text{CeMnSi}$ et $\text{CeMnGe}$ cristallisant dans une structure quadratique de type $\text{CeFeSi}$ . .....	173
<b>V-A La structure-type <math>\text{CeFeSi}</math></b> .....	<b>174</b>
<b>V-B Hydruration de <math>\text{CeMnGe}</math></b> .....	<b>175</b>
V-B-1 Cinétique d'hydruration. ....	175
V-B-2 Propriétés cristallographiques de $\text{CeMnGe}$ et $\text{CeMnGeH}_{1,1(1)}$ .....	176
V-B-3 Suppression de l'ordre magnétique du cérium et modification de l'ordre du manganèse par hydruration de $\text{CeMnGe}$ .....	178
<b>V-C Hydruration de <math>\text{CeMnSi}</math></b> .....	<b>181</b>
V-C-1 Propriétés cristallographiques de $\text{CeMnSi}$ et $\text{CeMnSiH}_{1,0(1)}$ . ....	181
V-C-2 Modification de l'ordre magnétique du manganèse par hydruration de $\text{CeMnSi}$ .....	183
<b>V-D Conclusion</b> .....	<b>186</b>
Conclusions et perspectives .....	187
Références .....	191
Annexe 1 .....	203
Liste des tableaux.....	205
Liste des figures .....	207



## *Introduction*

Les propriétés physiques des intermétalliques à base de cérium sont gouvernées par la force de l'interaction  $J_{cf}$  entre les électrons  $4f(\text{Ce})$  et ceux de la bande de conduction. En fonction de la valeur de  $J_{cf}$ , deux types d'interactions existent:

- l'interaction magnétique indirecte RKKY qui tend à induire un ordre magnétique à longue distance ;
- l'effet Kondo qui tend à désaimanter le système.

La compétition entre ces deux effets antagonistes donne naissance à de nombreuses propriétés physiques intéressantes, telles que valence intermédiaire du cérium, composés Kondo magnétiques, fermions lourds, verres de spin, supraconductivité non-conventionnelle,...

$J_{cf}$  dépend étroitement de la configuration électronique du composé et des distances interatomiques. Les propriétés physiques peuvent donc être modifiées en appliquant une pression isostatique (diminution des distances interatomiques et augmentation de  $J_{cf}$ ), en substituant un composant de l'intermétallique par un élément de rayon différent, ou par hydruration.

Dans ce dernier cas, l'insertion d'hydrogène modifie à la fois le volume molaire (effet de « pression négative ») et la densité d'états au niveau de Fermi (effet « chimique »), ce qui affecte les propriétés mécaniques, thermiques, optiques et surtout électriques et magnétiques de ces intermétalliques.

La description de la formation des hydrures métalliques, des différentes propriétés physiques des intermétalliques à base de cérium et d'exemples de modifications de ces dernières par hydruration fait l'objet du premier chapitre de ce mémoire.

L'objectif de ce travail a été d'étudier l'influence de l'hydruration sur les propriétés structurales, magnétiques et électriques des composés équiatomiques  $\text{CeTX}$  ( $T = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Cu}$  ;  $X = \text{élément } np^1 \text{ ou } np^2$ ). Les méthodes de synthèse et de caractérisation de ces intermétalliques et de leurs hydrures seront développées au chapitre II.

Ces composés ont été choisis car (i) ils cristallisent dans des structures de type quadratique  $\text{CeFeSi}$  ou dérivant du type hexagonal  $\text{AlB}_2$  qui présentent respectivement des

sites tétraédriques [Ce<sub>4</sub>] ou [Ce<sub>3</sub>T] susceptibles d'accueillir des atomes d'hydrogène et (ii) ils possèdent une grande variété de comportements physiques :

- les composés CeNiX (X = Al, Ga, In, Si, Ge, Sn) présentent un état de valence intermédiaire du cérium avec une large gamme de températures de Kondo. CeNiSn est en outre un semi-conducteur Kondo bien connu (chapitre III);
- les composés CeCuX (X = Ga, Si, Ge, Sn) peuvent présenter un ordre magnétique du cérium à basse température, lié à l'état trivalent de cet élément (chapitre IV);
- les composés CeMnX (X = Si, Ge) montrent aussi un ordre magnétique du sous-réseau de cérium à basse température mais aussi un ordre du sous-réseau de manganèse à plus haute température (chapitre V).

Compte-tenu de cette diversité de comportements avant hydratation, des éclaircissements sur le rôle de l'insertion d'hydrogène sont attendus, notamment sur la prédominance de l'effet de « pression négative » ou de l'effet « chimique ».

Il faut noter que la plupart des résultats présentés dans ce mémoire ont fait l'objet de publications auxquelles le lecteur pourra se référer :

**“The ternary gallide CeNiGa: polymorphism and hydrogen absorption.”**

B. Chevalier, J.-L. Bobet, E. Gaudin, M. Pasturel, J. Etourneau, *J. Solid State Chem.*, 168 (2002) 28-33.

**“Occurrence of ferromagnetic transition on hydrogen insertion in the ternary indide CeNiIn.”**

B. Chevalier, M.L. Kahn, J.-L. Bobet, M. Pasturel, J. Etourneau, *J. Phys.: Condens. Matter*, 14 (2002) L365-L368.

**“Structure and magnetic properties of the ternary gallides CeMGa (M = Mn, Co and Cu) and their hydrides.”**

B. Chevalier, J.-L. Bobet, M. Pasturel, E. Gaudin, J. Etourneau, *J. Alloys Compd.*, 356-357 (2003) 147-150.

**“Ferromagnetic behavior of the new hydride CeNiSnH<sub>1.8(2)</sub>.”**

B. Chevalier, J.-L. Bobet, M. Pasturel, E. Bauer, F. Weill, R. Decourt, J. Etourneau, *Chem. Mater.*, 15 (2003) 2181-2185.

**“Antiferromagnetic-ferromagnetic transition induced by the hydrogenation of the ternary stannide Ce(Ni<sub>0.82</sub>Cu<sub>0.18</sub>)Sn.”**

B. Chevalier, M. Pasturel, J.-L. Bobet, J. Etourneau, *Solid State Commun.*, 129 (2004) 179-182.

**“The new hydrides CeNiGeH<sub>1.6</sub> and CeCuGeH<sub>1.0</sub> crystallizing in the derivative hexagonal ZrBeSi-type structure.”**

B. Chevalier, M. Pasturel, J.-L. Bobet, F. Weill, R. Decourt, J. Etourneau, *J. Solid State Chem.*, 177 (2004) 752-759.

**“<sup>119</sup>Sn Mössbauer spectroscopy studies of hydrides deriving from the stannide CeNiSn.”**

B. Chevalier, A. Wattiaux, L. Fournes, M. Pasturel, *Solid State Sciences*, 6 (2004) 573-577.

**“Magnetic ordering induced by the hydrogenation of the ternary stannide CeNiSn.”**

B. Chevalier, M. Pasturel, J.-L. Bobet, J. Etourneau, O. Isnard, J. Sanchez Marcos, J. Rodriguez Fernandez, *J. Magn. Magn. Mater.*, 272-276 (2004) 576-578.

**“Unusual increase of the Kondo effect by hydrogenation: case of the ternary silicide CeNiSi.”**

M. Pasturel, J.-L. Bobet, O. Isnard, B. Chevalier, *J. Alloys Comp.*, acceptée.

**“Modification by hydrogenation of the CeCuSi magnetic behaviour.”**

M. Pasturel, J.-L. Bobet, F. Weill, B. Chevalier, *J. Alloys Compd.*, acceptée.

**“Hydrogenation of the ternary compounds CeNiX (X = Al, Ga, In, Si, Ge and Sn): influence on the valence state of cerium.”**

B. Chevalier, M. Pasturel, J.-L. Bobet, R. Decourt, J. Etourneau, O. Isnard, J. Sanchez Marcos, J. Rodriguez Fernandez, *J. Alloys Compd.*, acceptée.

**“Hydrogenation of the ternary silicides RENiSi (RE = Ce, Nd) crystallizing in the tetragonal LaPtSi-type structure.”**

M. Pasturel, F. Weill, F. Bourée, J.-L. Bobet, B. Chevalier, *J. Alloys Compd.*, soumise.

**“Influence of hydrogenation on the structural and magnetic properties of compounds based on cerium and crystallizing in the tetragonal CeFeSi-type structure.”**

B. Chevalier, M. Pasturel, J.-L. Bobet, O. Isnard, *J. Alloys Compd.*, soumise.



## *Chapitre I :*

*Généralités sur les hydrures métalliques et les propriétés physiques des intermétalliques à base de cérium.*

Dans ce chapitre, des généralités sur les hydrures métalliques seront présentées, notamment sur leur formation et les moyens utilisés pour les caractériser. Ensuite quelques rappels seront effectués sur les propriétés physiques des composés à base de cérium, qui dépendent fortement de l'hybridation entre les électrons 4f du cérium et ceux de la bande de conduction. Enfin, les conséquences de l'insertion d'hydrogène dans le réseau hôte sur les propriétés physiques de ce dernier seront décrites.

## **I.A Généralités sur les hydrures métalliques.**

### ***I.A.1 Formation des hydrures.***

Le premier hydrure métallique a été découvert en 1866 par Thomas Graham qui s'est aperçu qu'un réservoir à dihydrogène en palladium, étanche à température ambiante, voyait la pression de gaz diminuer lorsqu'il était chauffé [1], par formation d'un hydrure de palladium. Depuis, de très nombreux métaux et composés intermétalliques pouvant absorber (et éventuellement désorber) de l'hydrogène ont été mis en évidence [2].

Le terme hydrure est utilisé car, comme le montre le tableau I-1, l'hydrogène a une électronégativité (au sens de Pauling) supérieure à celle des métaux dans lesquels il s'insère. Il a donc tendance à attirer les électrons du métal et à prendre une charge apparente négative. Selon la différence d'électronégativité, la liaison métal-hydrogène est plus ou moins forte. Libowitz et Gibb [3, 4] ont classé les hydrures en trois grandes familles en fonction de la force de cette liaison :

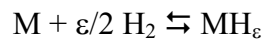
- les hydrures ioniques où la différence d'électronégativité est très importante. Les hydrures des éléments alcalins ou alcalino-terreux forment cette famille.
- les hydrures métalliques pour les éléments des groupes 3 à 10 ainsi que pour les lanthanides et les actinides.
- les hydrures covalents pour les éléments des groupes 11 à 14 pour lesquels la différence d'électronégativité est faible.

Ioniques		Métalliques								Covalents				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
<b>H</b> 2,1														
<b>Li</b> 0,98	<b>Be</b> 1,57											<b>B</b> 2,04	<b>C</b> 2,55	
LiH	(BeH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> cov;									Covalents complexes		BH <sub>x</sub>		
<b>Na</b> 0,93	<b>Mg</b> 1,31											<b>Al</b> 1,61	<b>Si</b> 1,9	
NaH	MgH <sub>2</sub>											(AlH <sub>3</sub> ) <sub>n</sub>	SiH <sub>x</sub>	
<b>K</b> 0,82	<b>Ca</b> 1	<b>Sc</b> 1,36	<b>Ti</b> 1,54	<b>V</b> 1,63	<b>Cr</b> 1,66	<b>Mn</b> 1,55	<b>Fe</b> 1,83	<b>Co</b> 1,88	<b>Ni</b> 1,91	<b>Cu</b> 1,9	<b>Zn</b> 1,65	<b>Ga</b> 1,81	<b>Ge</b> 2,01	
KH	CaH <sub>2</sub>	ScH <sub>2</sub>	TiH <sub>2</sub>	VH VH <sub>2</sub>	CrH CrH <sub>2</sub>	-	-	-	NiH	CuH	(ZnH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	(GaH <sub>3</sub> ) <sub>n</sub>	GeH <sub>x</sub>	
<b>Rb</b> 0,82	<b>Sr</b> 0,95	<b>Y</b> 1,22	<b>Zr</b> 1,33	<b>Nb</b> 1,6	<b>Mo</b> 2,16	<b>Tc</b> 1,9	<b>Ru</b> 2,2	<b>Rh</b> 2,28	<b>Pd</b> 2,2	<b>Ag</b> 1,93	<b>Cd</b> 1,69	<b>In</b> 1,78	<b>Sn</b> 1,96	
RbH	SrH <sub>2</sub>	YH <sub>2-3</sub>	ZrH <sub>2</sub>	NbH NbH <sub>2</sub>	-	-	-	-	PdH	-	(CdH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	(InH) <sub>n</sub> (InH <sub>3</sub> ) <sub>n</sub>	SnH <sub>4</sub> Sn <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	
<b>Cs</b> 0,79	<b>Ba</b> 0,89	<b>La</b> 1,1	<b>Hf</b> 1,3	<b>Ta</b> 1,5	<b>W</b> 2,36	<b>Re</b> 1,9	<b>Os</b> 2,2	<b>Ir</b> 2,2	<b>Pt</b> 2,28	<b>Au</b> 2,54	<b>Hg</b> 2	<b>Tl</b> 2,04	<b>Pb</b> 2,33	
CsH	BaH <sub>2</sub>	LaH <sub>2-3</sub>	HfH <sub>2</sub>	TaH	-	-	-	-	-	-	(HgH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	(TlH) <sub>n</sub> (TlH <sub>3</sub> ) <sub>n</sub>	PbH <sub>4</sub>	
		<b>Ac</b> 1,1												
		AcH <sub>2</sub>												
<b>Ce</b> 1,12	<b>Pr</b> 1,13	<b>Nd</b> 1,14	<b>Pm</b> 1,13	<b>Sm</b> 1,17	<b>Eu</b> 1,2	<b>Gd</b> 1,2	<b>Tb</b> 1,1	<b>Dy</b> 1,22	<b>Ho</b> 1,23	<b>Er</b> 1,24	<b>Tm</b> 1,25	<b>Yb</b> 1,1	<b>Lu</b> 1,27	
CeH <sub>2-3</sub>	PrH <sub>2-3</sub>	NdH <sub>2-3</sub>		SmH <sub>2-3</sub>	EuH <sub>2</sub>	GdH <sub>2-3</sub>	TbH <sub>2-3</sub>	DyH <sub>2-3</sub>	HoH <sub>2-3</sub>	ErH <sub>2-3</sub>	TmH <sub>2-3</sub>	YbH <sub>2-3</sub>	LuH <sub>2-3</sub>	
<b>Th</b> 1,3	<b>Pa</b> 1,5	<b>U</b> 1,38	<b>Np</b> 1,36	<b>Pu</b> 1,28	<b>Am</b> 1,3									
ThH <sub>2</sub> Th <sub>4</sub> H <sub>15</sub>	PaH <sub>2</sub>	UH <sub>3</sub>	NpH <sub>2-3</sub>	PuH <sub>2-3</sub>	AmH <sub>2-3</sub>									

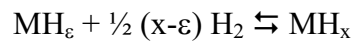
Tableau I-1 Classification périodique des éléments donnant leur électronégativité (échelle de Pauling) et les différents hydrures formés.

La formation d'un hydrure se déroule en trois étapes, selon le schéma généralement admis :

- Formation d'une solution solide (notée phase  $\alpha$ ) suivant la réaction :



- Diffusion des atomes d'hydrogène à l'intérieur du réseau cristallin jusqu'à saturation et formation de la phase hydrure (notée  $\beta$ ), suivant la réaction :



- Dissolution de l'hydrogène dans la phase  $\beta$ .

Un hydrure ne peut se former que si certaines règles sont respectées. De nombreux auteurs ont tenté de déterminer pourquoi certains intermétalliques absorbent l'hydrogène et d'autres non, pourquoi certains hydrures sont stables et quels facteurs influencent la stœchiométrie. Les hypothèses émises sur le nombre de coordination [5], la modification de la structure de bande [6], la compressibilité [7], l'énergie libre des sites cristallographiques [8] ou l'enthalpie de formation des hydrures [9, 10] s'accordent en général sur un composé ou une famille mais ne sont pas généralisables à tous les hydrures. Les travaux de Shoemaker et al. (sur les phases de Laves) [11] et de Westlake (notamment sur les hydrures dérivant de  $LaNi_5$ ) [12, 13] ont permis de déterminer des règles, basées sur des considérations géométriques, pour la formation des hydrures:

- pour des raisons électrostatiques, la distance minimale entre deux atomes d'hydrogène insérés doit être de 2,1 Å ;
- le site qui accueille l'hydrogène (en général de symétrie tétraédrique, mais aussi octaédrique voire triangulaire dans le cas des terres rares) doit avoir un rayon sphérique minimal de 0,4 Å ;
- deux tétraèdres présentant une face commune ne peuvent accueillir un ion hydrure simultanément ;
- lorsque plus d'un site satisfait à la condition de taille, l'occupation se fera dans celui donnant l'empilement d'hydrogène le plus compact, tout en respectant la règle de distance minimale ;
- les sites les plus gros seront occupés en priorité sauf s'ils contreviennent à une des règles précédentes (remarque : des sites trop volumineux ne permettront pas la formation d'hydrures stables) ;

- des sites de faible priorité au regard des règles précédentes pourront être occupés s'ils jouent un rôle important dans les mécanismes de diffusion.

Il faut toutefois noter que depuis l'énoncé de ces règles au début des années 1980, de nombreuses études par diffraction neutronique sur des deutérures ont été menées et quelques exceptions à ces règles ont été relevées. Par exemple, Vajeeston et al. [14] ont signalé des distances entre atomes d'hydrogène  $d_{H-H}$  comprises entre 1,635 Å et 1,562 Å dans les hydrures  $RENiInH_{1,333}$  (RE = La, Ce, Nd).

### ***1.A.2 Caractérisation des hydrures.***

Les hydrurations et déshydrations sont des réactions chimiques caractérisées par des données cinétiques et thermodynamiques:

- les mesures de cinétiques donnent la quantité d'hydrogène absorbé en fonction du temps à une température et une pression données. La cinétique d'absorption est en général du premier ordre et il est donc facile de remonter aux constantes cinétiques pour un composé. Ces mesures permettent aussi de tracer les courbes  $\frac{dF}{dT} = f(F)$ , où F est la fraction d'hydrure formé. L'allure des courbes permet de déterminer l'étape limitante de la formation de l'hydrure [15].
- les données thermodynamiques sont obtenues à partir du tracé des courbes p-c-T (pression, composition, température) (fig. I-1(a)) : la composition de l'hydrure est déterminée en fonction de la pression à une température donnée. Ces courbes présentent trois domaines distincts : à basse pression, la solution solide  $\alpha$ , contenant peu d'hydrogène se forme. Ensuite l'hydrure se forme à pression constante appelée pression d'équilibre, et les deux phases  $\alpha$  et  $\beta$  coexistent. Enfin, une solubilisation d'hydrogène dans l'hydrure est possible à forte pression. Des mesures à diverses températures permettent de déterminer différentes pressions d'équilibre et de calculer, grâce à la loi de Van't Hoff, les données thermodynamiques de formation de l'hydrure (fig I-1(b)):

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K_{eq} \text{ avec } K_{eq} = \frac{a(MH_x)}{a(M).f(H_2)} \approx \frac{1}{P(H_2)}$$

où a représente l'activité et f la fugacité du composé.

A l'équilibre,  $\Delta G = 0$  et la loi de Van't Hoff s'exprime:

$$\frac{\Delta H^\circ}{RT} - \frac{\Delta S^\circ}{R} = \ln P_{\text{eq}}(\text{H}_2)$$

Ainsi, le tracé de la droite  $\ln P_{\text{eq}}(\text{H}_2) = f(1/T)$  permet d'obtenir les valeurs de  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$ . Les hydrures dits stables présentent des enthalpies de formation inférieures à  $-38 \text{ J.mol}^{-1}$  à température ambiante et pression atmosphérique [16].

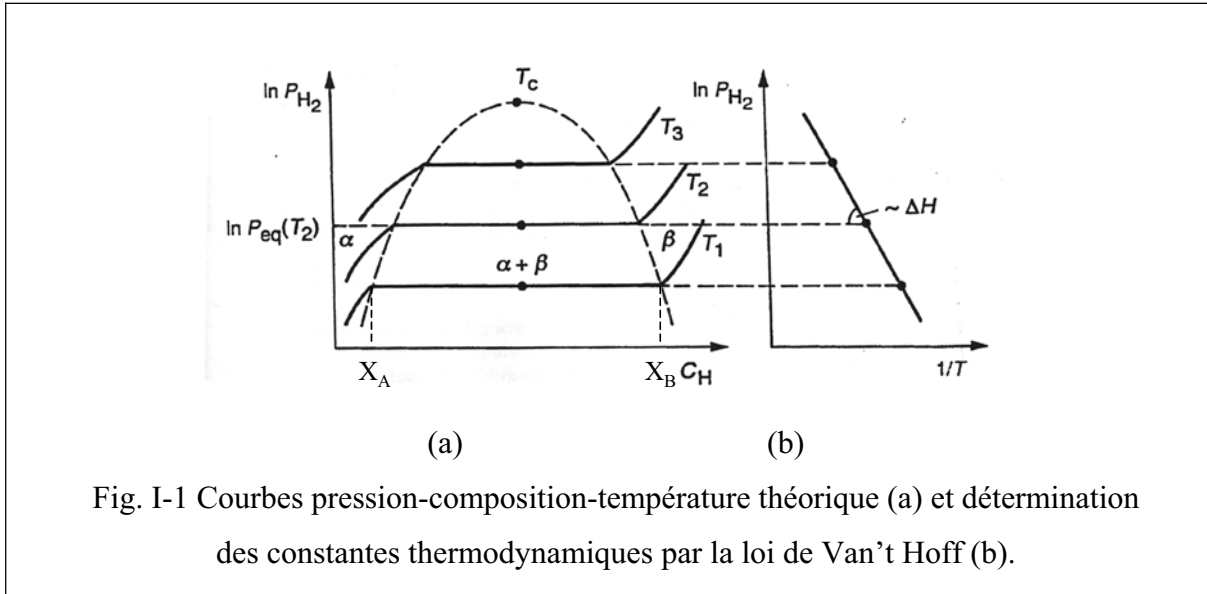


Fig. I-1 Courbes pression-composition-température théorique (a) et détermination des constantes thermodynamiques par la loi de Van't Hoff (b).

Expérimentalement, deux phénomènes en désaccord avec la théorie sont observés. D'une part, le palier de pression (plateau d'équilibre) est plus ou moins incliné. Des gradients (i) de composition en hydrogène et (ii) de température au sein de la phase intermétallique semblent à l'origine de ce comportement [17]. D'autre part, il existe en général une hystérésis entre la pression d'absorption et celle de désorption. Le désordre et les contraintes générées par la variation du volume de maille [18, 19], la création de défauts de composition [20] ainsi que les déformations plastiques peuvent expliquer cette hystérésis [21].

### ***1.A.3 Utilisation des hydrures métalliques.***

Dans ces hydrures, l'hydrogène est inséré dans les sites cristallographiques du métal et de ce fait :

- l'hydrogène n'est plus « libre » de ses mouvements et sa réactivité est donc diminuée.

- la maille dans laquelle s'insère l'hydrogène est dilatée et donc les distances interatomiques sont modifiées. Les propriétés physiques évoluent en conséquence.

Plusieurs applications découlent de ce comportement, notamment le stockage de l'hydrogène ou la modification de propriétés spécifiques comme présenté maintenant.

### I.A.3.a Stockage de l'hydrogène par voie solide-gaz

La combustion du dihydrogène, comme le montre l'équation ci-dessous, est non polluante et très énergétique :



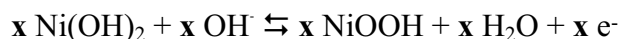
Son utilisation comme carburant dans un avenir proche est donc envisagée. Deux problèmes majeurs restent toutefois à surmonter : les méthodes de synthèse actuelles sont soit polluantes (craquage d'hydrocarbures), soit d'un rendement trop faible (électrolyse de l'eau) pour produire du dihydrogène en quantité suffisante. De plus l'hydrogène est un gaz dangereux car il est explosif en présence d'air (de 4 % à 75% volumique). Son stockage sous forme d'hydrure métallique permet d'apporter une réponse à ce dernier problème : l'hydrogène lié chimiquement au métal ne peut plus réagir spontanément avec l'air. Ce type de stockage présente aussi l'avantage d'une grande capacité volumique de stockage, proche de celle de l'hydrogène liquide.

Afin de pouvoir absorber et désorber de l'hydrogène pour des applications courantes (carburant automobile,...), la pression d'équilibre doit être proche de la pression atmosphérique à la température ambiante et les cinétiques d'absorption doivent être assez élevées. Aujourd'hui, ce sont des intermétalliques dérivés de  $\text{LaNi}_5$  qui présentent le meilleur accord avec ce cahier des charges [22]. Toutefois, les travaux actuels s'orientent vers la recherche de matériaux plus légers (pour améliorer la capacité massique) et moins coûteux. Dans cette optique, le magnésium activé par broyage mécanique avec des additifs (éléments de transition, oxydes,...) [23-25] ou des composés binaires de type AB ou  $\text{AB}_2$  (par exemple  $\text{FeTi}$ ,  $\text{ZrCr}_2$ ,...) [26, 27] semblent prometteurs.

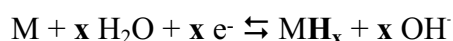
### I.A.3.b Stockage électrochimique de l'hydrogène.

Jusqu'à présent, seule la voie solide/gaz a été largement évoquée pour insérer de l'hydrogène dans des métaux. Or il est aussi possible de former les hydrures par voie électrochimique. Cette technique est notamment utilisée dans les accumulateurs « Ni-MH » (nickel-métal hydrure) où les réactions sont:

- à l'électrode positive:



- à l'électrode négative:



Cette réaction se fait par échange d'atomes d'hydrogène sans passage par l'état gazeux.

La capacité d'une telle électrode est donnée par la relation:

$$C_{\text{th}} = \frac{x \cdot 96500}{M \cdot 3600} \text{ (mAh/g)}$$

où  $x$  est le nombre d'électrons (et donc de H) échangé et  $M$  la masse molaire du métal ou de l'intermétallique.

A l'heure actuelle, les matériaux utilisés à l'électrode positive dérivent de l'hydroxyde de nickel et ceux utilisés à l'électrode négative dérivent de  $\text{LaNi}_5$ . Pour ces derniers, le lanthane est en général remplacé par le mischmetal (noté Mm, mélange naturel de terres rares de composition  $\text{La}_{0,53}\text{Ce}_{0,33}\text{Nd}_{0,11}\text{Pr}_{0,015}\text{Zr}_{0,015}$ ) pour des raisons de coût, tandis que de nombreux éléments sont substitués au nickel pour améliorer les cinétiques de sorption et la stabilité en cyclage du matériau. Les travaux récents de Baddour-Hadjean et al. sur  $\text{MmNi}_{3,85}\text{Mn}_{0,27}\text{Al}_{0,27}\text{Co}_{0,36}$  [28] montrent que ce matériau présente une capacité d'environ 280 mAh/g avec une bonne stabilité en cyclage (240 mAh/g après 70 cycles).

Les technologies utilisant des accumulateurs sont de plus en plus nombreuses (téléphonie et informatique portable,...) et la demande en énergie ne cesse de croître. Le développement de matériaux possédant une meilleure capacité et moins coûteux est donc nécessaire. Depuis les travaux de Lei et al. en 1994 [29], les mélanges amorphes « MgNi » obtenus par mécanosynthèse sont intensivement étudiés. En effet leur capacité théorique est



d'environ 580 mAh/g (correspondant à l'absorption de 1,8 H par « MgNi » obtenue en voie solide/gaz [30]), valeur très supérieure à celle des composés de type  $\text{LaNi}_5$ , pour un coût bien inférieur.

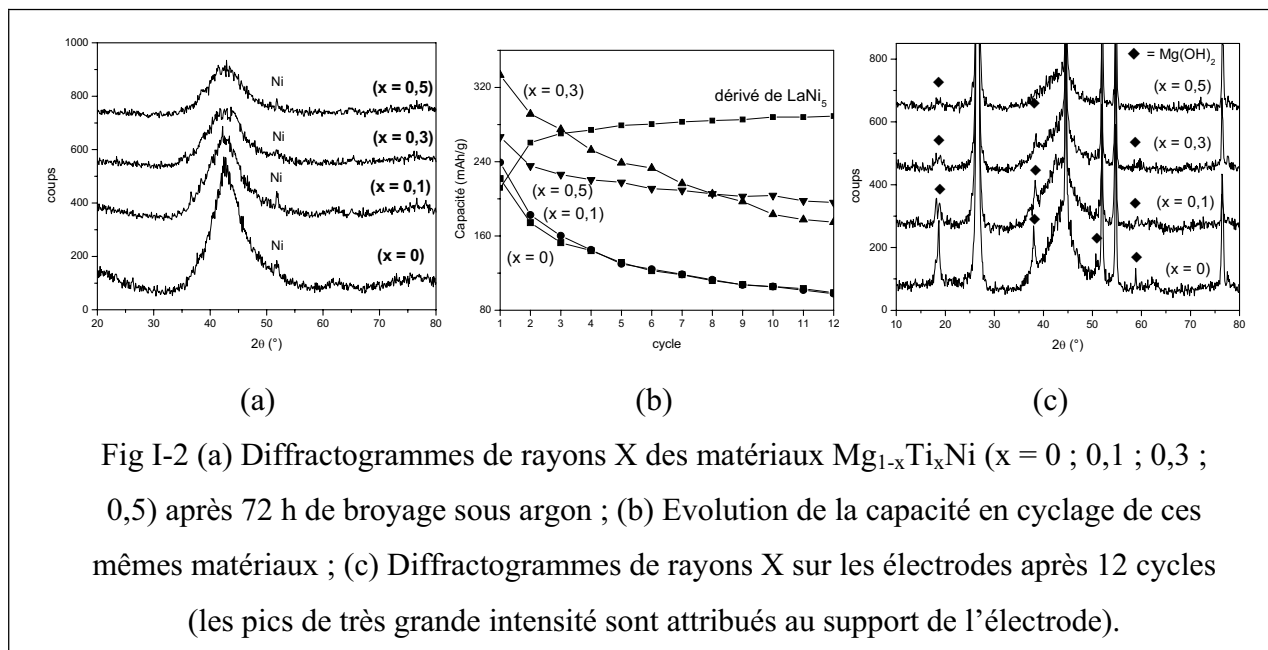


Fig I-2 (a) Diffractogrammes de rayons X des matériaux  $\text{Mg}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Ni}$  ( $x = 0 ; 0,1 ; 0,3 ; 0,5$ ) après 72 h de broyage sous argon ; (b) Evolution de la capacité en cyclage de ces mêmes matériaux ; (c) Diffractogrammes de rayons X sur les électrodes après 12 cycles (les pics de très grande intensité sont attribués au support de l'électrode).

Le problème majeur de ces matériaux est leur très mauvaise tenue en cyclage. En effet, le magnésium est corrodé par l'électrolyte (solution aqueuse de KOH concentrée) et forme  $\text{Mg(OH)}_2$  qui ne peut plus s'hydrurer. Différents modes de protection ont été envisagés, notamment l'utilisation de solutions solides à base de « MgNi » (i.e.  $\text{Mg}_{1-x}\text{M}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}'_y$ ) [31, 32] ou le traitement de surface [33]. A titre d'exemple, les figures I-2 et I-3 montrent certains résultats que nous avons obtenus [34], par substitution de titane au magnésium ou par recouvrement de la poudre de « MgNi » par du cuivre en milieu fluide supercritique.

La figure I-2(a) met en évidence une efficacité accrue du broyage mécanique, soit une meilleure amorphisation du matériau, lorsque la teneur en titane augmente pour les mélanges  $\text{Mg}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Ni}$  ( $x = 0 ; 0,1 ; 0,3 ; 0,5$ ). La figure I-2(b) confirme cette observation avec une capacité initiale (cycle 1) qui augmente avec la teneur en titane. L'exception de  $\text{Mg}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{Ni}$  provient de la faible teneur en Mg qui est l'élément le plus absorbant du mélange. Après 12 cycles, la capacité est d'autant plus importante que la proportion de titane est importante. La diffraction des rayons X sur les électrodes après cyclage (figure I-2(c)) permet de vérifier que le titane limite la formation de  $\text{Mg(OH)}_2$ , la diminution de l'intensité des pics attribuables à cet hydroxyde ne pouvant pas être uniquement due à la moindre quantité de Mg. L'hypothèse

la plus généralement admise, basée sur des analyses par XPS, serait que le titane forme, au cours des cycles, une couche de passivation de  $\text{TiO}_2$  à la surface des grains [35].

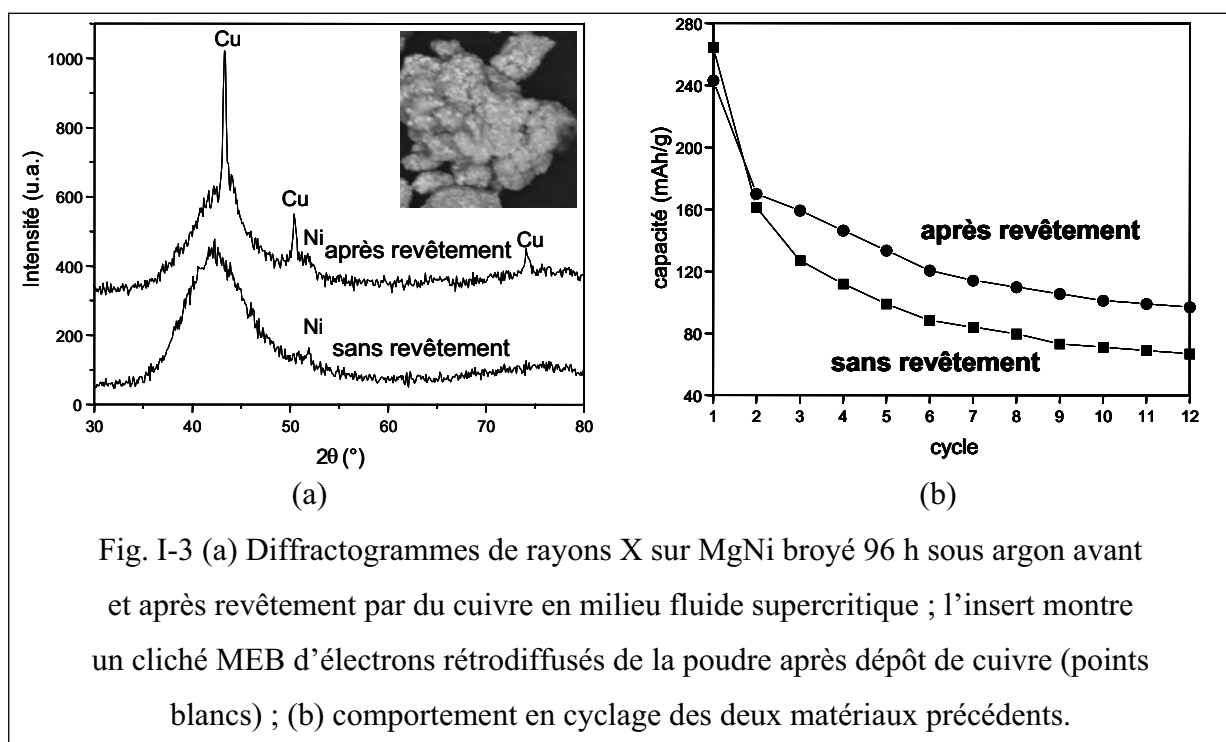


Fig. I-3 (a) Diffractogrammes de rayons X sur MgNi broyé 96 h sous argon avant et après revêtement par du cuivre en milieu fluide supercritique ; l'insert montre un cliché MEB d'électrons rétrodiffusés de la poudre après dépôt de cuivre (points blancs) ; (b) comportement en cyclage des deux matériaux précédents.

Si la protection par le titane est liée à la formation d'une couche protectrice de  $\text{TiO}_2$ , alors le dépôt d'un film à la surface de la poudre devrait permettre d'améliorer la tenue en cyclage du matériau. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons essayé de recouvrir la poudre de « MgNi » par un film de cuivre en milieu fluide supercritique, grâce à la technologie disponible à l'institut [36]. La diffraction des rayons X (figure I-3(a)) après traitement détecte la présence de cuivre métallique. Les courbes de cyclage électrochimique (figure I-3(b)) mettent en évidence une protection en cyclage, avec une capacité au bout de douze cycles supérieure pour l'échantillon traité ; toutefois, la protection n'est que partielle. Une explication pourrait être soit l'inhomogénéité du dépôt observée par microscopie électronique à balayage (insert dans la figure I-3(a) : les tâches claires correspondent aux clusters de cuivre) qui ne protège pas toute la surface, soit une décrépitation lors du cyclage qui crée de nouvelles surfaces non protégées, soit une combinaison des deux. Des tentatives d'amélioration de ces différents traitements n'ont pas apporté de résultats significativement meilleurs.

### I.A.3.c Modification des propriétés physiques des intermétalliques.

Celle-ci découle de l'augmentation des distances interatomiques consécutive à l'augmentation du volume de maille, mais aussi du changement dans la structure électronique lors de l'insertion d'hydrogène. Par exemple, l'hydruration modifie les propriétés :

- mécaniques : un hydrure possède rarement les mêmes propriétés mécaniques que le métal dont il est issu. Un phénomène visible est la décrépitation de certains métaux lors de l'insertion d'hydrogène : les contraintes mécaniques engendrées par celle-ci sont telles que le bloc de métal peut être pulvérisé. De nombreuses études mécaniques sur les hydrures ont été publiées ces dernières années. Par exemple, Leisure et al. [37] ont montré que le module de cisaillement élastique de  $TaV_2H_x$  augmente avec  $x$ , tandis que Fabre et al. [38] ont montré une diminution de 10 % du module d'Young par hydruration du palladium.
- thermiques : la conductivité thermique  $K$  d'un intermétallique est intimement liée à la configuration du nuage électronique ( $K = \frac{\pi^2 \cdot n \cdot k_B^2 \cdot T \cdot l}{3 \cdot m_e \cdot v_f}$  où  $n$  est la concentration en électrons,  $l$  le libre parcours moyen des électrons et  $v_f$  leur vitesse au niveau de Fermi). Elle sera donc modifiée après hydruration. Par exemple, Uno et al. ont mis en évidence une légère diminution de la conductivité thermique lors de l'hydruration du zirconium [39]. La modification de cette conductivité est un paramètre important dans l'étude du dimensionnement des réservoirs à hydrogène car la formation des hydrures métalliques est exothermique et une bonne évacuation de la chaleur est donc nécessaire [40].
- optiques : l'insertion d'hydrogène modifie aussi l'indice de réfraction d'un métal. Cette propriété va permettre d'utiliser de nombreuses méthodes spectroscopiques pour caractériser les hydrures [41]. Remhof et al. l'ont utilisé pour déterminer les caractéristiques de la diffusion de l'hydrogène dans une couche d'yttrium car  $Y$ ,  $YH_2$  et  $YH_3$  ont des indices de réfraction différents [42].

Les modifications des propriétés magnétiques, électriques, et de chaleur spécifique, qui sont au cœur de ce travail seront présentées plus en détail dans la suite de ce chapitre.

## I.B Les composés ternaires à base de cérium.

Le numéro atomique du cérium est 58, correspondant à une configuration  $[\text{Xe}]4f^1 5d^1 6s^2$ . Dans les intermétalliques, ses électrons 6s et 5d participent en général à la bande de conduction et ne sont donc plus localisés sur le cérium qui apparaît trivalent ( $\text{Ce}^{3+}$ ). La perte de son électron 4f pourrait lui conférer un caractère tétravalent ( $\text{Ce}^{4+}$ ) mais très peu d'intermétalliques à base de cérium présentent ce caractère. Toutefois, les propriétés physiques du cérium, présentées par la suite, sont telles que sa valence peut être comprise entre ces deux états extrêmes.

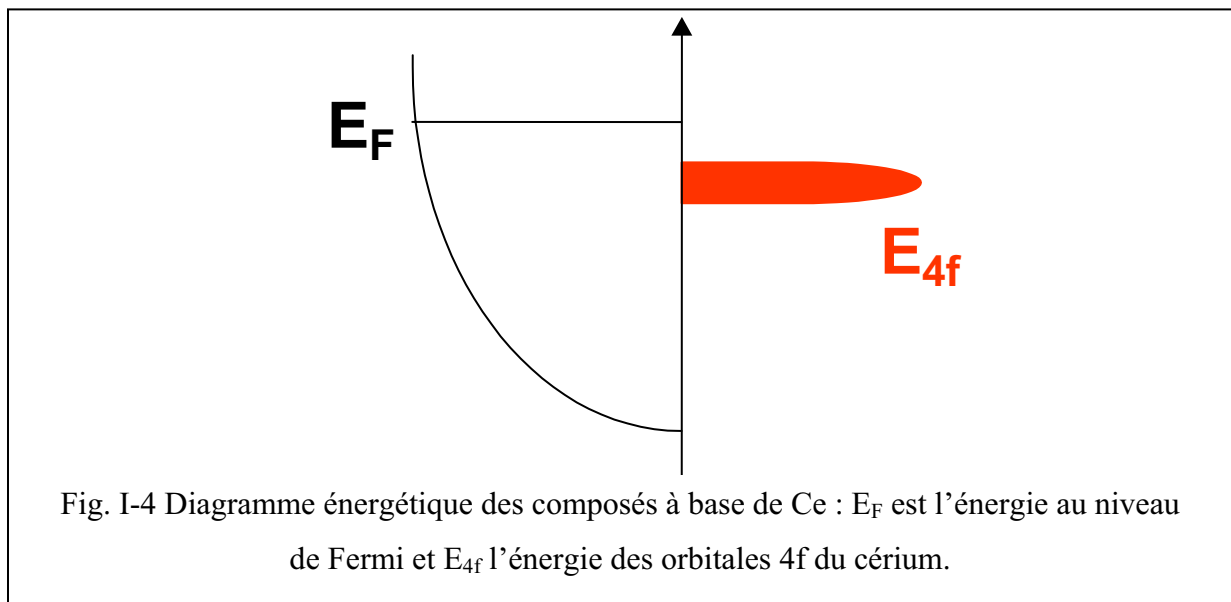
Dans le cas du cérium trivalent, la configuration  $4f^1$  permet de remonter aux nombres quantiques orbital  $L = 3$ , de spin  $S = 1/2$  et cinétique  $J = 5/2$  (soit un état fondamental  $^2F_{5/2}$ ) et au facteur de Landé  $g$  :

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} = 6/7$$

et donc au moment magnétique effectif  $\mu_{\text{eff}}$  :

$$\mu_{\text{eff}} = g \cdot \mu_B \cdot \sqrt{J(J+1)} = 2,54 \mu_B \text{ où } \mu_B \text{ est le magnéton de Bohr.}$$

### I.B.1 Diagramme énergétique des intermétalliques à base de cérium.



Le diagramme énergétique des intermétalliques à base de cérium se caractérise par la proximité entre le niveau de Fermi ( $E_F$ ) et celui des orbitales 4f ( $E_{4f}$ ) (figure I-4). Cette proximité énergétique permet un couplage entre les électrons de conduction et les électrons 4f. On parle alors de systèmes à électrons fortement corrélés. Le couplage se traduit par une intégrale d'échange notée  $J_{cf}$ .  $J_{cf}$  est fortement dépendante du recouvrement entre les orbitales 4f du cérium et les orbitales nd de l'élément de transition. Ce recouvrement est lui même fonction des distances et de l'orientation spatiale entre ces atomes.  $J_{cf}$  s'exprime sous la forme  $J_{cf} = \frac{V_{cf}^2}{E_F - E_{4f}}$  où  $V_{cf}$  est l'élément de matrice correspondant au recouvrement entre les fonctions d'onde des orbitales 4f et celles de la bande de conduction. De la force de l'interaction dépendent deux effets antagonistes : l'effet Kondo [43] et le couplage magnétique indirect de type RKKY (i.e. Ruddermann, Kittel, Kasuya, Yosida [44-46]), présentés par la suite.

*Remarque* : Le niveau d'énergie des orbitales nd des éléments de transition éventuellement alliés avec le cérium est en général inférieur au niveau de Fermi. Ces orbitales apparaissent alors remplies et l'élément de transition n'est pas porteur de moment magnétique. Les composés à base de manganèse ou possédant une très grande teneur en élément de transition ( $Nd_2Fe_{14}B$ ,  $SmCo_5$ ,...) peuvent faire exception à cette règle.

### ***1.B.2 Effet Kondo et valence intermédiaire.***

Sa découverte remonte à 1964 par Kondo [43] qui justifiait ainsi une observation expérimentale : certains alliages d'éléments de transition ou d'alcalino-terreux (Cu, Ag, Au, Mg, Zn,...) avec une impureté magnétique diluée (Cr, Mn, Fe, Mo, Re, Os,...) présentent un minimum dans leur courbe de résistivité électrique en fonction de la température.

L'effet Kondo correspond au piégeage antiferromagnétique d'un électron de la bande de conduction par un électron 4f du cérium et est décrit par un hamiltonien :

$$H_K = -2J_{cf}\vec{S}_f \cdot \vec{S}_d$$

où  $\vec{S}_f$  est le spin de l'atome de cérium et  $\vec{S}_d$  est le spin de l'électron de conduction. Une valeur négative de  $J_{cf}$  est indispensable pour obtenir un couplage antiferromagnétique.

Cette interaction se produit en-dessous d'une température dite température de Kondo et notée  $T_K$  :

$$T_K = A \cdot \exp\left(-\frac{1}{N(E_F)J_{cf}}\right) \quad \text{où } N(E_F) \text{ est la densité d'états au niveau de Fermi et } A \text{ une}$$

constante de proportionnalité.

Cet effet est en général identifié à partir des mesures de résistivité électrique qui présente un comportement linéaire en fonction de  $\ln T$  au-dessus de  $T_K$ .

La susceptibilité magnétique change aussi de loi d'évolution : au-dessus de  $T_K$ , elle suit la loi de Curie-Weiss, soit  $\chi = \frac{C}{T+\theta}$  ; en-dessous de  $T_K$ , elle suit une loi de type [47] :

$$\chi \propto 1 - A\left(\frac{T}{T_K}\right)^2$$

Le tableau I-2 résume les lois suivies par des systèmes Kondo dilués à  $T \ll T_K$  et  $T \gg T_K$ .

	$T \gg T_K$	$T \ll T_K$
Résistivité électrique	$\propto A + B \ln T$	$\propto 1 - B(T/T_K)^2$
Conductivité thermique	$\propto (1 + C \ln T)/T$	$\propto 1/T$
Susceptibilité magnétique	$\propto 1/(T + \theta)$	$\propto 1 - E(T/T_K)^2$
Chaleur spécifique	$= \gamma T + \beta T^3$	$\propto T$

Tableau I-2 Lois de dépendance à la température des principales propriétés physiques des intermétalliques à base de cérium au-dessus et en-dessous de la température de Kondo.

Dans le cas des composés à base de cérium, les mesures de susceptibilité magnétique devraient, en l'absence d'effet Kondo, conduire à l'obtention d'un moment magnétique effectif de  $2,54 \mu_B$ , correspondant au cérium trivalent. Mais le moment effectif est diminué par l'effet Kondo. La valence du cérium ne peut plus être considérée comme +3 mais est comprise entre +3 et +4. On parle alors de « valence intermédiaire » du cérium.

Des mesures sur ces composés par des techniques dont le temps de réponse est inférieur au temps de « fluctuation de valence » ( $\tau_{vf}$ ), telles que la spectroscopie de photoélectrons X (XPS), ont permis de mettre en évidence la présence des deux états de valence extrême [48]. L'état de valence intermédiaire est donc un état où chaque ion de cérium fluctue entre deux états de valence : l'état  $4f^1$  lorsqu'il n'est pas couplé à un électron de la bande de conduction, l'état  $4f^0$  lorsqu'il est couplé par effet Kondo. Les mesures de

susceptibilité magnétique donnent un résultat de mesure moyen, sur un temps plus long, d'où un  $\mu_{\text{eff}}$  moyen.

La théorie de Kondo ne justifie pas tous les phénomènes observés. De très nombreuses théories, souvent basées sur des calculs complexes et à des buts quantitatifs ont été élaborées, comme le modèle (i) d'Anderson [49], (ii) de niveau résonnant [50], (iii) de normalisation de groupe [51], (iv) de « Bethe ansatz » [52],...qui sont présentés dans les revues d'Edelstein [47] et de Lawrence [41]. Les comportements décrits par la suite dans ce chapitre d'introduction resteront toutefois qualitatif pour une compréhension plus aisée.

Les calculs de Kondo qui ont permis d'établir sa théorie ne sont en fait valides que pour de très faibles concentrations en impuretés magnétiques, de l'ordre de quelques centaines de ppm. Pourtant les travaux d'Edelstein [53] et ceux de Coqblin et Blandin [54] en 1968 ont montré que des systèmes à forte concentration en moments magnétiques (comme les composés CeTX étudiés lors de cette thèse) peuvent avoir un comportement proche de celui des alliages dilués. Par exemple le comportement de  $\mu_{\text{eff}}$  qui diminue avec la température pour tendre vers 0 est conservé [53, 55]. Ces systèmes sont alors qualifiés de systèmes Kondo concentrés.

### ***1.B.3 Interaction magnétique indirecte RKKY et ordre magnétique.***

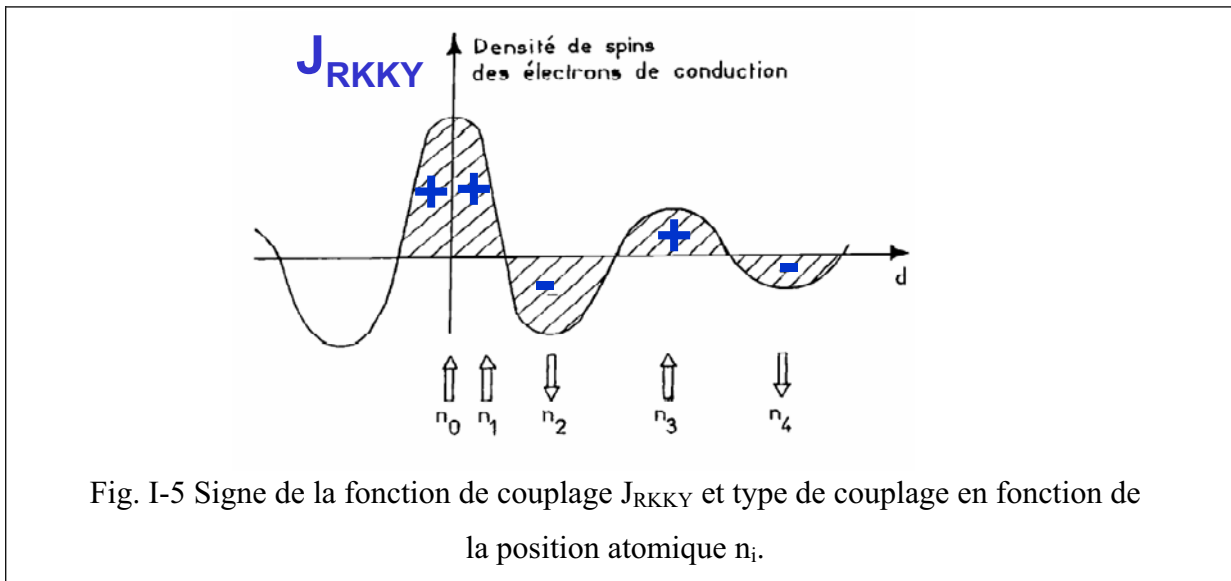
Cette interaction [44-46] justifie l'existence d'ordre magnétique dans les composés à base de terres rares. Il correspond à un couplage magnétique indirect entre deux de ces atomes. Ce couplage ne peut être direct compte-tenu de la faible extension radiale des orbitales 4f des lanthanides. Il se fait donc de manière indirecte via les électrons de la bande de conduction, grâce au fort couplage  $J_{\text{cf}}$ . L'hamiltonien d'échange  $H_{\text{RKKY}}$  entre les spins  $\vec{S}_i$  et  $\vec{S}_j$  des ions magnétiques i et j, distants de  $R_{ij}$ , s'exprime donc :

$$H_{\text{RKKY}} = - J_{\text{RKKY}} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad \text{avec } J_{\text{RKKY}} = -9\pi \cdot \frac{J_{\text{cf}}^2}{E_{\text{F}}} \cdot n^2 \cdot F(2k_{\text{F}}R_{ij})$$

où n est le nombre d'électrons de conduction par site magnétique,  $k_{\text{F}}$  le vecteur d'onde électronique au niveau de Fermi et  $F(2k_{\text{F}}R_{ij})$  est une fonction oscillante et décroissante de la

distance  $R_{ij}$  définie par  $F(x) = (x \cdot \cos x - \sin x) / x^4$  avec  $x = 2k_F R_{ij}$ . Selon la distance  $R_{ij}$ , entre les atomes en position  $n_i$  et  $n_j$ , ce couplage pourra donc être de type ferro- ou antiferromagnétique, comme décrit sur la figure I-5.

Les interactions magnétiques de type RKKY sont caractérisées par une énergie  $E_{RKKY} = k_B \cdot T_{RKKY}$  (où  $T_{RKKY}$  est la température d'ordre magnétique et  $k_B$  la constante de Boltzmann) :  $T_{RKKY} \approx J_{cf}^2 \cdot N(E_F)$  (avec  $N(E_F)$  = densité d'états au niveau de Fermi).



#### ***1.B.4. Compétition entre interactions de type Kondo et RKKY : diagramme de Doniach.***

Dans les intermétalliques à base de cérium, les deux effets précédents peuvent coexister et sont en compétition : l'effet RKKY tend à ordonner magnétiquement à longue distance tandis que l'effet Kondo tend à diminuer le moment porté par les atomes de cérium. Doniach, en 1977, a proposé un diagramme (fig. I-6) comparant les énergies de ces deux types d'interactions en fonction de  $J_{cf}$ , dans un modèle à une dimension [56]. Ce diagramme est plus explicite si on représente la température d'ordre magnétique en fonction de  $J_{cf}$  (fig. I-7).



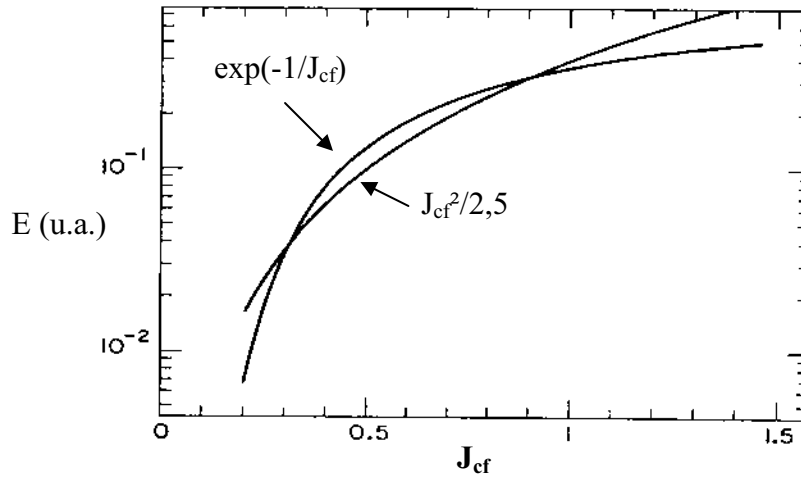
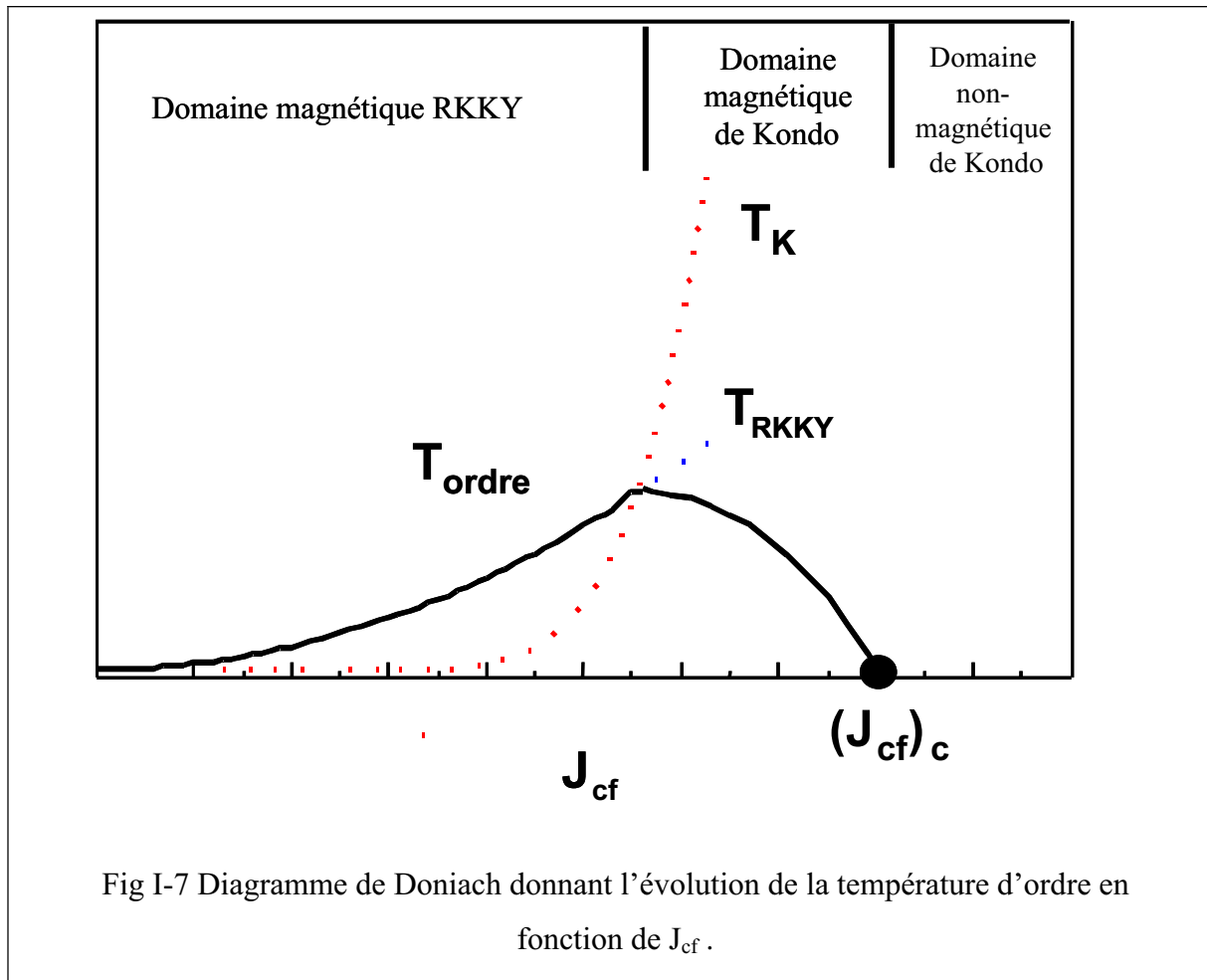


Fig I-6 Diagramme de Doniach donnant les énergies des interactions de type Kondo et RKKY en fonction de  $J_{cf}$  [56].

Dans cette version du diagramme de Doniach, trois domaines apparaissent distinctement :

- pour les faibles valeurs de  $J_{cf}$ , les interactions de type RKKY sont prédominantes et un ordre magnétique apparaît en dessous de  $T_{ord}$  ;
- pour les fortes valeurs de  $J_{cf}$ , les interactions de type Kondo deviennent prépondérantes et l'apparition d'un ordre magnétique n'est plus possible. Les atomes de cérium présentent un caractère marqué de valence intermédiaire ;
- entre ces deux domaines, la température d'ordre magnétique diminue continûment car l'apparition des interactions de type Kondo entraîne une réduction du moment magnétique.

On remarque sur ce diagramme l'existence d'un paramètre d'échange critique, noté  $(J_{cf})_c$ , qui correspond au passage d'un état magnétique à un état non-magnétique, et au niveau duquel un comportement supraconducteur a été observé. Ce point sera développé dans un paragraphe ultérieur.



Au cours des dernières années, quelques modifications ont été apportées à ce diagramme. Par exemple, Fujita et al. [57] mettent en évidence un domaine d'interactions magnétiques faibles dans le domaine non-magnétique de Kondo. Quant à Iglesias et al. [58], ils prennent en compte un modèle d'interactions antiferromagnétiques à courte distance pour justifier la constance de la température de Kondo lorsque  $J_{cf}$  augmente bien au-delà de  $(J_{cf})_c$ . Toutefois, pour expliquer nos résultats, la version initiale est suffisante et nous nous réfèrerons donc à la figure I.7 lors de l'évocation du diagramme de Doniach.

### ***I-B-5 Propriétés physiques des systèmes Kondo concentrés.***

Les systèmes à électrons fortement corrélés ont été intensivement étudiés au cours des quarante dernières années afin de comprendre la grande diversité de comportements physiques qu'ils présentent. Leurs propriétés dépendent, comme nous venons de le voir, de la

compétition entre l'effet Kondo et l'interaction RKKY, qui eux-mêmes découlent de l'hybridation entre les électrons 4f (dans le cas du cérium) et les électrons de conduction.

Parmi les comportements remarquables de ces intermétalliques, la notion de valence intermédiaire a été présentée; certains autres tels que celui de « fermion lourd », de « supraconductivité non conventionnelle », ou encore de « non-liquide de Fermi » vont l'être dans ce paragraphe.

Il existe dans la littérature de très nombreuses revues sur ces comportements. Dans une liste non exhaustive et chronologique, nous pouvons citer les travaux de : Cornut et Coqblin (1972) [59] sur l'effet de champ cristallin sur l'effet Kondo; Borchl et De Gennaro (1976) [60] sur la susceptibilité magnétique des composés soumis à l'effet Kondo; Lawrence, Riseborough et Parks (1981) [41] dans une revue sur le comportement des métaux soumis à des fluctuations de valence et sur les techniques spectroscopiques pour leur étude; Brandt et Moshchalkov (1984) [61] sur les systèmes Kondo concentrés; Wohlleben et Röhler (1984) [48] sur la valence du cérium dans les intermétalliques; Koelling, Dunlap et Crabtree (1985) [62] sur la relation entre hybridation-distances interatomiques-comportement de type fermion lourd; Evans, Bhattacharjee et Coqblin (1991) [63] sur la modélisation des propriétés magnétiques et de transport des composés Kondo à base de cérium; Stewart (2001) [64] dans une revue sur le comportement non-liquide de Fermi; Gomez Sal et al. (2002) [65] sur une description qualitative des effets RKKY, de champ cristallin, de désordre local et de verre de spin;... Toutefois, les définitions et les explications à venir s'appuient sur la revue de Edelstein (2003) [47] à propos des propriétés physiques des systèmes à électrons fortement corrélés, dans les cas de systèmes dilués ou concentrés. Quelques définitions et compléments sont tirés de l'ouvrage généraliste de Kittel [66].

### **I-B-5-a Fermions lourds**

La chaleur spécifique d'un métal, qui est liée à la masse effective des électrons, s'exprime :

$$C_p = \gamma T + \beta T^3 + \delta T^{3/2}$$

où  $\gamma$  représente la contribution électronique,  $\beta$  la contribution du réseau et  $\delta$  une éventuelle contribution magnétique si un ordre apparaît.

Dans un métal classique, c'est la contribution électronique qui domine et la chaleur spécifique évolue linéairement avec  $T$  à basse température. La valeur de  $\gamma$  est de l'ordre de  $1 \text{ mJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-2}$ . Dans certains systèmes à électrons fortement corrélés, le coefficient  $\gamma$  augmente fortement avec la concentration en impuretés, tout en conservant une variation linéaire de la chaleur spécifique avec  $T$ . La masse effective des électrons est donc de plus en plus importante. C'est pourquoi, lorsque  $\gamma$  atteint environ  $100 \text{ mJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-2}$ , les composés sont qualifiés de « fermions lourds » [47].  $\text{CeCu}_6$  présente un tel comportement avec  $\gamma = 1600 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-2}$  pour une extrapolation à  $T = 0 \text{ K}$  [67]. De nombreux autres composés tels que  $\text{CeAl}_3$  [68],  $\text{UPt}_3$  [69],  $\text{CeRu}_2\text{Si}_2$  [70], présentent également ce type de comportement.

### **I-B-5-b Effets cristallographiques**

La configuration électronique d'un métal est dépendante de sa structure cristalline, avec par exemple des concentrations électroniques plus importantes autour des atomes les plus électronégatifs,... La réciproque peut être vérifiée, c'est-à-dire que la structure cristalline dépend de la configuration électronique des atomes qui la composent. Par exemple, dans le cas du cérium (développé au paragraphe I-C-1), le passage de la phase  $\gamma$  à la phase  $\alpha$ , par application d'une pression isostatique, entraîne une forte contraction du volume de maille ( $\Delta V = -17\%$ ). Cette contraction est attribuée à la transition de l'état trivalent à celui de valence intermédiaire du cérium lors de ce changement de phase [71].

### **I-B-5-c Fermions lourds supraconducteurs**

Des composés Kondo concentrés et montrant un comportement de type fermion lourd présentent une transition supraconductrice à basse température.  $\text{UPt}_3$  [72] et  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  [73] deviennent supraconducteurs à  $T = 550 \text{ mK}$  et  $500 \text{ mK}$  respectivement.

Dans la théorie classique de Bardeen-Cooper-Schrieffer [74], la supraconductivité apparaît lorsqu'il y a formation de paires (dites de Cooper) d'électrons de spins opposés. La somme des interactions de cette paire avec les autres électrons et noyaux du solide est donc nulle. Toutefois, la présence de moments magnétiques localisés dans le cristal s'oppose à la formation des paires de Cooper. Les composés cités précédemment montrent à haute

température, la présence de moments localisés sur l'uranium ou le cérium et donc la théorie BCS ne permet pas de justifier leur caractère supraconducteur. On parle donc de supraconductivité « non-conventionnelle » ou « exotique ».

La nature inhabituelle de cette supraconductivité est mise en évidence par l'évolution de la chaleur spécifique en  $T^3$  [75], qui signifie que le terme de réseau  $\beta$  devient plus important que la contribution électronique  $\gamma$  (malgré une valeur de  $\gamma$  très grande due au comportement de type fermion lourd des composés considérés).

Dans le cas de  $UPt_3$ , la supraconductivité coexiste avec un état antiferromagnétique en-dessous de  $T_{sc} = 550$  mK [76]. Mathur et al. [77] suggèrent que ce nouveau type de supraconductivité serait dû à la proximité d'un point quantique critique (voir le paragraphe I-B-5-e). Le diagramme de phase magnétique de  $UPt_3$  [72] présenté à la figure I-8 met en évidence la présence de trois phases supraconductrices (notées A, B et C sur le diagramme) qui se rejoignent en un point multicritique, ce qui pourrait confirmer cette théorie. Quant à Monthoux et Lonzarich [78], ils ont tenté d'expliquer que cette supraconductivité pourrait apparaître via un état magnétique.

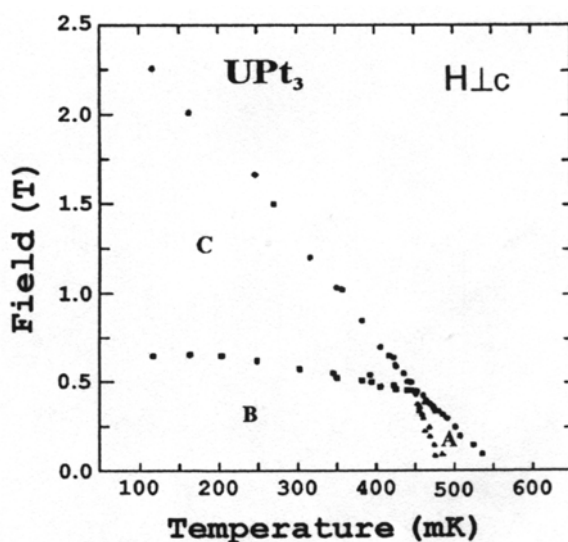


Fig I-8 Diagramme de phase magnétique de  $UPt_3$  [72] déterminé à partir de mesures sur un monocristal ; le champ est perpendiculaire à l'axe c.

### **I-B-5-d Isolants (ou semi-conducteurs) de type Kondo**

L'hybridation entre des électrons  $f$  localisés et les électrons de la bande de conduction peut conduire à la formation d'un pseudo-gap dans la densité d'états électronique des composés Kondo concentrés, en-dessous d'une température notée  $T^*$  [79]. La largeur de ce gap est de l'ordre de  $kT^*$ . Si le niveau de Fermi se retrouve dans ce gap, alors le composé devient isolant (ou semi-conducteur). Des composés tels que  $Ce_3Bi_4Pt_3$  ( $T^* = 2$  K) [80] ou  $CeNiSn$  ( $T^* = 20$  K) [80] présentent l'ouverture d'un tel gap, qui se traduit par une forte augmentation de la résistivité à  $T < T^*$ . Cette modification de la structure électronique peut entraîner une variation des paramètres de maille, en accord avec le paragraphe I-B-5-b.

### **I-B-5-e Comportement non-liquide de Fermi et transition de phase quantique.**

Un métal dans lequel les électrons seraient totalement libres, c'est-à-dire sans interaction entre eux et avec les noyaux, présente un caractère dit de gaz de Fermi.

En réalité, les électrons interagissent avec la matière qui les entoure. Landau [81] a montré en 1957 que les systèmes dans lesquels il y a une correspondance du premier ordre entre les excitations (quasi-particules) du système et celles des électrons, possèdent des propriétés spéciales et sont appelés « liquides de Fermi ». Les liquides de Fermi présentent des résistivités et des chaleurs spécifiques qui suivent des lois en puissance entière de  $T$  à basse température. Les composés présentés dans les paragraphes précédents suivent ce comportement de liquide de Fermi.

Certains composés toutefois peuvent se comporter différemment, avec notamment une divergence en  $\ln T$  pour la chaleur spécifique (par exemple,  $U_2Pt_2In$  [82]) ou en faibles puissances non entières pour la susceptibilité magnétique (par exemple en  $T^{1/2}$  pour  $CeCu_{5,9}Au_{0,1}$ ). L'origine de ce comportement a fait l'objet de nombreuses hypothèses :

- apparition de fluctuations magnétiques autour d'un point critique quantique [84];
- présence de fluctuations de spins locales à proximité d'une instabilité antiferromagnétique [85, 86];

- présence de désordre cristallographique qui engendre une distribution de températures de Kondo [87, 88]. Le caractère non-liquide de Fermi de  $\text{CePd}_2\text{Si}_2$  qui est ordonné rend cette condition de désordre non nécessaire [77].

Ces composés qui ne suivent pas un comportement de liquide de Fermi sont qualifiés de « non-liquides de Fermi ».

Dans tous les cas de figure, le comportement non-liquide de Fermi apparaît à proximité de points critiques quantiques. Cette notion, ainsi que celle de transition de phase quantique, ont été introduites par Continentino et al. en 1989 [89]: une transition de phase quantique se produit à basse température lorsque la transition est le fait d'une variation d'un paramètre de couplage (par exemple  $J_{cf}$ ). Le paramètre de couplage joue le même rôle dans les transitions de phase quantiques que la température dans les transitions de phase classiques.

Comme mentionné dans le paragraphe I-B-1, le paramètre de couplage peut être modifié par un changement des distances interatomiques. Pour cela, on peut appliquer une pression, substituer un élément ou insérer de l'hydrogène.

Un exemple de transition de phase quantique et de comportement de non-liquide de Fermi est donné pour  $\text{CePd}_2\text{Si}_2$  (figure I-9) [77]. A pression atmosphérique,  $\text{CePd}_2\text{Si}_2$  s'ordonne antiferromagnétiquement à  $T_N \approx 10$  K. L'application d'une pression isostatique sur  $\text{CePd}_2\text{Si}_2$  diminue les distances interatomiques et augmente ainsi la valeur de  $J_{cf}$ . A  $T \approx 1$  K, l'état ordonné antiferromagnétiquement devient supraconducteur lorsque  $P \approx 25$  kbar. Autour de ce point critique quantique (1 K, 25 kbar), la résistivité électrique varie linéairement en puissance 1,2 de la température (insert de la figure I-9), mettant en évidence le comportement non-liquide de Fermi de cet intermétallique.

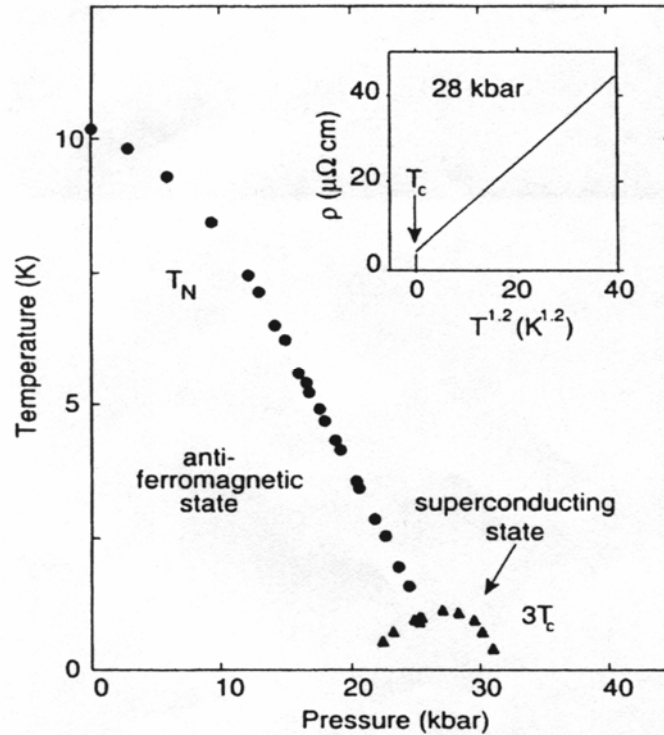


Fig I-9 Diagramme de phase magnétique de  $\text{CePd}_2\text{Si}_2$  [77]. L'insert met en évidence le caractère non-liquide de Fermi avec une évolution de la résistivité en  $T^{1,2}$ .

## I-C Modification par insertion d'hydrogène des propriétés physiques de composés à base de cérium.

Les paragraphes suivants vont montrer comment l'insertion d'hydrogène (augmentation du volume de maille) permet de modifier les propriétés magnétique, électrique et de chaleur spécifique du cérium et de certains composés, en faisant le parallèle avec l'effet d'une pression isostatique (contraction de la maille).

### I-C-1 Exemple de l'hydruration du cérium

Le diagramme de phase (P,T) du cérium (figure I-10(a)) présente trois domaines correspondant à des phases différentes :

- la phase  $\beta$ , présente dans un petit domaine de pression et de température, est difficile à isoler. Elle cristallise dans une maille hexagonale compacte [90] et présente un caractère



trivalent du cérium, les propriétés d'un réseau de Kondo à haute température et s'ordonne antiferromagnétiquement à  $T_N = 15,2 \text{ K}$  [91].

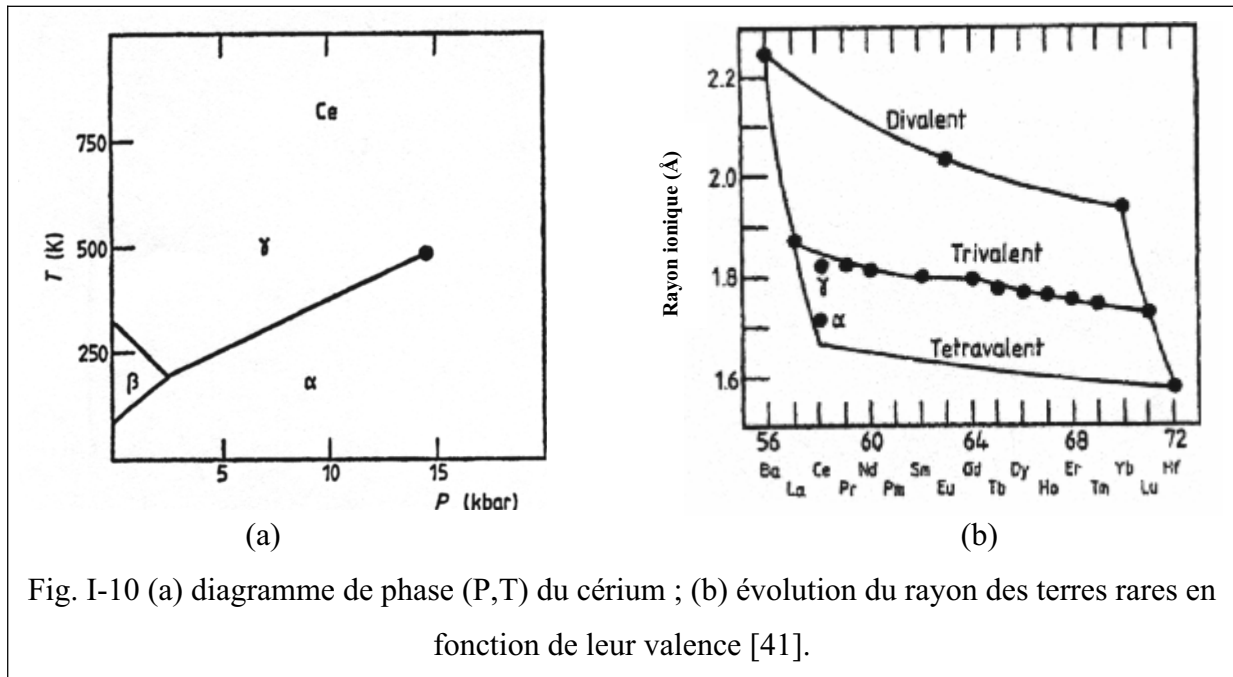


Fig. I-10 (a) diagramme de phase (P,T) du cérium ; (b) évolution du rayon des terres rares en fonction de leur valence [41].

- les phases  $\alpha$  et  $\gamma$  sont isostructurales : ce sont des empilements cubiques à faces centrées avec toutefois des paramètres de maille très différents :  $a = 4,85 \text{ \AA}$  et  $a = 5,15 \text{ \AA}$  pour les structures  $\alpha$  et  $\gamma$  respectivement [92]. La transition entre ces deux phases est du premier ordre. Le simple effet d'une contraction due à l'application d'une pression isostatique, ou d'une diminution de la température ne peut justifier une telle variation du volume de maille ( $\Delta V = 15 \%$ ). Ce changement peut être attribué à un changement de valence du cérium [71]. En effet, le rayon ionique du cérium tétravalent ( $r(\text{Ce}^{4+}) = 1,70 \text{ \AA}$ ) est inférieur à celui du cérium trivalent ( $r(\text{Ce}^{3+}) = 1,82 \text{ \AA}$ ) car la perte de l'électron 4f diminue l'effet d'écran sur la charge nucléaire et les électrons de conduction se retrouvent plus proches du noyau (figure I-10(b)). Plusieurs études ont confirmé cette hypothèse en prouvant que le cérium est bien trivalent (ou très proche) dans la phase  $\gamma$  tandis qu'il est de valence intermédiaire dans la phase  $\alpha$  ( $v = 3,67$  d'après les mesures de rayon métallique par Gschneidner (figure I-10(b)) [71]),  $v = 3,35$  d'après les mesures XPS de Sumbaev [93]). Des travaux plus récents (1983) [94], couplant des analyses par XPS-BIS-EELS, attribuent le changement de phase à une augmentation de l'hybridation entre les électrons 4f et ceux de la bande de conduction plutôt qu'à un changement de population des orbitales 4f. Les phases  $\gamma$  et  $\alpha$  ne présentent pas

d'ordre magnétique mais suivent un comportement paramagnétique de Curie-Weiss et de Pauli respectivement [41].

L'application d'une pression sur  $\gamma$ -Ce entraîne un changement de phase (forte diminution du volume de maille) lié à un passage d'un état trivalent à un état de valence intermédiaire du cérium. L'hydruration augmente les paramètres de maille (équivalent à l'application d'une pression négative) et c'est pourquoi de nombreux auteurs dont Osterwalder [95] et Vajda [96, 97] se sont intéressés à l'hydruration de  $\gamma$ -Ce.

L'hydrure formé est  $\text{CeH}_2$ . Il cristallise dans la structure-type fluorine  $\text{CaF}_2$  où les ions hydrures occupent la totalité des sites tétraédriques 8c. Le paramètre de maille est  $a = 5.573 \text{ \AA}$  [98]. Une solution solide peut ensuite être formée par insertion statistique d'hydrogène en site octaédrique 32f jusqu'à la composition  $\text{CeH}_3$ . Cet hydrure présente une structure cubique de type  $\text{BiF}_3$  (groupe d'espace  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ ) [95]. Le paramètre de maille se contracte légèrement entre  $\text{CeH}_2$  et  $\text{CeH}_{2,3}$  pour atteindre  $a = 5,538 \text{ \AA}$  pour cette dernière composition [99] puis n'évolue quasiment plus en fonction de la teneur en hydrogène jusqu'à  $\text{CeH}_3$  ( $a = 5.536(7) \text{ \AA}$  pour  $\text{CeD}_{3,0}$ ). Une très légère distorsion quadratique de la maille a été mise en évidence par diffraction des rayons X sur  $\text{CeD}_{2,75}$  en-dessous de 255 K ( $c/a_{\text{max}} = 1,008$ ) [100] et par diffraction neutronique sur  $\text{CeD}_{2,1}$  en-dessous de 290(3) K ( $c/a = 1,004$ ) [101].

Le comportement physique de ces hydrures a été largement étudié car il présente une grande variété de propriétés en fonction de la stœchiométrie en hydrogène [95, 96, 100]. Toutes les études mettent en évidence le comportement métallique de l'hydrure lorsque le nombre d'hydrogène par atome de cérium est inférieur à 2,7-2,8. Pour les hydrures plus riches en hydrogène, les mesures de résistivité, de chaleur spécifique, de coefficient Seebeck, de RMN ou de XPS s'accordent pour mettre en évidence la formation d'un trou dans la bande de conduction à  $T_{\text{métal} \rightarrow \text{semi-conducteur}} \approx 250 \text{ K}$  et les hydrures présentent un caractère semi-conducteur, avec une énergie de gap d'environ 0,1 à 0,2 eV [95, 100-102]. Des mesures de susceptibilité magnétique alternative, d'aimantation en fonction du champ (figure I-11), de diffraction neutronique à basse température [95] ont de surcroît mis en évidence :

- l'absence d'ordre magnétique pour  $\text{CeH}_{1,93}$ , caractérisée par l'évolution quasi-linéaire de l'aimantation en fonction du champ appliqué à 3,0 K ;
- l'apparition d'un ordre ferromagnétique à  $T_C = 4,2 \text{ K}$  pour  $\text{CeH}_{2,43}$ , caractérisée par la très forte augmentation de  $M = f(H)$  à  $T = 1,4 \text{ K}$ , qui atteint une valeur à saturation de  $1,2 \mu_B \cdot \text{Ce}^{-1}$ . Une aimantation rémanente d'environ  $0,6 \mu_B \cdot \text{mol}^{-1}$  est aussi observée ;

- l'apparition d'un ordre antiferromagnétique à  $T_N = 1,9$  K pour  $CeH_{3,0}$ , caractérisée par l'absence d'aimantation rémanente à 1,5 K et l'observation d'une transition métamagnétique pour  $H \approx 20$  kOe.

Les courbes  $1/\chi = f(T)$  dans le domaine paramagnétique mettent en évidence une déviation à basse température par rapport au comportement linéaire de la loi de Curie-Weiss ( $1/\chi = (T-\theta_p)/C$ ) qui s'explique par une levée de dégénérescence entre les niveaux  $4f_{5/2}$  de  $Ce^{3+}$  due aux effets de champ cristallin [100]. Des travaux plus récents par Vajda et al. ont permis d'établir un diagramme de phase magnétique plus complet des hydrides de cérium  $CeH_{2+x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) et de relier l'apparition d'ordre magnétique à celle d'ordre cristallographique à longue distance dans l'occupation des sites octaédriques par l'hydrogène [103].

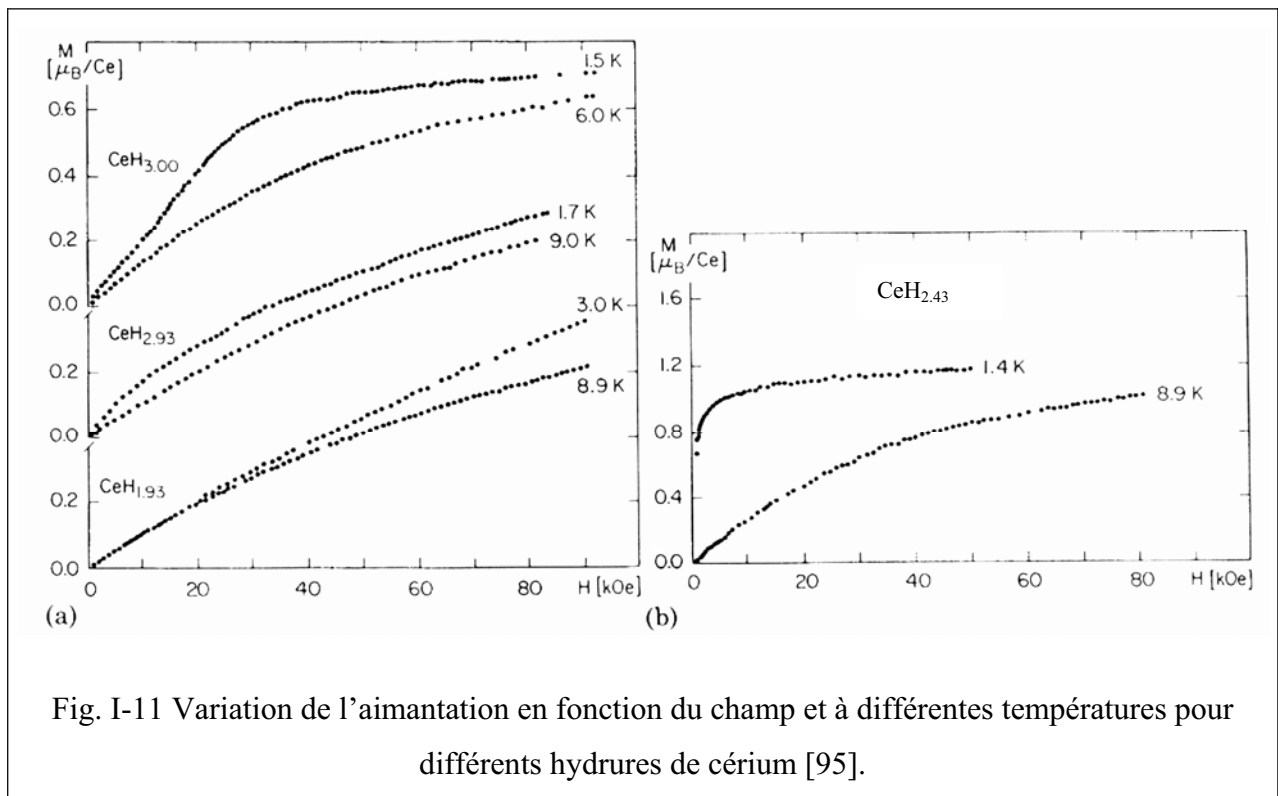


Fig. I-11 Variation de l'aimantation en fonction du champ et à différentes températures pour différents hydrides de cérium [95].

En conclusion, la diminution de l'hybridation entre les orbitales 4f et celles de la bande de conduction dans la séquence  $\alpha-Ce \rightarrow \gamma-Ce \rightarrow CeH_x$  se traduit par, respectivement, un état de valence intermédiaire du cérium, puis un état trivalent, puis par l'apparition d'un ordre magnétique. Cette séquence est donc en accord avec le comportement attendu d'après le diagramme de Doniach (figure I-7).

### ***I-C-2 Exemple de l'hydruration de CeRu<sub>2</sub>***

Le composé binaire CeRu<sub>2</sub> cristallise dans une structure-type phase de Laves cubique (C15) [104, 105]. Celle-ci présente des tétraèdres [Ce<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>] favorables à l'insertion d'hydrogène [11].

Le cérium dans cet intermétallique a longtemps été considéré comme tétravalent à cause (i) du petit paramètre de maille ( $\approx 7,55$  Å et variant peu avec l'application d'une pression isostatique [106]), (ii) de l'absence de moments magnétiques localisés et (iii) du comportement supraconducteur à  $T_{sc} \approx 6,2$  K. Des travaux plus récents [107] par XPS ont montré que, comme dans le cas du cérium, ce caractère tétravalent n'est pas dû à une absence d'électrons dans les orbitales 4f ( $n_f \approx 0,8$ ) mais à une forte hybridation entre ces dernières et la bande de conduction.

Comme attendu, CeRu<sub>2</sub> absorbe de l'hydrogène pour former des hydrures CeRu<sub>2</sub>H<sub>x</sub>, ( $x \leq 5,2$ ) [108], la moitié des sites tétraédriques [Ce<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>] environ étant occupée [109], comme prévu par la règle d'exclusion de Shoemaker [11]. L'hydrure conserve la structure C15 avec une très forte augmentation du paramètre de maille ( $a(\text{CeRu}_2\text{H}_5) = 8,383(7)$  soit  $\Delta a/a \approx +11\%$ ) [109]. Comme dans le cas de la transition  $\alpha \rightarrow \gamma$  du cérium, cette dilatation exceptionnelle est attribuée au changement de valence du cérium qui prend un caractère trivalent [110] ou quasiment trivalent ( $v = 3,1$  d'après Chaboy et al. [111], quelle que soit la concentration en hydrogène) suite à la forte diminution de l'hybridation 4f-bande de conduction. Ce changement de valence se traduit par un comportement paramagnétique des hydrures et par une disparition de la transition supraconductrice. Ce dernier phénomène est expliqué par Chaboy et al. comme étant probablement lié à la perte de la cohérence des chaînes de ruthénium due à leur éloignement plutôt qu'à l'apparition des moments portés par Ce<sup>3+</sup> [111].

Des travaux ont été menés par Miraglia et al. [106] sur le comportement sous pression isostatique de l'hydrure CeRu<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Sous une pression de 3,5 GPa, l'hydrure (possédant une faible compressibilité) subit une forte contraction de son paramètre de maille qui revient ainsi à une valeur proche de celle du composé non hydruré. Cette variation peut être expliquée par un retour à un état de valence intermédiaire du cérium. L'application d'une pression permet d'obtenir l'effet inverse de l'insertion d'hydrogène ou, vu dans le sens inverse, l'insertion d'hydrogène correspond à l'application d'une pression négative.

### I-C-3 Cas des intermétalliques CeTX ( $T = \text{élément de transition}$ , $X = \text{élément } np^1 \text{ ou } np^2$ )

Les composés intermétalliques à base de cérium présentent une grande diversité de propriétés physiques en fonction de leur positionnement dans le diagramme de Doniach. La figure I-12 publiée par Fujita et al. donne une idée de cette diversité [57].

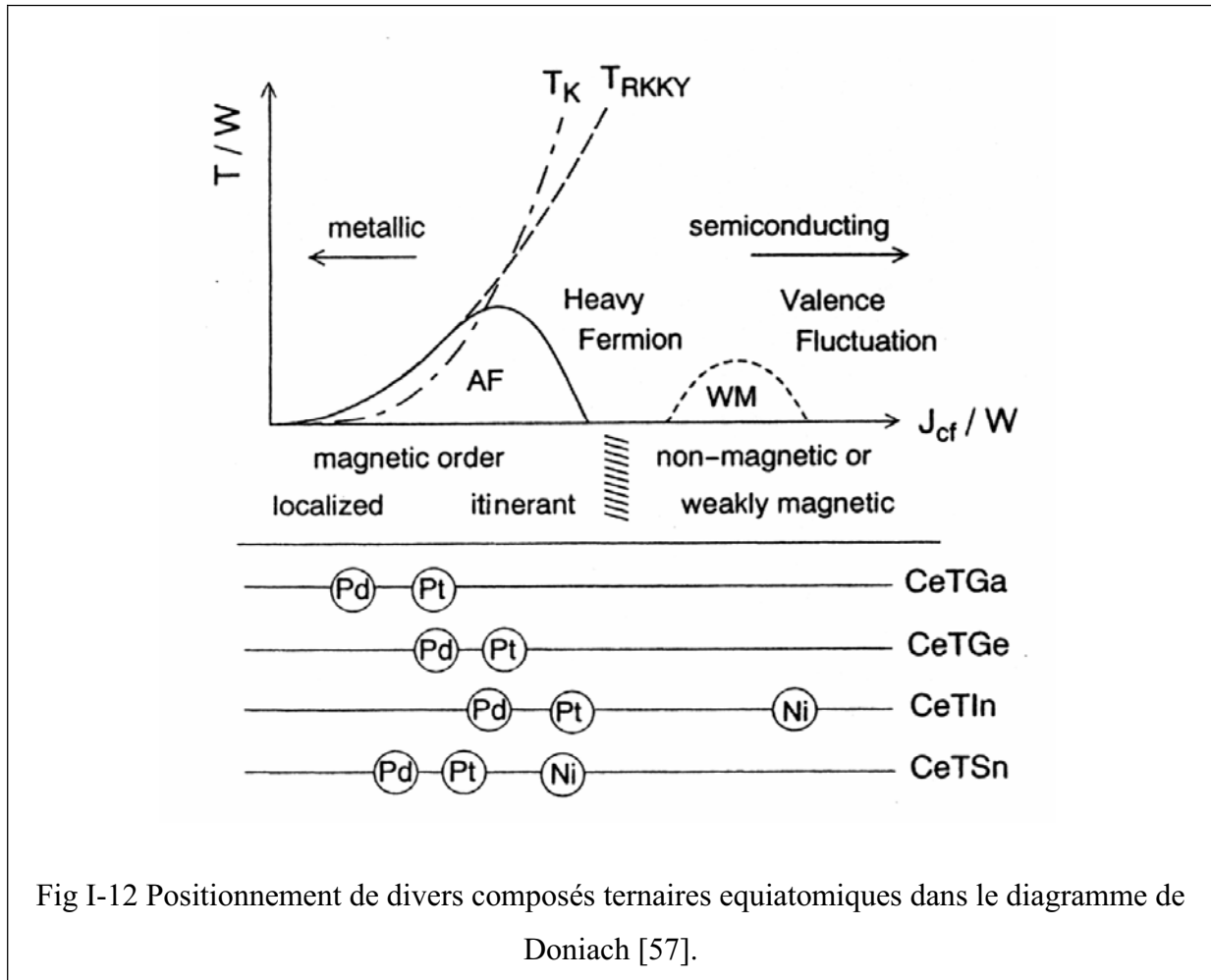


Fig I-12 Positionnement de divers composés ternaires équiatomiques dans le diagramme de Doniach [57].

Parmi tous les composés étudiés, ceux de stœchiométrie 1-1-1 (CeTX avec  $T = \text{élément de transition}$  et  $X = \text{Al, Ga, In, Si, Ge, Sn}$ ) couvrent une large gamme de  $J_{cf}$  (figure I-12), et donc de propriétés physiques. Ils présentent la particularité de cristalliser dans des structures qui dérivent des phases de Laves ou de la structure-type  $A1B_2$  [112] (ces dernières seront présentées en détail au chapitre III). Ces structures sont toutes constituées de tétraèdres ( $[\text{Ce}_2\text{T}_2]$  et  $[\text{Ce}_3\text{T}]$  respectivement), plus ou moins déformés, qui répondent aux critères de Shoemaker et Westlake, et sont donc susceptibles de former des hydrures.

Dans les composés pseudo-ternaires  $\text{Ce}(\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Si}$  [113], les paramètres de maille varient en fonction de la valeur de  $x$  ( $r_{\text{Ni}} = 1,246 \text{ \AA}$  ;  $r_{\text{Pt}} = 1.387 \text{ \AA}$ ). Ceci induit des modifications de distances interatomiques et donc des modifications de comportement magnétique. L'hydruration entraînant généralement une dilatation de la maille, un effet similaire est attendu sur les propriétés physiques. C'est pourquoi, depuis une dizaine d'années, de nombreuses équipes dont celles de Ghoshray, Schlapbach [115], Yartys [116], Malik [117] et Chevalier [118-120] étudient les effets de l'hydruration sur ces familles de composés.

Ce travail de thèse s'inscrit donc dans cet objectif et porte sur la modification par hydruration des propriétés structurales et physiques (essentiellement magnétiques et électriques) des trois familles :

- $\text{CeNiX}$  ( $X = \text{Al, Ga, In, Si, Ge, Sn}$ ) qui présentent, avant hydruration, un caractère de valence intermédiaire du cérium, avec un comportement de semi-conducteur de Kondo pour  $\text{CeNiSn}$ . Ces résultats sont présentés au chapitre III.
- $\text{CeCuX}$  ( $X = \text{Ga, Si, Ge, Sn}$ ) dans lesquels un ordre magnétique du cérium peut apparaître à basse température. Ces résultats sont exposés au chapitre IV.
- $\text{CeMnX}$  ( $X = \text{Si, Ge}$ ) dans lesquels le cérium et le manganèse peuvent présenter un ordre magnétique. Ces résultats font l'objet du chapitre V.

Ces trois chapitres seront précédés par un autre dévolu à la présentation des techniques expérimentales utilisées.

Enfin, dans un dernier chapitre, les principales conclusions ainsi que les perspectives offertes par ce travail seront exposées.

## *Chapitre II*

### *Techniques expérimentales*

## II-A Méthodes de synthèse.

Les composés synthétisés sont de type CeTX (T = Mn, Ni, Cu ; X = Al, Ga, In, Si, Ge, Sn). Dans quelques cas, nous nous sommes aussi intéressés aux composés isostructuraux LaTX et NdTX. Les synthèses ont été réalisées à partir des éléments constitutifs purs et massifs présentés dans le tableau II-1. Les propriétés thermochimiques permettent de préparer les composés intermétalliques par fusion. Par exemple, toutes les températures d'ébullition sont supérieures aux températures de fusion des autres éléments. Les synthèses ont donc été réalisées à l'aide d'un four à arc ou d'un four à lévitation. La plupart des échantillons ont ensuite été recuits entre 550°C et 800°C pendant 15 à 30 jours afin d'obtenir une meilleure homogénéité.

Élément	T <sub>fusion</sub> (°C)	T <sub>ébullition</sub> (°C)	Pression de vapeur saturante à l'état solide à T <sub>fusion</sub> (atm)	Pression de vapeur saturante à l'état liquide à 1500°C (atm)	Fournisseur et pureté (% massique)
La	920	3470	$3,9 \cdot 10^{-13}$	$3,8 \cdot 10^{-7}$	Aldrich 99,9
Ce	795	3468	$5,9 \cdot 10^{-15}$	$4,5 \cdot 10^{-7}$	Strem 99,9
Nd	1024	3027	$5,3 \cdot 10^{-8}$	$9,7 \cdot 10^{-5}$	Strem 99,9
Mn	1245	2150	$1,5 \cdot 10^{-3}$	nd	Prolabo 99,9
Ni	1453	2730	$4,3 \cdot 10^{-6}$	$9,0 \cdot 10^{-6}$	Strem 99+
Cu	1083	2595	$5,5 \cdot 10^{-7}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$	Strem 99,9
Al	660	2450	$3,3 \cdot 10^{-12}$	$5,9 \cdot 10^{-4}$	Strem 99+
Ga	29,8	2237	$5,4 \cdot 10^{-41}$	$5,7 \cdot 10^{-3}$	Strem 99,99
In	156,2	2000	$5,7 \cdot 10^{-24}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	Strem 99,9
Si	1410	2680	nd	nd	99,8
Ge	937,4	2830	nd	nd	Strem 99,999
Sn	231,9	2270	$8,3 \cdot 10^{-26}$	$4,1 \cdot 10^{-4}$	Aldrich 99,8

nd = non disponible.

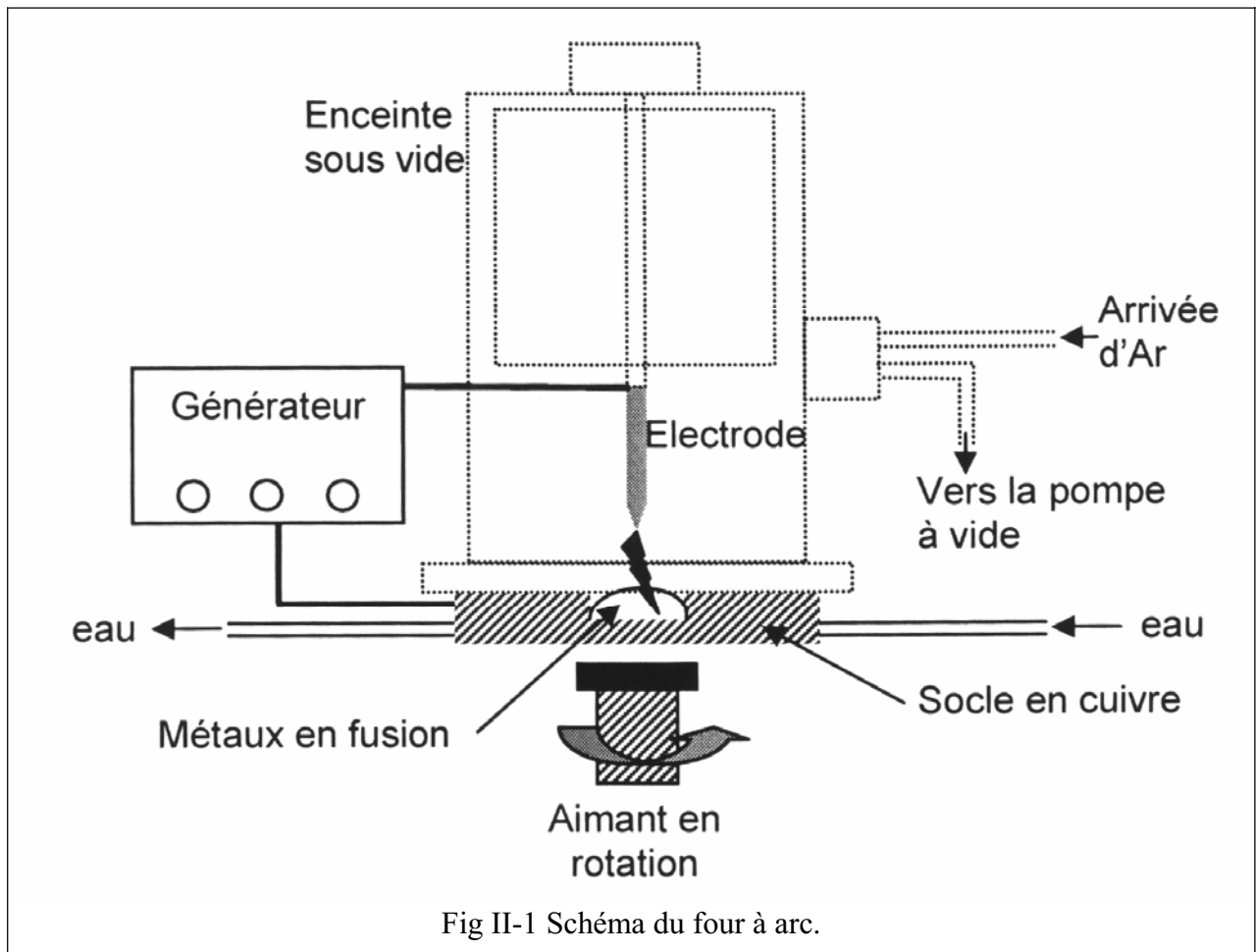
Tableau II-1 : Propriétés thermochimiques des différents éléments [121] et caractéristiques des produits commerciaux utilisés lors des synthèses

### II-A-1 Fusion au four à arc

Elle est basée sur le principe de l'échauffement du métal par effet Joule : le mélange de métaux à fondre est placé sur un socle en cuivre qui joue le rôle d'électrode (four à arc surchargé) ; une électrode en tungstène est placée quelques millimètres au-dessus et un

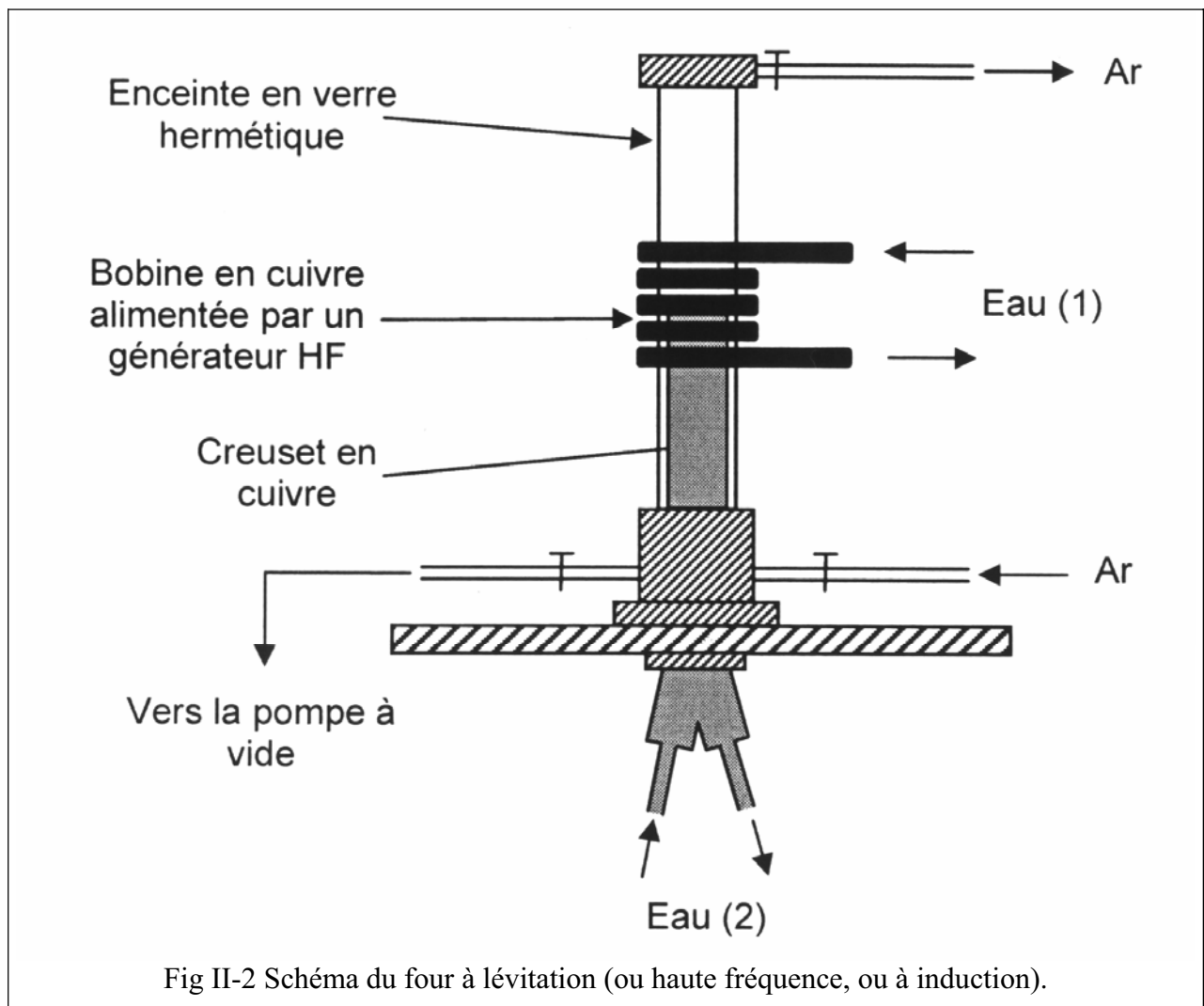


courant de très forte intensité, provoquant un arc électrique, est appliqué (figure II-1). Le mélange de métaux est chauffé par le courant qui le traverse jusqu'à la fusion des divers éléments qui ainsi se mélangent de façon homogène pour former le composé souhaité. L'échantillon obtenu est tourné et refondu plusieurs fois afin d'améliorer son homogénéité. La création d'un arc électrique nécessite de travailler sous un vide partiel d'argon. Cette technique va donc être adaptée pour préparer les intermétalliques dont les éléments constitutifs présentent une faible tension de vapeur saturante. Un aimant en rotation permet de guider l'arc électrique et ainsi de fondre la totalité de l'échantillon. Le refroidissement est très rapide car il se fait par le socle dans lequel circule un flux d'eau. Les conséquences de ce refroidissement sont l'obtention de phases hautes températures (si elles existent) et la présence de fortes contraintes dans l'échantillon obtenu.



### II-A-2 Fusion au four à lévitation.

Dans un four à haute fréquence (fig. II-2), le courant alternatif qui traverse la bobine en cuivre (ou spire) crée un champ électrique et un champ magnétique. En accord avec la loi de Lenz, un champ électrique de sens opposé apparaît dans le creuset en cuivre et dans l'échantillon qu'il contient. Par effet Joule, l'échantillon s'échauffe jusqu'à la fusion ; le creuset est refroidi par une circulation d'eau.



La géométrie en segments du creuset entraîne l'apparition de champs magnétiques au niveau de chaque segment qui exercent une force sur l'échantillon en fusion et permettent de faire léviter ce dernier. En fait, il s'agit seulement de semi-lévitation car l'échantillon reste en contact avec le fond du creuset ou l'absence de segments se traduit par une absence de champ

magnétique. Une fréquence de 160 kHz et une puissance réglable ( $P_{\max} = 15 \text{ kW}$ ) permettent d'atteindre des températures de 2500°C maximum.

Contrairement au four à arc, le four à lévitation ne nécessite pas de travailler sous vide (bien que ce soit possible) mais permet des manipulations sous balayage d'argon. L'utilisation de ce four sera donc favorable pour fondre des éléments à forte tension de vapeur. De même, le contrôle de la puissance permet de diminuer la température lentement et donc de stabiliser des phases différentes et d'avoir des faibles niveaux de contraintes dans l'échantillon. La rotation sur lui-même de l'échantillon en lévitation permet d'obtenir un bon mélange et ainsi une grande homogénéité. En revanche, la géométrie du creuset ne permet pas de travailler avec des échantillons dont la température de fusion est trop basse (Ga, Sn, In,...) car l'apparition de la phase liquide à des champs trop faibles engendre une coulée du liquide dans les fentes du creuset et donc une pollution de ce dernier et de l'échantillon.

### ***II-A-3 Recuit des échantillons***

Afin de diminuer les contraintes dans les échantillons, mais aussi et surtout afin d'homogénéiser leur composition et d'accroître l'ordre atomique, des recuits sont effectués sur les intermétalliques. Les températures de recuit dépendent des diagrammes de phase des différents composés. Les échantillons sont placés dans des ampoules en quartz scellées sous vide (primaire). Si la température de recuit est supérieure ou égale à 900°C, l'intermétallique est au préalable enveloppé dans une feuille de molybdène pour éviter son oxydation au contact de  $\text{SiO}_2$ . Cette technique limite la température de recuit à 1050°C car au-delà le quartz risque de recristalliser, entraînant la rupture de l'ampoule. Les ampoules scellées sont ensuite introduites dans des fours tubulaires à résistances. A la sortie du four, les tubes sont plongés dans un bac de sable afin d'obtenir un effet de trempe et de garder la phase stabilisée.

### ***II-A-4 Hydruration (ou deutération).***

Afin d'enlever les espèces adsorbées de la surface des composés, toute manipulation d'hydruration est précédée d'une activation de l'échantillon sous vide dynamique de quelques heures à une température égale à celle d'application de l'hydrogène. Dans le cas où l'hydruration a lieu à température ambiante, l'activation se fait à 120°C.

Les hydrures (ou deutérures) métalliques sont obtenus par application d'une pression d'hydrogène (ou de deutérium) gazeux sur un bloc de composé intermétallique. Les températures et pressions sont variables selon l'échantillon. Deux appareillages sont utilisés :

- Un banc d'hydruration de grande sensibilité (PCT-03 fourni par HERA, Canada, figure II-3(a)) permet de déterminer le comportement cinétique en absorption et en désorption d'hydrogène. Il est basé sur la méthode de Sievert (ou méthode volumétrique), c'est-à-dire qu'il mesure la différence de pression  $\Delta P$  très précisément, au cours du temps, entre un volume étalon et le même volume  $V$  (équivalent gaz réel =  $V_{\text{gaz parfait}} - b$  où  $b$  est le second coefficient du viriel) contenant l'échantillon initialement à la même pression. Le nombre de moles  $n$  d'atomes d'hydrogène absorbé est alors calculé par la formule :

$$n = 2 \cdot \frac{\Delta P \cdot V}{R \cdot T}$$

où  $R$  est la constante des gaz parfaits et  $T$  la température à l'intérieur de l'enceinte.

Cet appareillage permet aussi de tracer les courbes P-C-T d'un échantillon. Toutefois, comme nous le verrons par la suite, la grande majorité des hydrures que nous avons préparés sont stables : à 300°C, la pression d'équilibre est inférieure à 5 kPa. Le tracé des courbes P-C-T ne présente donc pas d'intérêt.

- Afin de préparer de plus grandes quantités d'hydrures, un appareillage standard (figure II-3(b)) a été utilisé. Il permet de connaître la quantité d'hydrogène absorbé par méthode volumétrique en mesurant la variation de pression dans un volume étalon, mais aussi par méthode gravimétrique en mesurant, après manipulation, le gain de masse de l'échantillon. Les résultats obtenus avec cet appareillage sont moins précis que ceux obtenus avec le précédent car (i) le volume étalon n'est pas thermostaté et peut donc subir des faibles variations de température et (ii) la méthode gravimétrique est assujéti à une forte incertitude compte-tenu du faible pourcentage massique d'hydrogène absorbée par nos échantillons. Toutefois, les résultats obtenus avec ces deux appareillages sont tout à fait comparables.

Remarque : La branche  $\beta$  (fig. I-1) des hydrures étudiés étant probablement très verticale, des mesures d'absorption à température ou pression plus élevées ne mettent pas en évidence une forte solubilité d'hydrogène dans l'hydrures. Il n'est donc pas possible de modifier la stoechiométrie en hydrogène en changeant le couple (P, T).

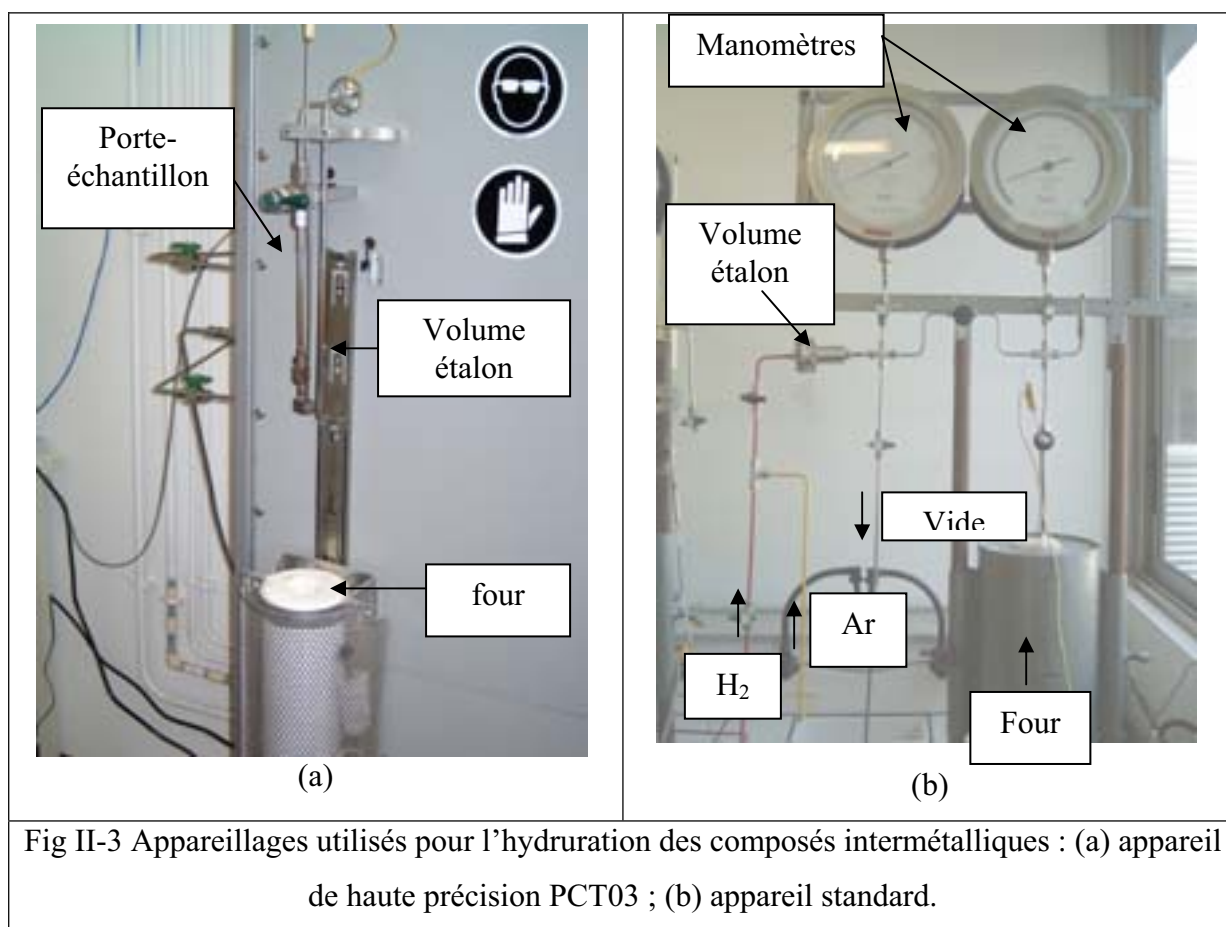


Fig II-3 Appareillages utilisés pour l'hydruration des composés intermétalliques : (a) appareil de haute précision PCT03 ; (b) appareil standard.

La suite de ce chapitre va être dédiée à la description des techniques expérimentales mises en œuvre pour caractériser les composés intermétalliques et leurs hydrures, tant d'un point de vue structural que des propriétés physiques. L'objectif de ces paragraphes n'est pas de donner une description exhaustive du fonctionnement des appareillages et de la théorie associée, mais simplement d'exposer leur principe de fonctionnement et d'en déduire leur apport dans notre problématique. Les analyses par microsonde électronique et diffraction des rayons X permettent de déterminer l'homogénéité et la structure des composés intermétalliques. Toutefois, ces techniques ne permettent pas d'« observer » la présence d'hydrogène, d'où la nécessité d'utiliser d'autres techniques telles que la diffraction des électrons ou des neutrons. Cette dernière permet aussi de déterminer les structures magnétiques et donc d'approfondir les résultats obtenus par mesures (i) magnétiques (magnétomètre SQUID), (ii) d'absorption X au seuil  $L_{III}$  du cérium, (iii) de résistivité électrique ou (iv) de chaleur spécifique.

## II-B Techniques de caractérisation.

### ***II-B-1 Analyse par microsonde électronique (ou microsonde de Castaing).***

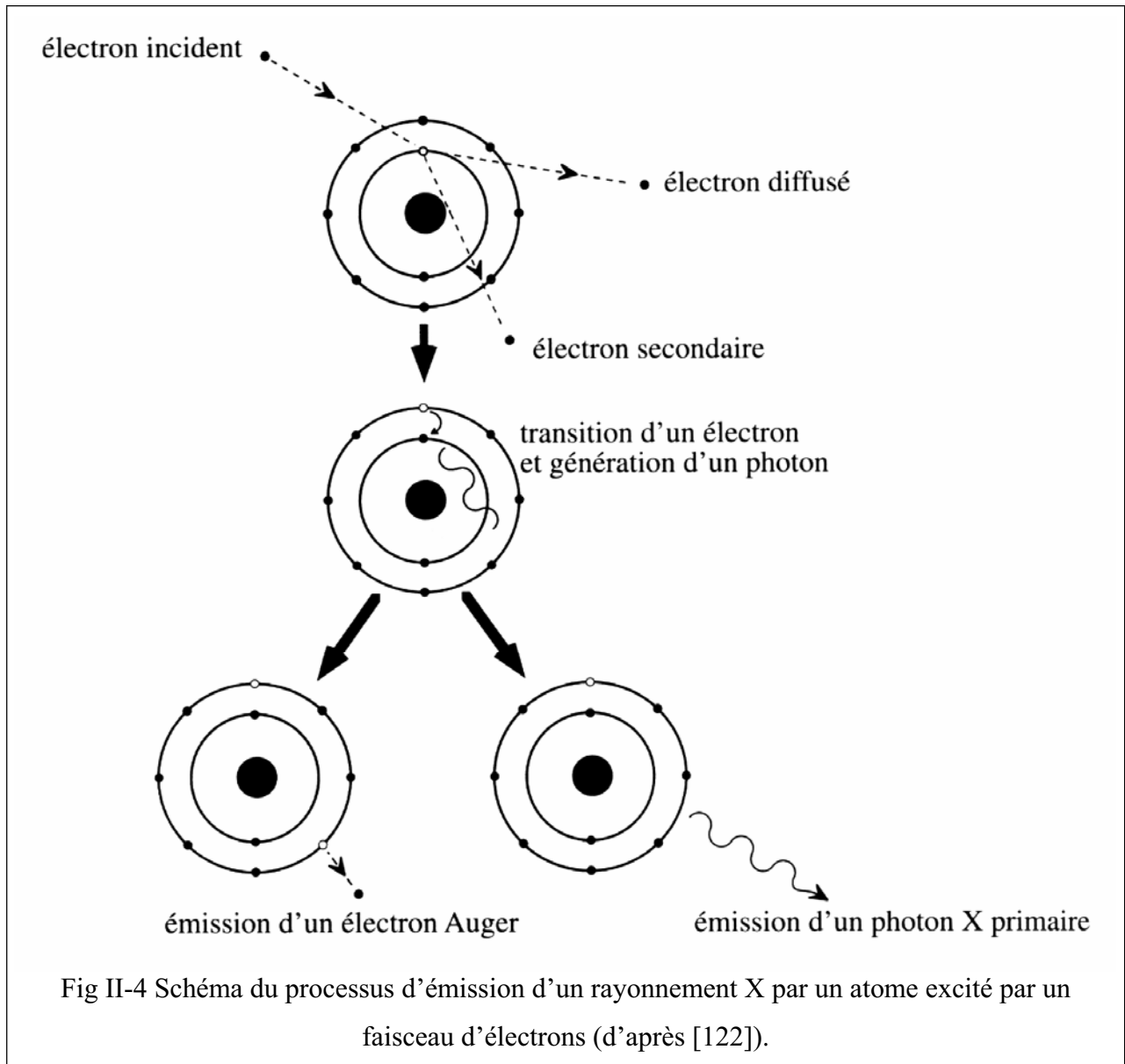
Cette analyse permet de cartographier la surface d'un échantillon et de déterminer la composition chimique des phases présentes.

Elle est basée sur l'émission de photons X par les atomes excités par des électrons, selon le schéma de la figure II-4 : un électron incident peut arracher un électron de cœur d'un atome (électron secondaire) tandis que ce premier est ralenti et dévié de sa trajectoire (électron rétrodiffusé). La désexcitation se fait par retour d'un électron d'une couche supérieure et s'accompagne de l'émission d'un photon X. Ce photon X peut soit arracher un électron de l'atome (électron Auger) soit être émis hors de l'atome et être détecté. L'énergie (et donc la longueur d'onde) de ce photon dépend de la différence entre les énergies des couches où se produit la désexcitation, elles-mêmes étant dépendantes de la nature de l'atome. Chaque élément chimique possède donc ses propres longueurs d'onde d'émission X.

#### Remarque :

La probabilité d'émission d'un photon X diminue avec le numéro atomique de l'élément considéré, au profit de l'émission d'un électron Auger. C'est pourquoi l'analyse par microsonde électronique ne permet pas de détecter l'hydrogène dans les hydrures métalliques.

Le volume d'analyse dans la matière condensée est de l'ordre de  $1 \mu\text{m}^3$  pour une surface irradiée par le faisceau d'environ  $1 \mu\text{m}^2$ .



Deux types de spectrométries permettent d'analyser cette émission de rayons X :

- la spectrométrie à dispersion de longueur d'onde (= Wavelength Dispersion Spectrometry = WDS) : le rayonnement X est envoyé sur un monocristal qui permet de sélectionner, d'après la loi de Bragg ( $2d_{hkl}\sin\theta = \lambda$ ), une longueur d'onde particulière. Ce rayonnement monochromatique est envoyé sur un détecteur qui compte le nombre de photons arrivant pendant un temps déterminé. Cette spectrométrie permet des analyses quantitatives en comparant le nombre de photons émis par un élément dans un composé à analyser et dans un échantillon de référence de concentration connue :

$$\frac{C_{\text{éch.}}}{C_{\text{réf.}}} = \frac{I_{\text{éch.}}}{I_{\text{réf.}}} \cdot k_z \cdot k_a \cdot k_f \quad \text{où } k_z, k_a \text{ et } k_f \text{ sont des facteurs qui prennent en compte,}$$

respectivement les effets de numéro atomique, d'absorption et de fluorescence dus à l'environnement chimique de l'élément analysé [122]. L'incertitude de l'analyse due à l'appareillage est inférieure à 1% sur la concentration massique pour un élément.

- la spectrométrie à dispersion d'énergie (= Energy Dispersive Spectrometry = EDS) : le détecteur est une diode semi-conductrice qui reçoit la totalité du rayonnement X et qui permet, grâce à un analyseur multicanal, d'obtenir un spectre  $I = f(E) = f(\lambda)$  très rapidement et donc une analyse qualitative des éléments présents dans le volume d'analyse. Un rapport signal sur bruit plus petit et une moindre résolution entre les raies rendent cette spectrométrie moins performante que la WDS pour l'analyse quantitative.

Les analyses par microsonde électronique ont été réalisées au CECAMA, dans les locaux de l'ICMCB, avec l'aide de Mme Lydia Raison. Un schéma de l'appareillage (CAMECA SX100) est donné en figure II-5.

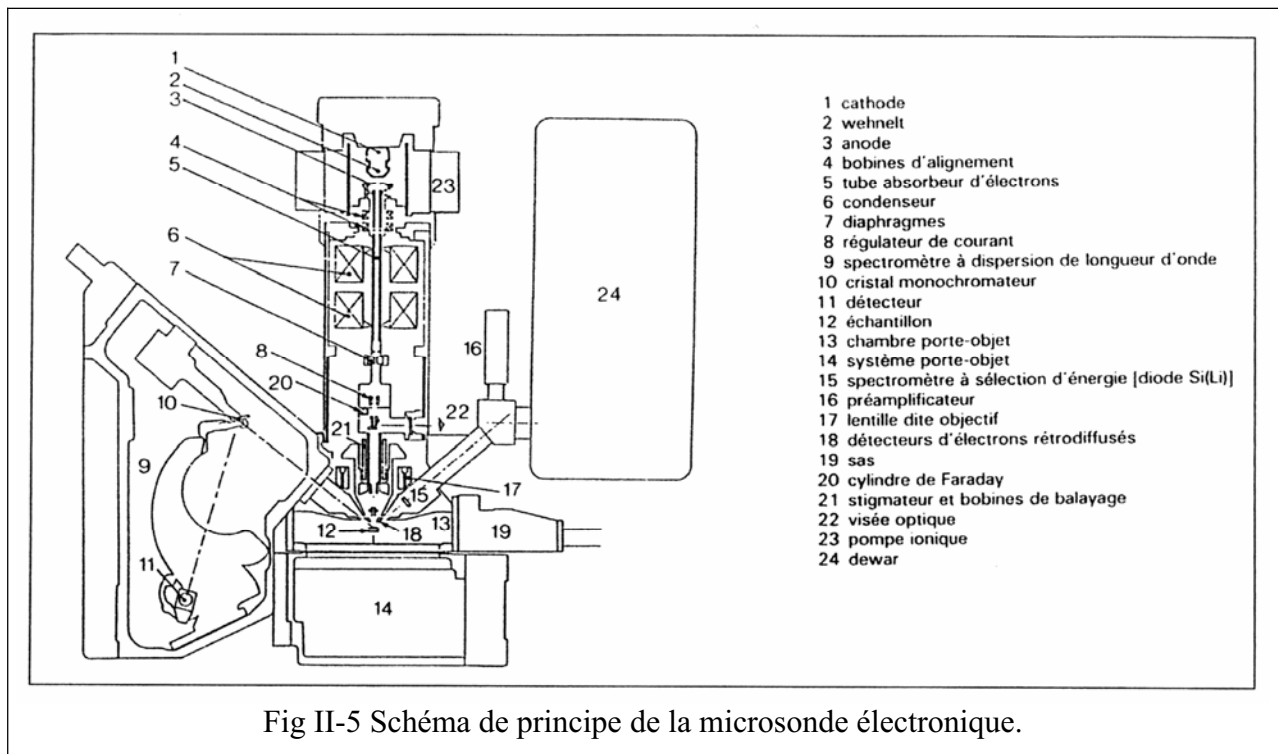


Fig II-5 Schéma de principe de la microsonde électronique.



L'appareil est composé d'un canon à électrons (1 à 4), d'une colonne équipée de matériel optique afin de focaliser le faisceau d'électrons (5 à 8, 17, 20, 21), de trois spectromètres WDS (9 à 11), d'un spectromètre EDS (15 à 17, 24) et de détecteurs à électrons rétrodiffusés (BSE) et secondaires (SE) (18) qui permettent d'obtenir une image de l'échantillon sur laquelle les différents contrastes correspondent aux différentes phases. Une pompe ionique permet de travailler sous vide secondaire.

Afin d'obtenir une surface d'analyse la plus plane possible, les échantillons à analyser sont fixés dans une résine polymère puis polis sur un disque de feutre enduit de pâte diamantée de grain de 1  $\mu\text{m}$ .

### ***II-B-2 Diffraction des rayons X, des neutrons et des électrons.***

La diffraction correspond à la diffusion cohérente élastique par un cristal, c'est-à-dire par un ensemble d'atomes dont la position dans l'espace se déduit par une translation selon trois vecteurs  $m\vec{a}$ ,  $n\vec{b}$ ,  $p\vec{c}$  où  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  sont les vecteurs de base de la structure cristalline du composé diffractant et  $m$ ,  $n$ ,  $p$  des nombres entiers.

Une onde incidente de longueur d'onde  $\lambda$  et de vecteur d'onde  $\vec{k}_0$  sera diffractée d'un angle  $2\theta$  par rapport à sa direction initiale. Cette diffusion se caractérise par un vecteur de diffusion  $\vec{R} = \vec{k} - \vec{k}_0$  où  $\vec{k}$  est le vecteur d'onde après diffusion. La norme de  $\vec{R}$  se définit par  $|\vec{R}| = \frac{2\sin\theta}{\lambda}$ .

L'amplitude du rayonnement diffracté par un cristal s'exprime :

$$A(\vec{R}) = L(\vec{R}) \cdot F(\vec{R})$$

où  $L(\vec{R})$  est la fonction de diffraction de Laue et  $F(\vec{R})$  le facteur de structure.

Pour un cristal, la fonction de diffraction de Laue s'exprime :

$$L(\vec{R}) = \sum_m \exp(i2\pi m(\vec{R} \cdot \vec{a})) \sum_n \exp(i2\pi n(\vec{R} \cdot \vec{b})) \sum_p \exp(i2\pi p(\vec{R} \cdot \vec{c})) \text{ où } m, n, p \text{ sont des entiers.}$$

Cette fonction et l'amplitude de diffraction seront non nulles pour les vecteurs  $\vec{R}$  tels que les produits scalaires  $\vec{R} \cdot \vec{a} = h$ ,  $\vec{R} \cdot \vec{b} = k$ ,  $\vec{R} \cdot \vec{c} = l$  simultanément, où  $h$ ,  $k$ ,  $l$  sont les

indices de Miller des plans diffractants. Cette condition nécessaire est appelée condition de Laue.

Les conditions de Laue sur les plans diffractants distants de  $d_{hkl}$ , ainsi que l'expression de  $|\vec{R}|$  permettent d'obtenir la loi de Bragg :

$$2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} = n\lambda.$$

Le facteur de structure s'écrit :

$$F(\vec{R}) = \sum_i f(i)\exp(i2\pi(\vec{R} \cdot \vec{r}_i))$$

où  $i$  représente un atome du plan diffractant et  $f(i)$  est le facteur de diffusion atomique de cet atome.

L'amplitude du rayonnement diffracté sera donc fonction du facteur de diffusion atomique qui dépend de la nature du rayonnement :

- Facteur de diffusion atomique pour les rayons X :

Les rayons X (onde électromagnétique) sont diffusés de façon élastique par les particules élémentaires chargées de la matière. La section efficace de diffusion est proportionnelle à  $e^4$  ( $e$  = charge élémentaire) et inversement proportionnelle au carré de la masse de la particule (relation de Thompson, se référer à [123]). Elle est donc  $3,4 \cdot 10^6$  fois plus grande pour un électron que pour un proton. La contribution du noyau à la diffraction des rayons X est donc négligeable et le facteur de diffusion atomique s'exprime :

$$f_x(i) = \int_v \rho(\vec{r}_i)\exp(i2\pi(\vec{R} \cdot \vec{r}_i))dv$$

où  $\rho(\vec{r}_i)$  est la densité électronique et  $v$  le volume occupé par les atomes.

Une conséquence de cette dépendance du facteur de diffusion atomique à la densité électronique est l'impossibilité d'identifier les atomes d'hydrogène dans les hydrures métalliques étant donné que leur nombre d'électrons est très inférieur à celui du métal hôte.

- Facteur de diffusion atomique pour les électrons

Un faisceau d'électrons de haute énergie va être diffusé par la matière en entrant en interaction avec le potentiel électrique créé par les charges des atomes diffusants, soit les électrons et les protons. Le facteur de diffusion atomique est donc fonction de ce potentiel électrique  $V(\vec{r}_i)$

$$f_e(i) = \int_v V(\vec{r}_i) \exp(i2\pi(\vec{R} \cdot \vec{r}_i)) dV$$

A la différence avec des rayons X, les électrons peuvent être diffusés par l'hydrogène.

- Cas de la diffusion par les neutrons

Un neutron possède une masse et un moment magnétique. Un faisceau de neutrons thermiques sera donc soumis à deux interactions : une interaction nucléaire due à des forces à courte distance (de l'ordre de grandeur de la taille du noyau  $\approx 10^{-5}$  Å, très inférieure à la longueur d'onde des neutrons sondes  $\approx 1$  Å), caractérisée par une « longueur de Fermi », notée  $b$  et déterminée expérimentalement ; une interaction magnétique qui résulte de l'interaction dipolaire entre le moment magnétique  $\mu_N$  du neutron et le moment magnétique  $\mu_A$  porté par un atome ou un ion, caractérisée par une amplitude de diffusion  $p(\vec{R})$  [122].

Il faut noter, pour l'interprétation des résultats, que  $b$  est indépendant de  $\sin\theta/\lambda$  tandis que  $p(\vec{R})$  est dépendant de ce facteur (comme  $f_x(i)$  et  $f_e(i)$ ).

Ces deux interactions vont permettre d'accéder à des informations précises sur les positions atomiques de tous les éléments, même de l'hydrogène, ainsi que sur la structure magnétique du cristal.

Remarque importante : l'hydrogène  $^1\text{H}$  possède un spin nucléaire qui interagit avec le faisceau de neutron et engendre un très grand bruit de fond qui cache le signal. L'étude de la localisation de l'hydrogène implique donc de travailler avec le deutérium,  $^2\text{D}$  qui ne présente pas de spin nucléaire.

La diffraction des rayons X a été réalisée à l'ICMCB, en collaboration avec M. Eric Lebraud et M. Stanislav Pechev, sur un diffractomètre Philips Xpert MPD PW3040 à géométrie Bragg-Brentano ( $\theta$ - $\theta$ ). Afin d'éviter toute variation d'intensité des pics de diffraction liée à des phénomènes de taille ou d'orientation préférentielle, les mesures ont été réalisées sur une poudre tamisée à 32  $\mu\text{m}$ , dispersée aléatoirement sur un porte-échantillon qui est ensuite mis en rotation ( $\phi$ ) autour d'un axe formé par la zone d'analyse. L'acquisition du diffractogramme a été faite sur l'intervalle  $5^\circ < 2\theta < 120^\circ$  avec un pas de  $0,02^\circ$  et un temps de comptage de 30 s par pas. La radiation Cu-K $\alpha$  ( $\lambda_{K\alpha 1} = 1,5406 \text{ \AA}$  et  $\lambda_{K\alpha 2} = 1,5444 \text{ \AA}$ ) a été utilisée pour réaliser toutes les mesures.

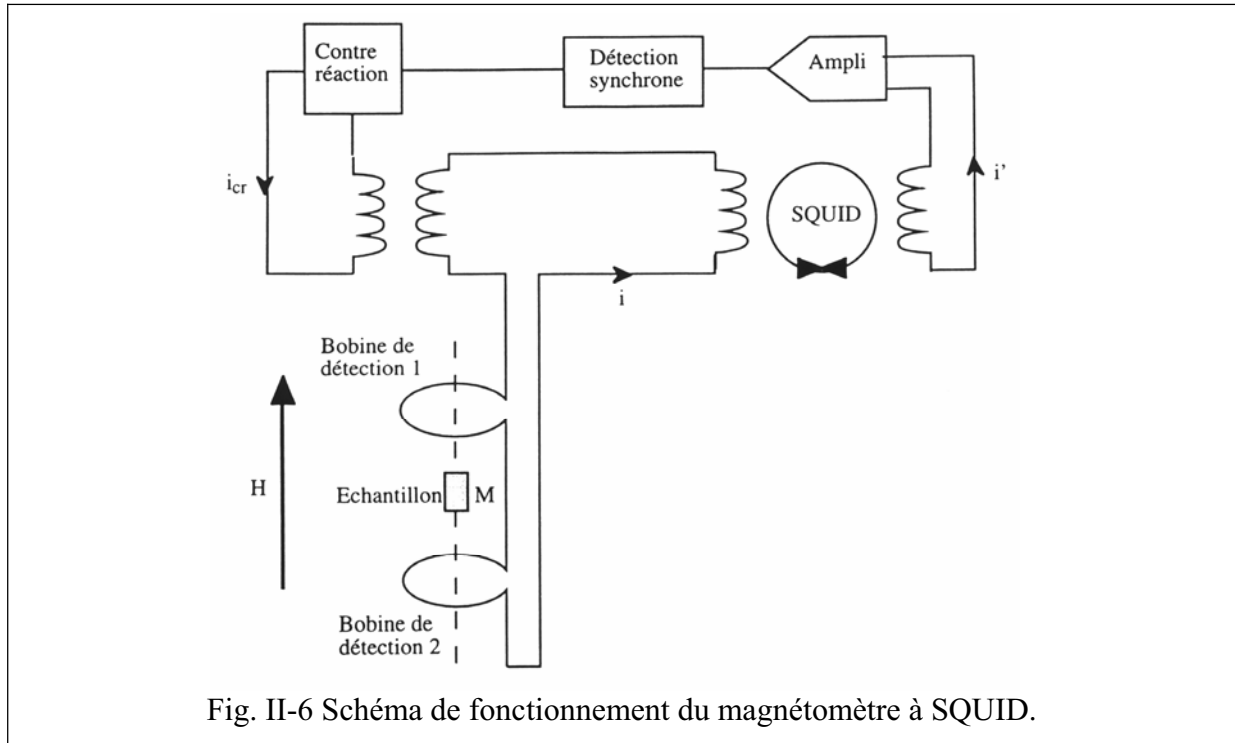
La diffraction électronique a été réalisée avec l'aide de M. François Weill au Centre de Ressources En Microscopie Electronique et Microanalyse sur un microscope électronique à transmission JEOL 2000FX. Ce microscope est équipé d'un porte-échantillon à double inclinaison qui permet d'orienter les cristaux à analyser. La tension d'accélération maximale des électrons est de 200kV ( $\lambda = 0,025 \text{ \AA}$ ). L'échantillon finement broyé est mis en suspension dans l'acétone puis déposé sur une membrane amorphe de carbone portée par une grille de cuivre. Cette technique permet d'isoler des monocristaux dont les bordures sont suffisamment minces pour permettre la transmission du faisceau diffracté. En se plaçant dans le plan focal image de la lentille objectif et en orientant le cristal, une image du réseau réciproque peut être directement obtenue.

La diffraction des neutrons a été effectuée en partie sur le diffractomètre D1B à l'Institut Laue-Langevin de Grenoble avec M. Olivier Isnard (Laboratoire de Cristallographie) et en partie sur le diffractomètre 3T2 du réacteur Orphée à Saclay avec Mme Françoise Bourée-Vigneron (Laboratoire Léon Brillouin, CEA Saclay). Ce dernier diffractomètre permet de travailler avec un faisceau de neutrons thermiques de longueur d'onde  $\lambda = 1,225 \text{ \AA}$ . L'acquisition se fait à l'aide de 20 détecteurs espacés de  $3^\circ$  et se déplaçant par pas de  $0,02^\circ$ . Un cryostat à dilution permet d'atteindre des températures d'échantillon d'environ 1,5 K tandis qu'un four permet d'atteindre 1473 K.

L'affinement des diffractogrammes de rayons X et de neutrons a été effectué par la méthode de Rietveld (méthode de moindres carrés) utilisée par le programme FullProf [124], via l'interface WinPlotr. Une description détaillée de cette méthode est disponible dans [125].

### II-B-3 Mesures magnétiques au magnétomètre SQUID

Le principe d'un magnétomètre est la mesure d'une variation de flux d'induction à travers un circuit entourant l'échantillon ; la méthode est dite dynamique.



Le magnétomètre à SQUID (Superconducting QUantum Interference Device = détecteur supraconducteur à interférence quantique ; figure II-6) est le détecteur de champ le plus sensible disponible actuellement : il détecte des variations de champs jusqu'à  $10^{-10}$  Oe. Le SQUID est un anneau détecteur supraconducteur avec une ou deux zones normales isolantes de faible épaisseur. Le principe de fonctionnement est basé sur l'effet tunnel des porteurs du courant supraconducteur (effet Josephson) sous l'effet d'un champ magnétique à travers ces zones normales (dites jonctions normales ou liaisons faibles) qui devraient être des barrières d'énergie infranchissables. L'effet Josephson correspond à l'apparition d'un courant électrique résultant du passage, par effet tunnel, de paires d'électrons entre les deux métaux supraconducteurs à travers cette barrière énergétique.

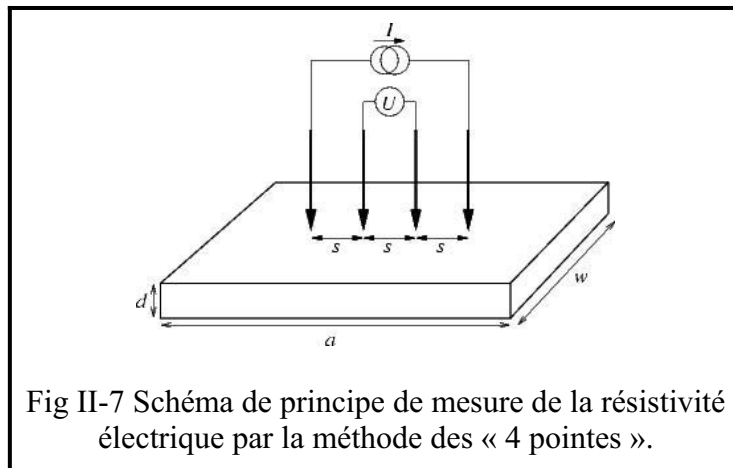
Deux bobines de détection supraconductrices entourent l'échantillon à mesurer et forment une boucle de courant. Lorsque l'échantillon porteur d'une aimantation traverse la boucle de courant, il crée une variation du flux magnétique, induisant un courant  $i$  (quantifié) proportionnel à l'aimantation  $M$  de l'échantillon. La boucle SQUID fait office de

transformateur et permet d'induire un courant  $i'$  dans le circuit de mesure. Ainsi, le courant  $i$  n'est pas perturbé par la mesure. Le SQUID détecte des variations très faibles de courant et par conséquent de très faibles aimantations. 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.

Les mesures ont été réalisées sur un appareil MPMS-5S disponible à l'institut, permettant des mesures d'aimantation en champ direct (0 à 5 T) ou alternatif ( $10^{-2}$  à  $10^{-1}$  T, 100 à 1000 Hz), de 2 K à 330 K.

### ***II-B-4 Mesures électriques***

La technique utilisée est celle « des quatre pointes » décrites pour la première fois par Valdes en 1954 [126]. Smits [127] a ensuite évalué les facteurs de correction en considérant plusieurs géométries d'échantillons et de mesure. Le principe de mesure est schématisé à la figure II-7.



Quatre pointes alignées et équidistantes les unes des autres sont appliquées par simple pression sur l'échantillon à analyser, ou par collage à la laque d'argent. Un courant  $I$  est injecté par les pointes externes à l'aide d'une source de courant, créant ainsi une variation de potentiel. Une tension  $U$  peut donc être mesurée entre les deux pointes internes reliées à un voltmètre. Ce dernier est choisi avec une impédance interne grande devant celle de l'échantillon. Ceci permet de s'affranchir des forces électromotrices (fem) dues aux contacts,

tant du point de vue de leurs valeurs que de leurs natures. De même les mesures sont effectuées en imposant un courant direct et répétées avec le même courant inversé afin de s'affranchir des fem d'origine thermoélectriques.

Si l'échantillon est considéré comme étant semi-infini en regard de l'espacement  $s$  entre les pointes, la résistivité s'exprime alors par :

$$\rho = 2.\pi.s.\frac{V}{I}$$

Les mesures ont été effectuées à l'institut en collaboration avec M. Rodolphe Decourt dans un domaine de température allant de 4,2 K à 300 K, sur un bloc d'échantillon recuit et légèrement poli en surface pour les composés non hydrurés. L'hydruration engendrant une décrépitation des intermétalliques, les poudres obtenues ont été compactées en boîte à gants puis les pastilles obtenues ont été soumises à un traitement thermique (3 jours à 300°C) sous pression d'hydrogène afin d'améliorer leur tenue mécanique. La très grande quantité de défauts (joints de grains, ...) présents dans les échantillons mesurés ne permet pas de connaître avec exactitude la résistivité intrinsèque du composé. La résistivité mesurée est celle de la pastille. Les résultats présentés porteront donc la résistivité réduite, c'est-à-dire  $\rho(T)/\rho(270\text{ K})$ , en fonction de T, ce qui permet d'observer la variation thermique de la résistivité en s'affranchissant de l'effet des défauts.

### ***II-B-5 Mesures de chaleur spécifique***

La chaleur spécifique d'un métal est :  $C_p = \gamma T + \beta T^3$  où  $\gamma$  est le terme électronique et  $\beta$  le terme de réseau. Lors de l'apparition d'un ordre magnétique, cette expression devient  $C_p = \gamma T + \beta T^3 + \delta T^{3/2}$  ou  $\delta$  représente le terme magnétique. La mesure de la variation thermique de la chaleur spécifique de l'échantillon va donc permettre d'identifier ces transitions. Elle va aussi permettre de déterminer le terme électronique  $\gamma$  et ainsi identifier un éventuel comportement « fermion lourd » du composé.

Une méthode semi-adiabatique a été utilisée pour la mesure de la chaleur spécifique. Elle consiste à mesurer la variation de température, au cours du temps, d'un échantillon lorsqu'une quantité de chaleur bien déterminée lui est fournie. Le principe de l'appareillage (Quantum Design PPMS) est présenté à la figure II-8. L'échantillon (3 mm x 3 mm ;  $\approx 10$  mg) est fixé sur un porte-échantillon en céramique (hauteur  $< 0,3$  mm) à l'aide d'une graisse

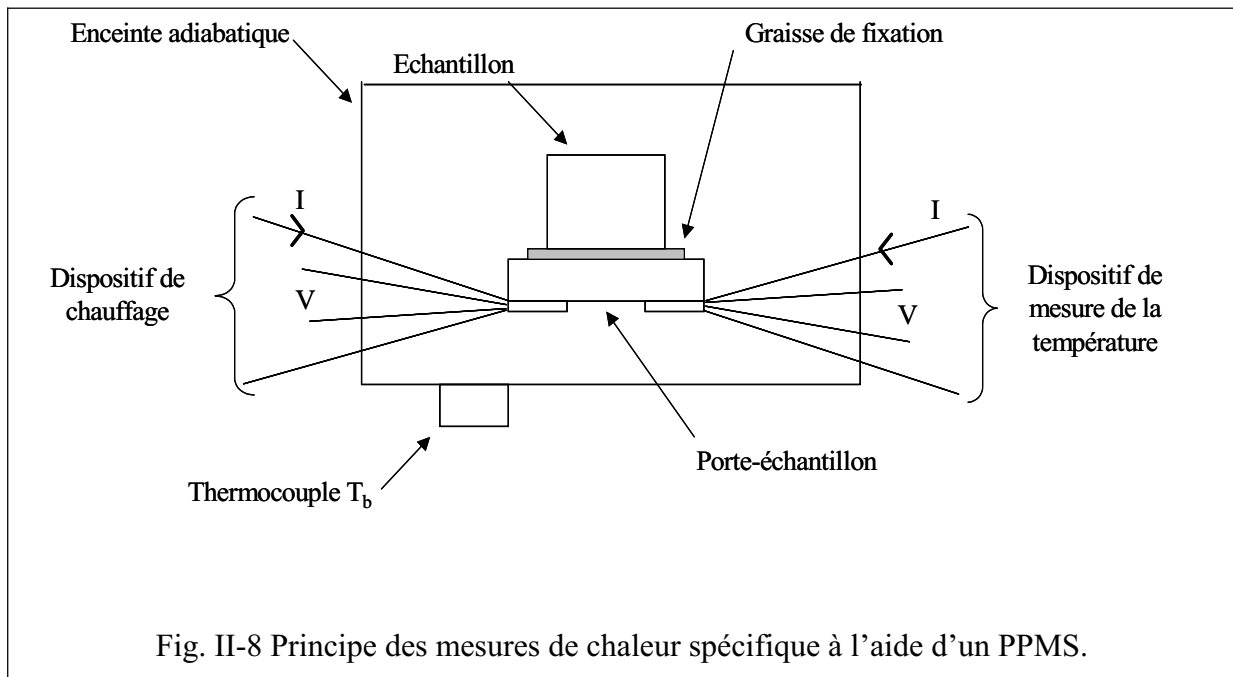
conductrice thermique. Cette cellule de mesure est placée dans une enceinte « adiabatique » à une température  $T_b$  ( $1,8 \text{ K} \leq T_b \leq 400 \text{ K}$ ) et mise sous vide ( $\approx 1 \text{ Pa}$ ) pour limiter les échanges thermiques. Une quantité de chaleur bien déterminée est fournie à l'ensemble céramique-graisse-échantillon (C-G-E) par le dispositif de chauffage. La température de cet ensemble est alors mesurée au cours du temps lors du chauffage et du refroidissement consécutif.

Dans un modèle simple supposant l'absence de gradient thermique dans l'ensemble C-G-E, la chaleur spécifique est obtenue par l'équation :

$$C_{p(C-G-E)} \cdot dT/dt = -K(T - T_b) + P(t)$$

où  $C_{p(C-G-E)}$  est la chaleur spécifique de l'ensemble,  $K$  la conductivité thermique et  $P(t)$  l'énergie fournie par le dispositif de chauffage. Une mesure préalable sans échantillon permet de calculer la capacité calorifique de l'ensemble céramique-graisse  $C_{p(C-G)}$ . La chaleur spécifique  $C_p$  intrinsèque à l'échantillon est obtenue par :

$$C_p = C_{p(C-G-E)} - C_{p(C-G)}$$



Un modèle plus complexe, dit modèle two-tau<sup>TM</sup>, permet de simuler les échanges thermiques entre la céramique et l'échantillon et entre la céramique et la cellule adiabatique.

Les mesures à différentes températures  $T_b$  permettent de tracer les courbes  $C_p = f(T)$ . L'appareillage utilisé permet de réaliser les mesures en appliquant un champ magnétique pouvant atteindre 9 T.



Les mesures ont été réalisées au CITIMAC à Santander (Espagne) en collaboration avec M. Jorge Sanchez-Marcos et M. Jesus Rodriguez-Fernandez.

### ***II-B-6 Absorption X***

Des mesures d'absorption X au seuil  $L_{III}$  du cérium ont été effectuées en collaboration avec M. Olivier Isnard (Laboratoire de Cristallographie, Grenoble) au LURE (Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique) à Orsay, pour déterminer la valence du cérium. Le seuil  $L_{III}$  correspond à la transition d'un électron d'une couche  $2p_{3/2}$  vers une orbitale  $5d$  vide, induite par absorption d'un photon X. Dans le cas du cérium, l'énergie de cette transition est différente selon que l'orbitale  $4f$  contient un électron ou pas. La durée de la transition étant inférieure au temps de fluctuation de valence dû à l'effet Kondo, cette technique permet de distinguer les états  $4f^1$  (environ 5727 eV) et  $4f^0$  (environ 5735 eV). Une déconvolution des courbes obtenues permet de calculer la proportion relative de  $Ce^{3+}$  et  $Ce^{4+}$  et donc de remonter à la valence moyenne du cérium [128].

Le rayonnement X utilisé est un rayonnement Synchrotron, obtenu lors du changement de direction de particules chargées (électrons ou positrons) se déplaçant une vitesse proche de la vitesse de la lumière dans un anneau Synchrotron. Le rayonnement obtenu est très intense, pulsé, collimaté, polarisé.

Les expériences ont été réalisées à température ambiante, en utilisant un faisceau de rayons X délivré par l'anneau DCI (1,85 GeV,  $\sim 320$  mA), sur la station expérimentale EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) XAS13. L'absorption au seuil K d'une feuille de chrome métallique a été utilisée en tant que référence pour calibrer l'échelle des énergies. Les acquisitions ont été effectuées entre 5680 eV et 5800 eV avec un pas de 0,3 eV. Afin d'optimiser le saut au seuil  $L_{III}$  et d'obtenir une répartition homogène de l'échantillon en poudre, les mesures ont été réalisées sur des intermétalliques et leurs hydrures sous forme de poudre tamisée à  $40\mu m$  et mélangée à de la cellulose. La déconvolution des spectres a été effectuée à l'aide du logiciel CDXAS [129].

Remarque : Cette technique a été préférée à la spectroscopie de photoélectrons X (= XPS = X-ray photoelectron spectroscopy) car le rayonnement de cette dernière, moins intense, ne permet qu'une analyse des couches superficielles de l'échantillon.

### ***II-B-7 Spectroscopie Mössbauer de $^{119}\text{Sn}$***

L'effet Mössbauer est un phénomène d'absorption résonnante des rayons  $\gamma$  par des noyaux. L'utilisation de cet effet en tant que spectroscopie est due à son pouvoir de résolution. A partir d'un rayonnement parfaitement monochromatique, cette technique est susceptible de déceler des variations d'énergie d'un système de l'ordre de  $10^{-10}$  eV. Le spectre obtenu est dépendant de l'environnement des atomes d'étain dans la maille et une modification de cet environnement par hydratation doit être détectable. Le signal va aussi être modifié par la présence d'un ordre magnétique dans la maille sous forme de champ magnétique transféré hyperfin.

Dans le cadre de cette étude, la spectroscopie Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$  (en collaboration avec M. Alain Wattiaux) a donc été utilisée pour étudier  $\text{CeNiSn}$ , ses hydrures et dérivés, notamment afin de déterminer si l'hydrogène s'ordonne dans la structure.

### *Chapitre III*

*Hydruration des composés de valence intermédiaire  
CeNiX ( $X = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Si}, \text{Ge}$ ) et du semi-conducteur  
Kondo CeNiSn.*

Les propriétés physiques des composés équiatomiques CeNiX (X = Al, Ga, In, Si, Ge, Sn) sont gouvernées par une forte interaction  $J_{cf}$  entre les électrons 4f(Ce) et ceux de la bande de conduction. En effet :

- CeNiAl [118, 130, 131], CeNiGa [130], CeNiIn [132, 133] et CeNiGe [134-137] présentent, en-dessous de 300 K, un comportement de paramagnétisme de Pauli suggérant une désaimantation du cérium ;
- la variation thermique de la susceptibilité magnétique de CeNiSi [138] montre un large maximum au voisinage de la température ambiante qui caractérise un comportement de valence intermédiaire avec une température de Kondo très élevée ;
- la résistivité électrique de CeNiSn, considéré comme un composé Kondo semiconducteur [139], montre l'ouverture d'un pseudo-gap en-dessous de 10 K.

Toutes ces propriétés physiques suggèrent que l'hydruration des composés CeNiX doit modifier fortement l'état électronique du cérium. L'insertion de l'hydrogène, qui entraîne généralement une augmentation du volume molaire, doit réduire l'interaction  $J_{cf}$  et donc conduire, dans certains cas, à un état magnétique pour le cérium.

Après avoir décrit les propriétés cristallographiques des composés CeNiX (X = Al, Ga, In, Si, Ge, Sn), leurs propriétés d'absorption d'hydrogène seront présentées et discutées. L'influence de ces dernières sur leurs propriétés structurales, électriques et magnétiques constituera une partie importante de ce chapitre.

Afin d'approfondir certains résultats, des comparaisons seront aussi effectuées avec les résultats obtenus sur des composés isostructuraux RENiSi avec RE = La, Ce, Nd ou partiellement substitués CeNi<sub>0,82</sub>Cu<sub>0,18</sub>Sn.

### **III-A Propriétés cristallographiques des intermétalliques ternaires CeNiX : structures dérivant de la structure-type AIB<sub>2</sub>.**

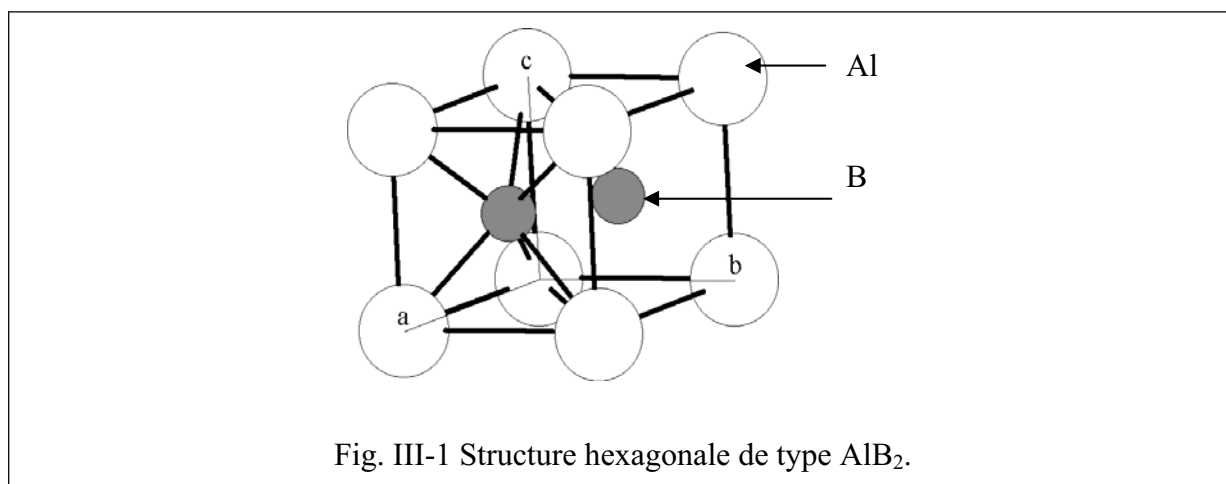
Les structures cristallines dérivant de la structure hexagonale de type AIB<sub>2</sub> [112], dans lesquelles cristallisent les composés CeNiX mais aussi CeCuX (chapitre IV) (tableau III-1), ainsi que leurs hydrures, sont décrites ci-après. Les données relatives aux paramètres de maille, aux positions atomiques et aux distances interatomiques seront présentées au

paragraphe III-C afin de faciliter la comparaison entre celles des intermétalliques et celles des hydrures. Ces résultats permettront d'expliquer l'évolution des propriétés physiques des composés CeNiX après hydratation.

<b>CeNiAl</b> ZrNiAl [140]	<b>CeNiSi</b> LaPtSi [138]	<b>CeCuAl</b> ZrNiAl [145-147]	<b>CeCuSi</b> ZrBeSi [150, 151]
<b>CeNiGa</b> ZrNiAl [130, 141]	<b>CeNiGe</b> TiNiSi [135]	<b>CeCuGa</b> CeCu <sub>2</sub> [148]	<b>CeCuGe</b> AlB <sub>2</sub> [152] ZrBeSi [153]
<b>CeNiIn</b> ZrNiAl [142]	<b>CeNiSn</b> $\epsilon$ -TiNiSi [143, 144]	<b>CeCuIn</b> CaIn <sub>2</sub> [149]	<b>CeCuSn</b> CaIn <sub>2</sub> [154, 155] LiGaGe [153, 156]

Tableau III-1 Structures cristallines des intermétalliques CeNiX et CeCuX (X = Al, Ga, In, Si, Ge, Sn) dérivant de la structure hexagonale de type AlB<sub>2</sub>.

### III-A-1 La structure hexagonale de type AlB<sub>2</sub>.



AlB<sub>2</sub> (fig III-1) cristallise dans une maille hexagonale (groupe d'espace P6/mmm, n° 191) où les atomes d'aluminium occupent le site 1a (0; 0; 0) et ceux de bore le site 2d (1/3; 2/3; 1/2) [157]. Cette structure peut être décrite comme un empilement de prismes trigonaux [Al<sub>6</sub>]. Ces prismes sont occupés en leur centre par les atomes de bore. Dans le cas des composés CeTX (T = élément de transition, X = élément np<sup>1</sup> ou np<sup>2</sup>) adoptant cette structure, les prismes sont formés par le cérium [Ce<sub>6</sub>] tandis que les éléments T et X sont distribués statistiquement sur le site 2d. Cet empilement engendre des tétraèdres [Ce<sub>3</sub>X] et [Ce<sub>3</sub>T]. Ces derniers sont susceptibles d'accueillir des atomes d'hydrogène comme cela a été indiqué au chapitre I.

### III-A-2 Structures cristallines obtenues par déformation de la maille de type $AlB_2$ : cas de $CaIn_2$ et $CeCu_2$ .

$CaIn_2$  (fig III-2(a)) cristallise dans une maille hexagonale (groupe d'espace  $P6_3/mmc$ , n° 194) qui, similairement à  $AlB_2$ , peut être décrite comme un empilement de prismes trigonaux réguliers  $[Ca_6]$  (Ca en site 2b (0; 0; 1/4)) dont l'axe est parallèle à l'axe c. Contrairement à la structure précédente, l'indium qui a un rayon métallique important ( $r_{In} = 1.66 \text{ \AA}$  [158]) ne peut occuper le centre de ces prismes mais une position légèrement déplacée le long de l'axe  $\bar{c}$  (site 4f (1/3; 2/3; 0,455)) [159]. Chaque prisme  $[Ca_6]$  contient donc deux tétraèdres  $[Ca_3In]$  de tailles différentes.

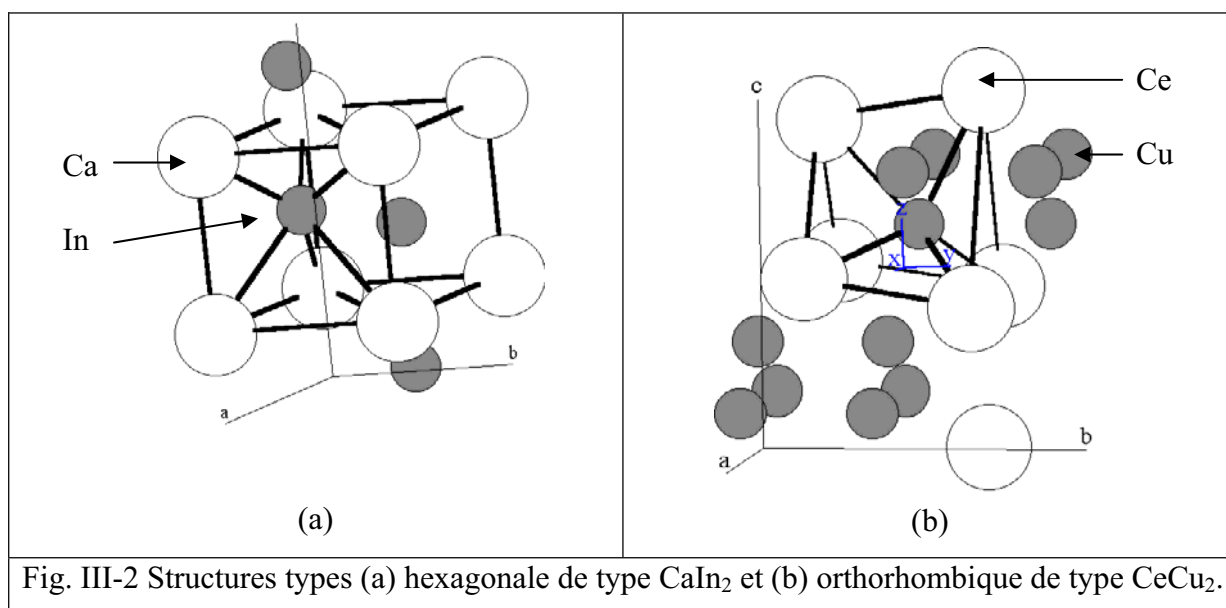
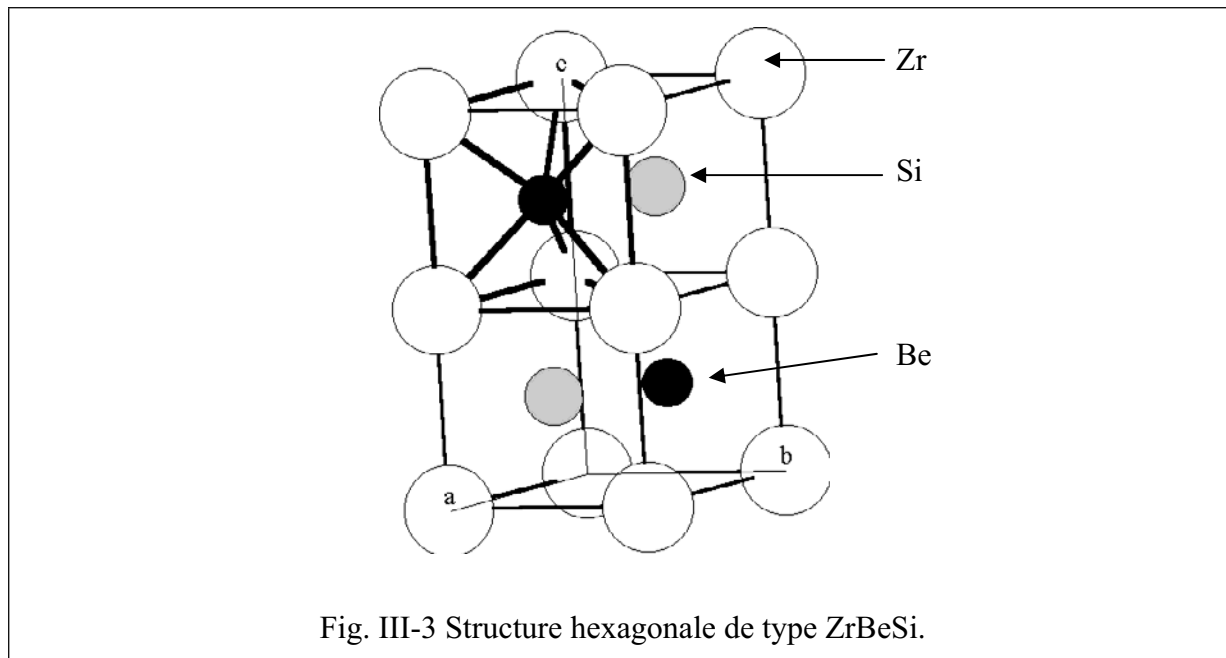


Fig. III-2 Structures types (a) hexagonale de type  $CaIn_2$  et (b) orthorhombique de type  $CeCu_2$ .

$CeCu_2$  (fig III-2(b)) cristallise dans une structure orthorhombique (groupe d'espace  $Imma$ , n° 74), Ce occupant un site 4e (0; 1/4; 0,5377) et Cu un site 8h (0; 0,0510; 0,1648) [160]. Cette structure peut aussi être décrite comme un empilement de prismes trigonaux  $[Ce_6]$ , mais ceux-ci ne sont plus réguliers. En particulier, ils n'ont pas tous le même volume.

**III-A-3 Structure obtenue par mise en ordre des atomes à l'intérieur des prismes trigonaux : cas de ZrBeSi.**

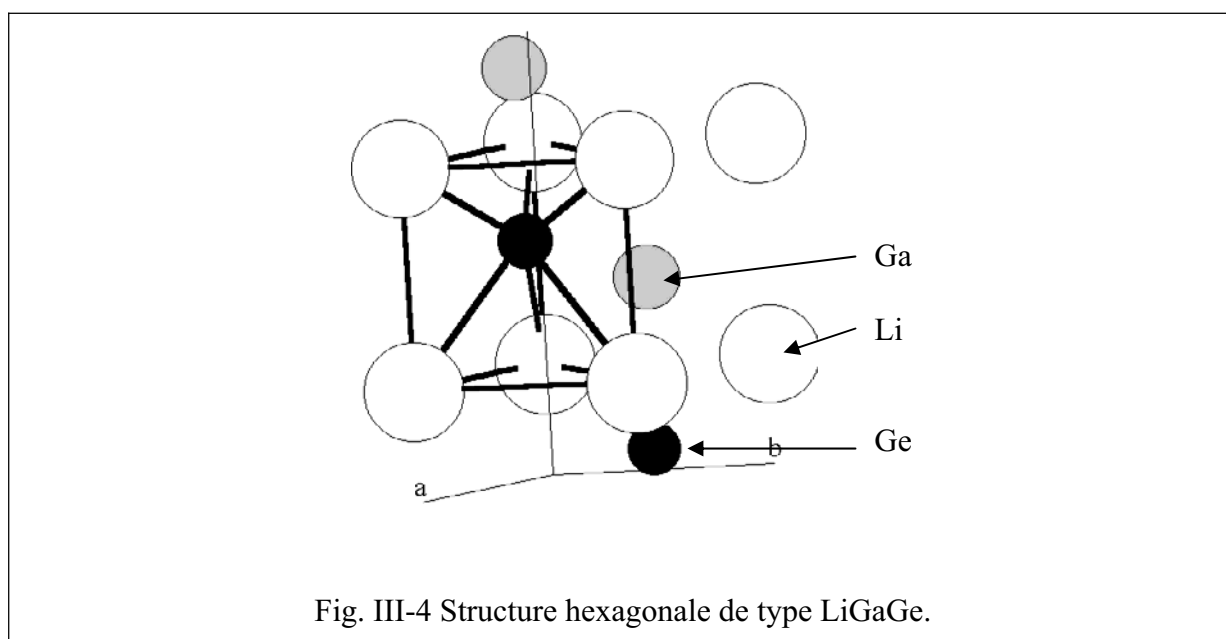


ZrBeSi (fig III-3) cristallise dans une maille hexagonale (groupe d'espace :  $P6_3/mmc$ , n° 194) où Zr occupe le site 2a (0; 0; 0), Be le site 2c ( $1/3; 2/3; 1/4$ ) et Si le site 2d ( $1/3; 2/3; 3/4$ ) [161]. Cette maille est décrite avec un paramètre c double par rapport à celui de la maille de type  $AlB_2$  pour tenir compte de l'ordre entre Be et Si. En effet cette structure peut être décrite comme un empilement de prismes trigonaux  $[Zr_6]$ , identique à celui de la structure-type  $AlB_2$ , mais dans lequel l'occupation du centre des prismes se fait alternativement (et non plus aléatoirement) par le béryllium ou le silicium. Une conséquence de cet ordre cristallographique est la formation, dans le cas des composés CeTX, de tétraèdres  $[Ce_3T]$  qui auront un sommet en commun (occupé par T) mais qui ne pourront pas avoir de faces communes (les plans  $[Ce_3]$  participent à deux tétraèdres  $[Ce_3T]$  et  $[Ce_3X]$ ), et qui ne s'opposent donc pas à une des règles de Shoemaker/westlake pour former des hydrures (cf chapitre I).

Remarque : Cette structure est équivalente à la structure-type  $Ni_2In$  pour les composés binaires et de nombreux auteurs font référence à cette dernière pour donner le type structural.

### III-A-4 Structures obtenues par déformation de la structure de type ZrBeSi : cas de LiGaGe, TiNiSi et ZrNiAl.

La structure-type LiGaGe (fig III-4) se déduit de celle de ZrBeSi en déplaçant les atomes Ga et Ge le long de l'axe  $\bar{c}$ . C'est une structure hexagonale (groupe d'espace  $P6_3mc$ , n° 186) où les positions atomiques sont : Li en site 2a (0; 0; 0,247), Ga et Ge en site 2b ((1/3; 2/3; 0,059) et (1/3; 2/3; 0,444) respectivement) [162]. Chaque prisme  $[Li_6]$  contient donc deux tétraèdres de tailles différentes.



La structure-type TiNiSi (fig. III-5(a)) correspond à une maille orthorhombique (groupe d'espace  $Pnma$ , n° 62) où Ti, Ni et Si occupent des sites 4c (respectivement (0,0212; 1/4; 0,8197), (0,1420; 1/4; 0,4391) et (0,76511; 1/4; 0,3771)) [163]. Pour les composés CeTX, les atomes de cérium (occupant le site 4c relatif au titane) forment des prismes trigonaux entourant alternativement les atomes T et X. Ces prismes sont fortement déformés par rapport à ceux existant dans ZrBeSi, les plans de base  $[Ce_3]$  n'étant plus perpendiculaires à la hauteur du prisme. Les positions des atomes T et X donnent lieu à six distances différentes Ce-T et Ce-X, et donc à deux diamètres de sites tétraédriques  $[Ce_3T]$  et  $[Ce_3X]$ .



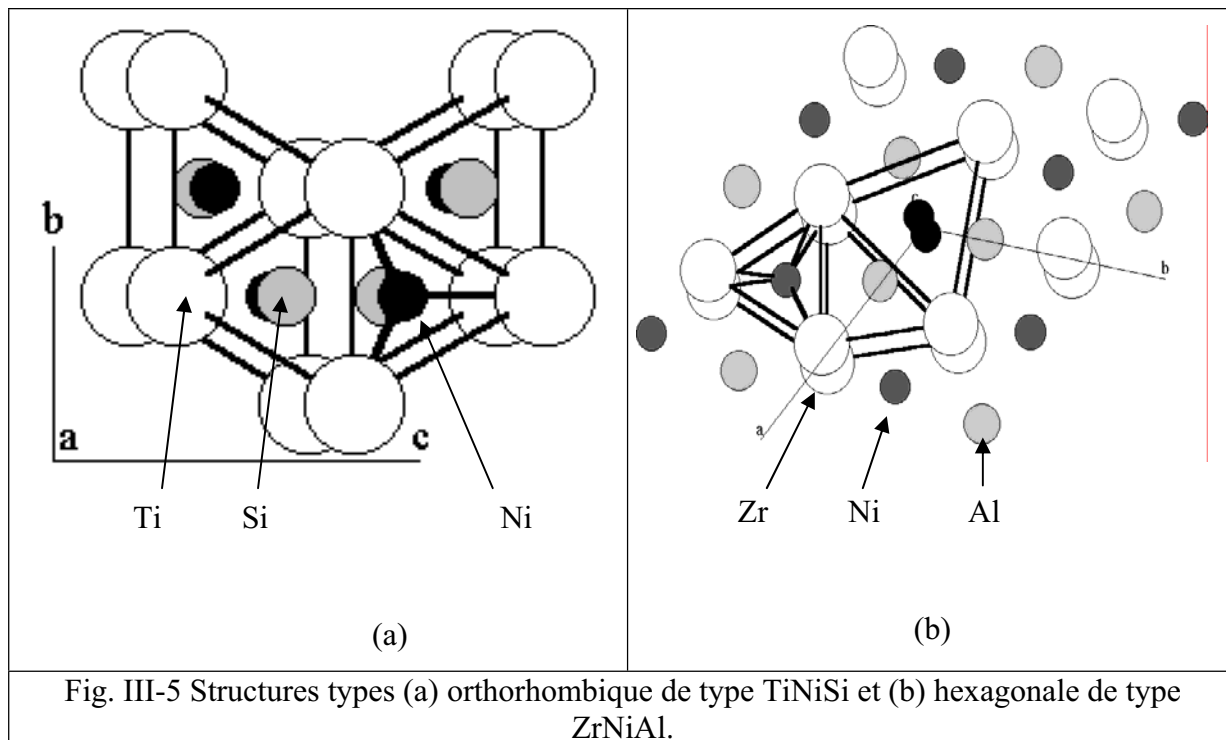


Fig. III-5 Structures types (a) orthorhombique de type TiNiSi et (b) hexagonale de type ZrNiAl.

Enfin, ZrNiAl (fig. III-5(b)) cristallise dans une maille hexagonale (groupe d'espace  $P\bar{6}2m$ , n° 189) où Zr occupe le site 3g (0,600; 0; 1/2), Ni les sites 1b (0; 0; 1/2) et 2c (1/3; 2/3; 0) et Al le site 3f (0,256; 0; 0) [164]. Cette structure peut aussi être décrite comme un empilement de trois types de prismes trigonaux [Zr<sub>6</sub>] (où [Ce<sub>6</sub>] pour CeTX) dont certains sont déformés, par rapport à ceux existants dans ZrBeSi, dans les plans de base [Ce<sub>3</sub>] :

- les atomes de Ni (où T dans CeTX) en site 2c sont au centre d'un prisme trigonal régulier de [Zr<sub>6</sub>] (ou [Ce<sub>6</sub>]) ;
- les trois prismes trigonaux partageant une face commune avec ce prisme régulier contiennent un atome de Al (ou X). La taille de cet atome engendre une déformation dans les plans de base [Zr<sub>3</sub>] (ou [Ce<sub>3</sub>]) des prismes avec l'allongement d'une distance entre atomes de zirconium (ou de cérium).
- le troisième type de prismes correspond à ceux dont les bases sont formées par trois côtés « allongés ». Les distances interatomiques à l'intérieur de ces bases permettent l'insertion d'un atome de nickel au centre de ces dernières et non plus au centre du prisme.

Remarque : cette structure est équivalente à la structure-type Fe<sub>2</sub>P pour les composés binaires et de nombreux auteurs font référence à cette dernière pour donner le type structural.

### III-A-5 La structure quadratique de type *LaPtSi*.

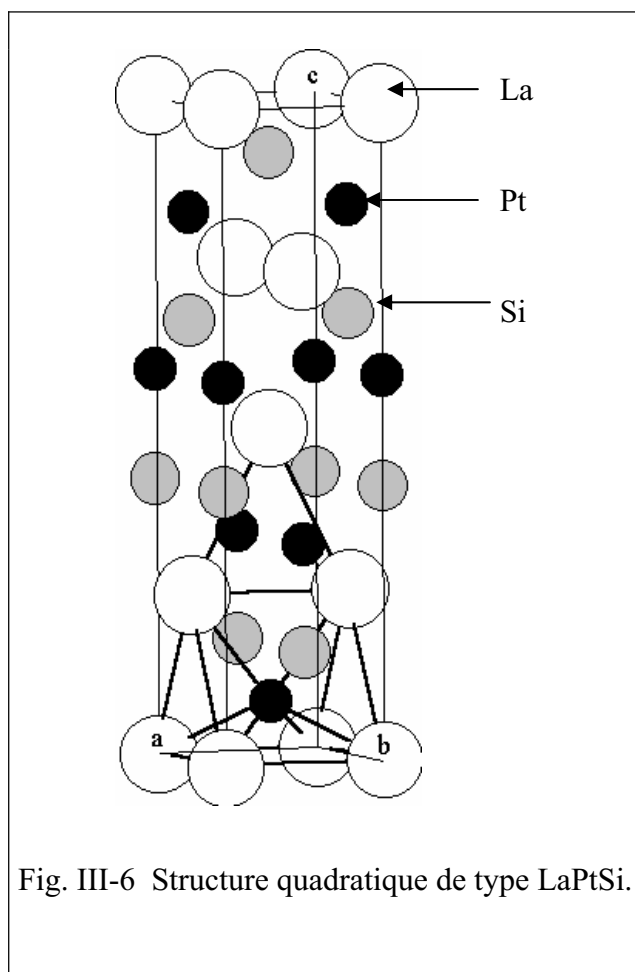


Fig. III-6 Structure quadratique de type *LaPtSi*.

*LaPtSi* (fig. III-6) cristallise dans une maille quadratique (groupe d'espace  $I4_1md$ , n° 109) où les trois éléments occupent des sites 4a de coordonnées (0; 0; 0) pour La, (0; 0; 0,5850) pour Pt et (0; 0; 0,419) pour Si [165]. Cette structure diffère des précédentes car les prismes trigonaux réguliers  $[La_6]$  (ou  $[Ce_6]$  dans *CeNiSi*) ne sont plus systématiquement orientés dans la même direction : leur axe est orienté alternativement selon  $\vec{a}$  ou  $\vec{b}$ . L'occupation du centre du prisme par Pt et Si se fait de façon ordonnée entre deux prismes partageant une face commune.

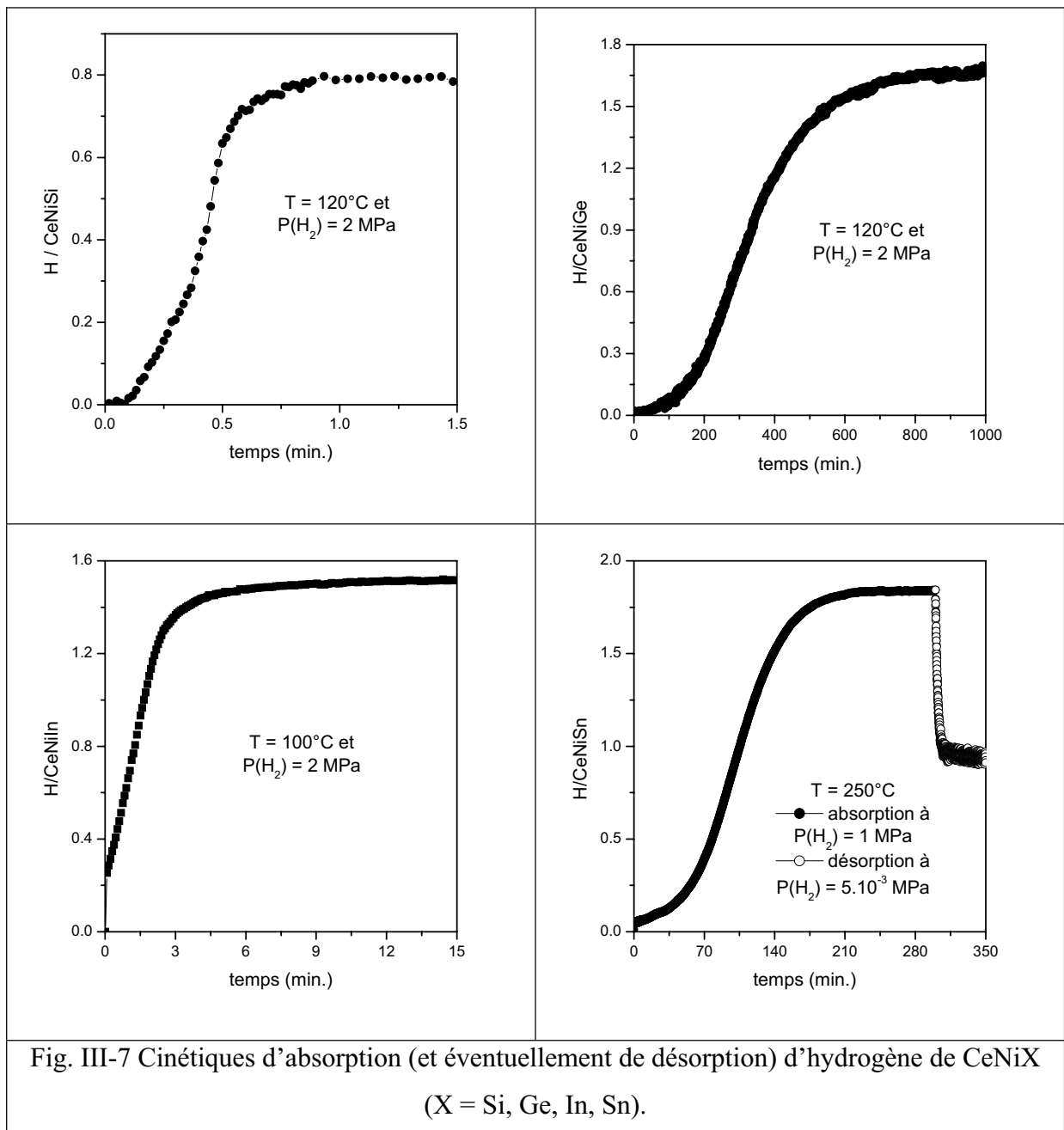
Les siliciures ternaires  $RENiSi$  ( $RE = La, Ce, Pr, Nd$ ) cristallisent dans cette structure-type [166].

En résumé, les composés  $CeNiX$  ( $X = Al, Ga, In, Si, Ge, Sn$ ) cristallisent dans des structures dérivant de celle de  $AlB_2$  et présentent tous des tétraèdres  $[Ce_3Ni]$  favorables à l'insertion d'hydrogène, comme Yartys et al. l'ont montré dans les cas de  $TbNiSiD_{1,78}$  [167],  $RE_3Ni_3In_3D_4$  ( $RE = La, Ce, Nd$ ) [168] et  $LaNiSnD_2$  [169].

Le paragraphe suivant va donc s'attacher à la description de leurs propriétés d'absorption de l'hydrogène.

### III-B Cinétiques d'absorption d'hydrogène.

Les cinétiques d'absorption d'hydrogène ont été déterminées à l'aide de l'appareillage PCT03 décrit au paragraphe II-A-4. Une masse d'environ 100 mg d'intermétallique a été chauffée en présence d'hydrogène. Les conditions opératoires de pression et température sont précisées pour les différents composés CeNiX (X = In, Si, Ge, Sn) à la figure III-7. Dans ces conditions, l'incertitude sur la quantité d'hydrogène absorbée est évaluée à 0,1 H par unité formulaire. Hormis le cas de CeNiSn, seules les courbes de première absorption sont représentées car aucune désorption n'est observée jusqu'à 573 K et  $P(\text{H}_2) = 5.10^{-3}$  MPa.



Ces mesures montrent que les quatre composés CeNiX (X = In, Si, Ge, Sn) absorbent l'hydrogène pour former les hydrures CeNiInH<sub>1,55(10)</sub>, CeNiSiH<sub>0,8(1)</sub>, CeNiGeH<sub>1,6(1)</sub>, CeNiSnH<sub>1,8(1)</sub>. Ce dernier hydrure se décompose à 250°C et P(H<sub>2</sub>) = 5.10<sup>-3</sup> MPa en un deuxième hydrure CeNiSnH<sub>1,0(1)</sub>.

Les cinétiques d'absorption d'hydrogène sont très dépendantes de la nature de l'intermétallique CeNiX. Par exemple, les hydrures CeNiSiH<sub>0,8(1)</sub> et CeNiInH<sub>1,55(10)</sub> sont obtenus très rapidement, respectivement après 1 et 4 minutes d'exposition à l'hydrogène. En revanche, CeNiGe absorbe très lentement l'hydrogène ; l'hydrure CeNiGeH<sub>1,6(1)</sub> est obtenu après une quinzaine d'heures. Ces comportements suggèrent que l'insertion d'hydrogène dans les composés CeNiX pourraient plus ou moins modifier leurs propriétés structurales.

Le stannure ternaire CeNiSn a un comportement singulier vis-à-vis de l'hydrogène. L'hydrure CeNiSnH<sub>1,8(1)</sub> est formé après 200 minutes d'exposition et ce dernier se décompose en CeNiSnH<sub>1,0(1)</sub> après 5 minutes de chauffage sous une pression très réduite d'hydrogène. CeNiSn est le seul composé de la série CeNiX à conduire à la formation de deux hydrures stables.

Les mesures volumétriques et gravimétriques, réalisées lors de l'hydruration de CeNiAl et des deux variétés allotropiques de CeNiGa, dans l'appareillage standard décrit au paragraphe II-A-4, ont montré que ces deux intermétalliques forment les hydrures CeNiAlH<sub>1,93(5)</sub> et CeNiGaH<sub>1,1(1)</sub> (quelle que soit la variété allotropique de départ) à température ambiante et P(H<sub>2</sub>) = 1 MPa et 5 MPa respectivement.

Les propriétés structurales et physiques des composés CeNiX (X = Al, Ga, In, Si, Ge, Sn) et de leurs hydrures vont être comparées maintenant. Nous avons choisi de présenter notre étude sur ces hydrures suivant la séquence : composé de valence intermédiaire (CeNiGeH<sub>1,6(1)</sub>) → composés proches d'un ordre magnétique (CeNiGaH<sub>1,1(1)</sub> et CeNiAlH<sub>1,93(5)</sub>) → composés montrant un ordre magnétique (CeNiInH<sub>1,55(10)</sub>, CeNiSnH<sub>1,0(1)</sub> et CeNiSnH<sub>1,8(1)</sub>). Cette séquence traduit l'évolution, dans cette famille d'hydrures, de la compétition entre interactions de type Kondo et interactions de type RKKY.

Nous terminerons ce chapitre en discutant de l'influence de l'hydruration sur le comportement de CeNiSi. Celui-ci est tout à fait original dans la mesure où l'hydrure CeNiSiH<sub>0,8(1)</sub> présente un caractère de valence intermédiaire plus marqué que celui de CeNiSi.

### III-C Modification de la compétition interactions RKKY – effet Kondo induite par hydratation.

#### *III-C-1 Hydruration de CeNiGe : diminution de l'effet Kondo et conservation d'un état de valence intermédiaire du cérium.*

De nombreuses études ont montré que le composé intermétallique CeNiGe cristallise dans une structure orthorhombique de type TiNiSi [135, 164]. Le diffractogramme de rayons X sur poudre présenté à la figure III-8 s'indexe parfaitement en considérant ce type structural avec les paramètres de maille et les positions atomiques donnés au tableau III-2. Les résultats d'affinement Rietveld sont en bon accord avec ceux publiés par ailleurs [135].

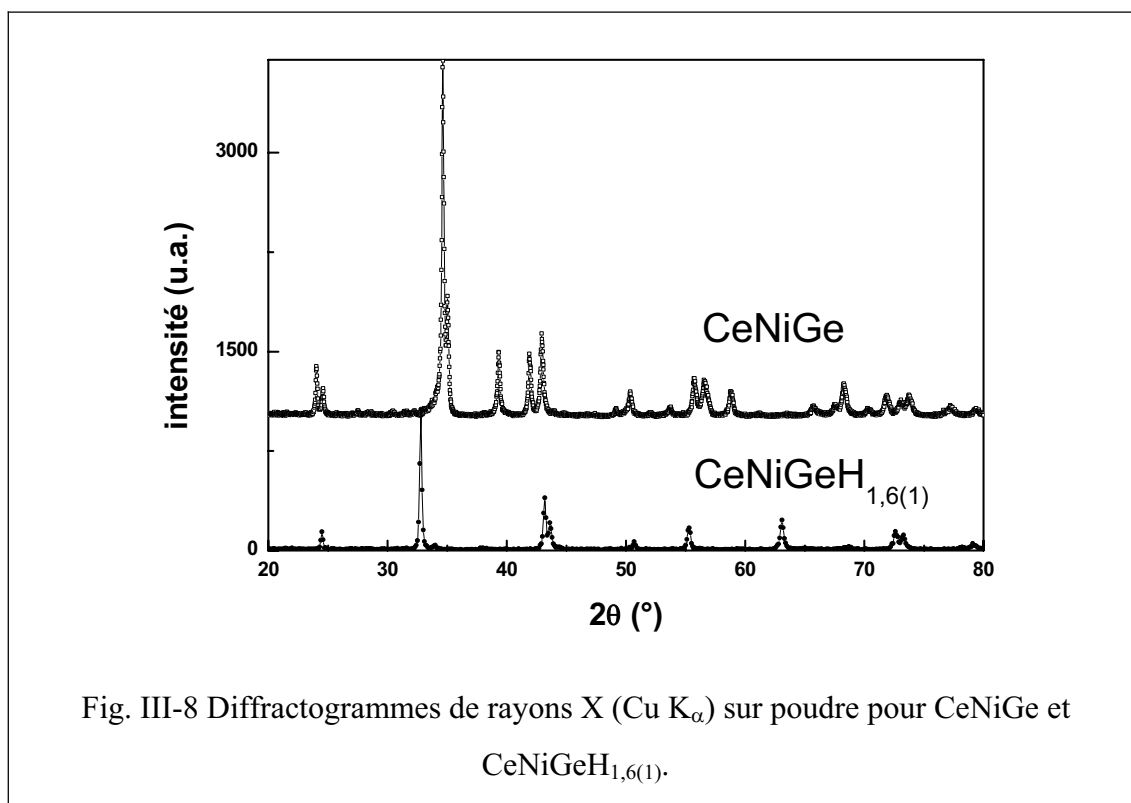
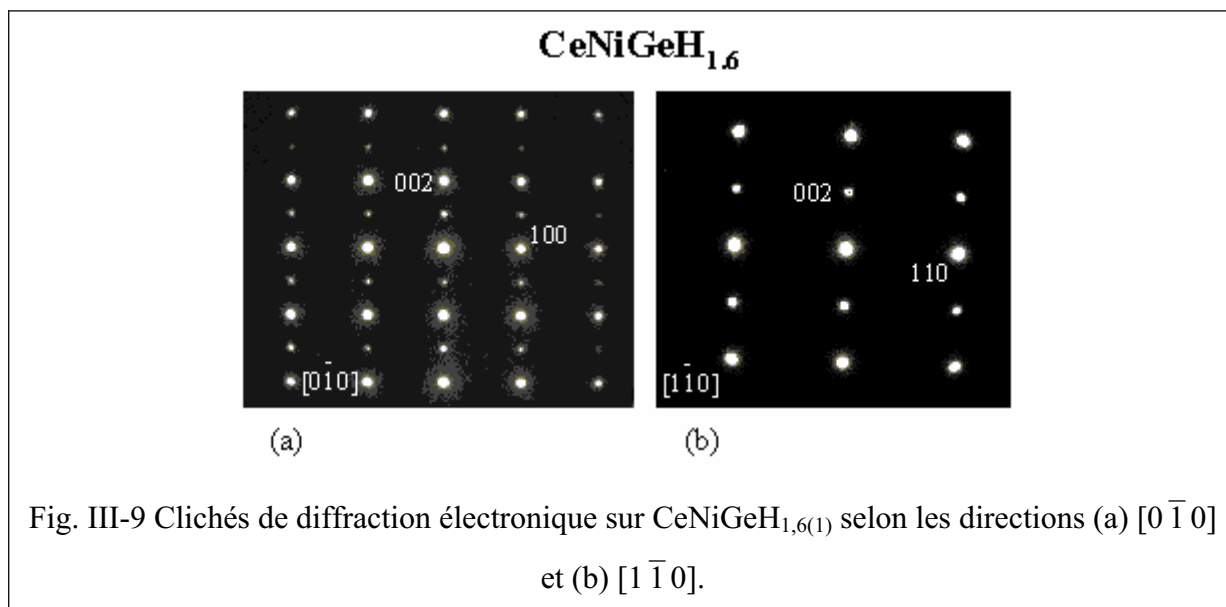


Fig. III-8 Diffractogrammes de rayons X (Cu  $K_{\alpha}$ ) sur poudre pour CeNiGe et CeNiGeH<sub>1,6(1)</sub>.

En revanche, le diffractogramme relatif à l'hydrure CeNiGeH<sub>1,6(1)</sub> ne s'indexe pas dans cette structure orthorhombique mais dans une structure hexagonale. Des expériences de diffraction électronique ont été réalisées (figure III-9) et ont permis de déterminer des extinctions systématiques pour les plans hhl pour  $l \neq 2n$ . et aucune extinction pour les plans h0l. Ces conditions de diffraction sont conformes au groupe d'espace  $P6_3/mmc$ .



La connaissance du groupe d'espace permet de suggérer que cet hydrure adopte la structure hexagonale de type ZrBeSi dans laquelle le deutérure LaNiSnD<sub>2</sub> cristallise [169]. Les données radiocristallographiques déduites de cette hypothèse sont résumées au tableau III-2. Les facteurs de confiance de l'affinement sont respectivement égaux à  $R_f = 0,063$ ,  $R_p = 0,121$  et  $R_{wp} = 0,160$ .

	CeNiGe	CeNiGeH <sub>1,6(1)</sub>
Structure-type	TiNiSi	ZrBeSi
Paramètres de maille	a = 7,2469(5) Å b = 4,3083(3) Å c = 7,2379(6) Å	a = 4,190(1) Å c = 8,293(2) Å
Position atomique de Ce	4c (-0,004(1) ¼ 0,2084(4))	2a (0 0 0)
Position atomique de Ni	4c (0,202(1) ¼ 0,581(1))	2c (1/3 2/3 ¼)
Position atomique de Ge	4c (0,803(1) ¼ 0,5955(9))	2d (1/3 2/3 ¾)
Distances interatomiques	d Ce-2Ce = 3,67 Å d Ce-2Ce = 3,71 Å d Ce-2Ce = 4,31 Å	d Ce-6Ce = 4,190 Å d Ce-2Ce = 4,147 Å
	d Ce-1Ni = 2,99 Å d Ce-2Ni = 3,00 Å d Ce-1Ni = 3,08 Å d Ce-2Ni = 3,21 Å	d Ce-6Ni = 3,186 Å
	d Ce-2Ge = 2,96 Å d Ce-2Ge = 3,13 Å d Ce-2Ge = 3,16 Å	d Ce-6Ge = 3,186 Å
		d H-3Ce = 2,52 Å d H-1Ni = 1,38 Å
Variation de volume molaire	$\Delta V = + 11,6 \%$	

Tableau III-2 Données cristallographiques concernant CeNiGe et CeNiGeH<sub>1,6(1)</sub>.

L'hydruration de CeNiGe entraîne donc la transition structurale :

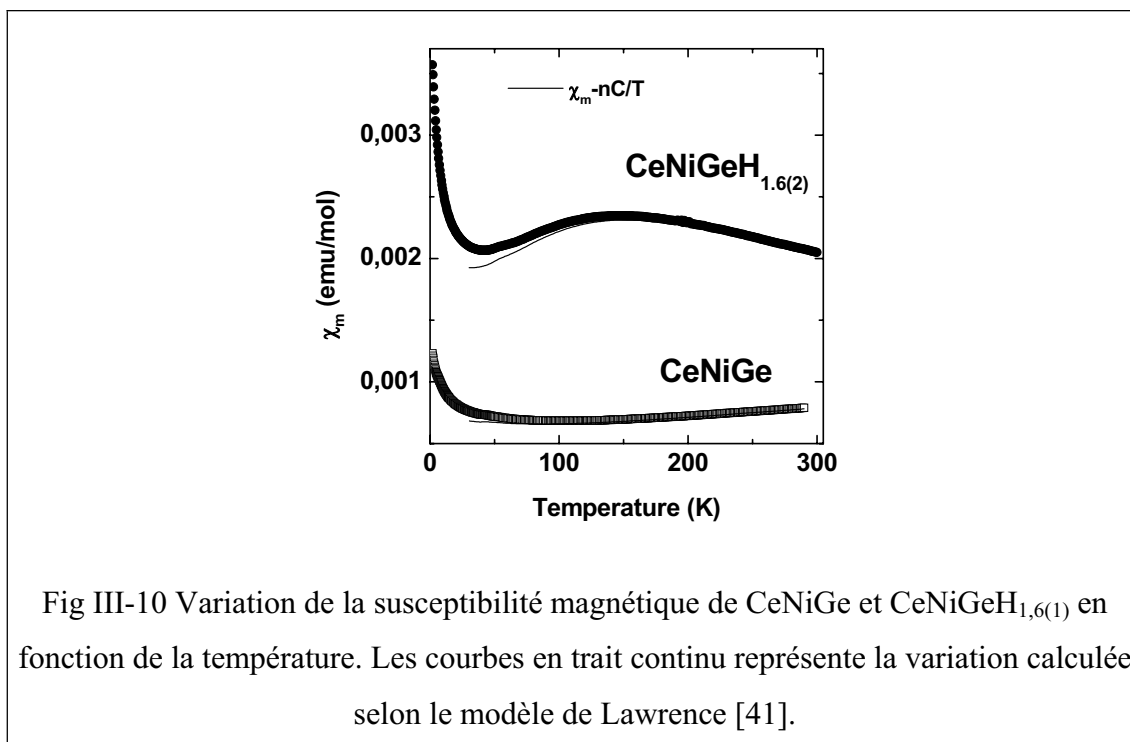
orthorhombique de type TiNiSi  $\rightarrow$  hexagonal de type ZrBeSi.

Les structures cristallines de CeNiGe et CeNiGeH<sub>1,6(1)</sub> présentent de fortes ressemblances (Fig. III.3 et III-5). D'une part, le squelette tridimensionnel formé par les atomes de cérium peut être décrit par un empilement de prismes trigonaux [Ce<sub>6</sub>] qui entourent alternativement les atomes de nickel et de germanium. Il est à noter que ces prismes sont distordus dans CeNiGe. D'autre part, les atomes de nickel et de germanium forment dans ces deux types structuraux un réseau hexagonal qui est moins régulier dans le germaniure CeNiGe.

Notre étude radiocristallographique, menée par diffraction des rayons X sur poudre ne permet pas de localiser l'hydrogène. L'isotypie de CeNiGeH<sub>1,6(1)</sub> à LaNiSnD<sub>2</sub> laisse supposer que l'hydrogène occupe partiellement les sites tétraédriques [Ce<sub>3</sub>Ni], c'est-à-dire le site 4f (1/3 2/3 0,4365) [169].

Cette transition structurale induite par l'hydruration s'accompagne d'une augmentation du volume molaire ( $\Delta V_m/V_m = + 11,6 \%$ ) et aussi d'une modification de l'environnement des atomes de cérium (tableau III-2). En particulier, les distances interatomiques  $d_{\text{Ce-(Ni ou Ge)}}$  existant dans l'hydrure sont presque toujours plus grandes que celles observées dans CeNiGe. Ces considérations stériques (nombre de voisins autour du cérium, distances interatomiques) suggèrent que CeNiGeH<sub>1,6(1)</sub> a des propriétés physiques différentes de celles de CeNiGe.

L'évolution en fonction de la température de la susceptibilité magnétique (fig. III-10) et de la résistivité électrique réduite (fig. III-11) de CeNiGe confirme les résultats obtenus précédemment par Kuang et al. [134] ou par Durivault [125].

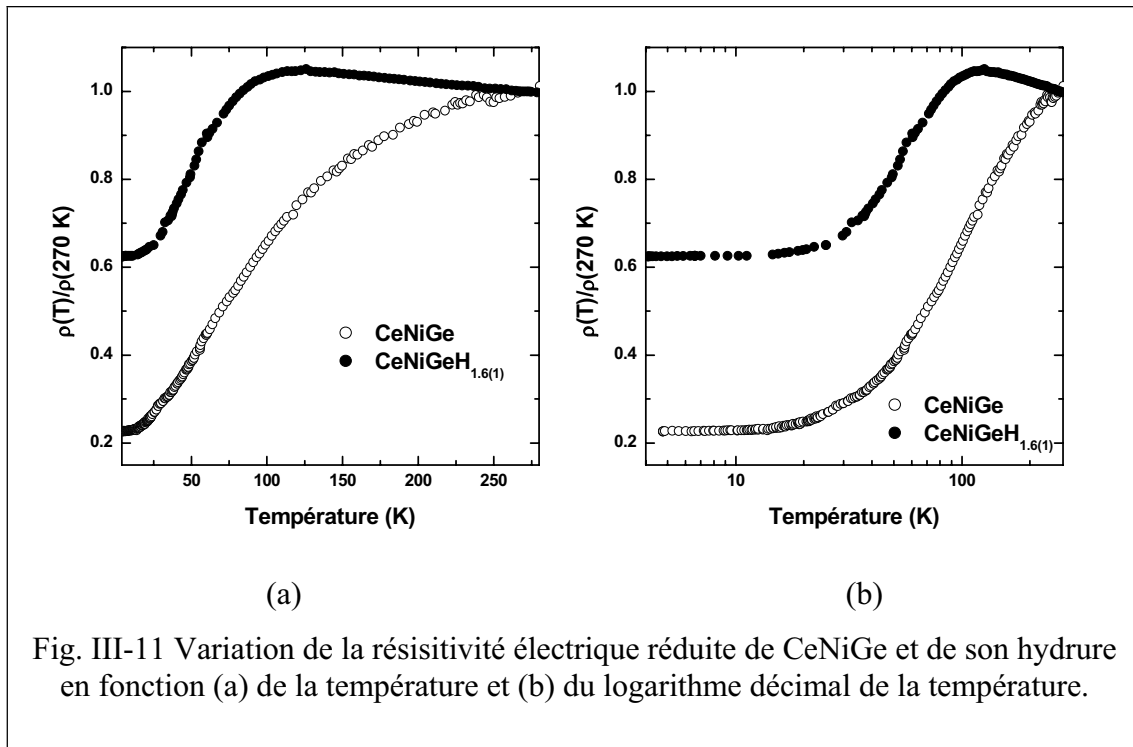


Au-dessus de 60 K, la susceptibilité de CeNiGe augmente lentement avec la température. Ce comportement est caractéristique d'un composé proche d'un état paramagnétique de Pauli et indique une forte hybridation entre les électrons 4f(Ce) et ceux de la bande de conduction.

Il faut noter que l'augmentation de la susceptibilité à basse température correspond à la présence, même en très faible quantité d'impuretés magnétiques telles que Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La résistivité électrique de ce germaniure ternaire diminue quasi linéairement avec la température entre 270 K et 50 K, puis prend une valeur constante en-dessous de 15 K (fig. III-11). Cette évolution est caractéristique d'un métal non magnétique avec les électrons 4f(Ce) quasiment délocalisés.





Les mesures réalisées sur l'hydrure  $\text{CeNiGeH}_{1,6(1)}$  conduisent à des résultats sensiblement différents. La courbe présentant l'évolution de la susceptibilité magnétique en fonction de la température (fig. III-10) montre (i) une valeur de la susceptibilité supérieure à celle de CeNiGe et (ii) la présence d'un large maximum autour de 130(5) K. Ce maximum est typique d'un comportement de valence intermédiaire du cérium. Selon le modèle de Lawrence [41], l'évolution de la susceptibilité peut être reliée à la température de Kondo par la relation  $T_K = C/2\chi_m(0)$  où  $C = 0,807 \text{ uem.K.mol}^{-1}$  est la constante de Curie pour l'ion  $\text{Ce}^{3+}$  et  $\chi_m(0)$  la susceptibilité à  $T = 0 \text{ K}$ .  $\chi_m(0)$  est obtenue en paramétrant la courbe  $\chi_m = f(T)$  à basse température par la relation  $\chi_m = \chi_m(0) + nC/T$  où  $n$  est la proportion d'ions  $\text{Ce}^{3+}$  stables provenant des impuretés. Le paramétrage à basse température de la courbe relative à  $\text{CeNiGeH}_{1,6(1)}$  conduit aux valeurs  $n = 6,5(5) \cdot 10^{-3} \text{ Ce}^{3+} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\chi_m(0) = 1,83(5) \cdot 10^{-3} \text{ uem.mol}^{-1}$  et  $T_K = 220(10) \text{ K}$ . Dans ce modèle, la susceptibilité magnétique corrigée  $\chi_m - nC/T$  (en trait continu sur la figure III-10) doit présenter un large maximum à  $T_K/2$ , soit d'après les calculs précédents à 110(10) K. Cette valeur est très proche de la valeur expérimentale  $T = 130(5) \text{ K}$ .

Un paramétrage similaire de la courbe  $\chi_m = f(T)$  relative à CeNiGe conduit à une température de Kondo très supérieure  $T_K = 600(20) \text{ K}$ .

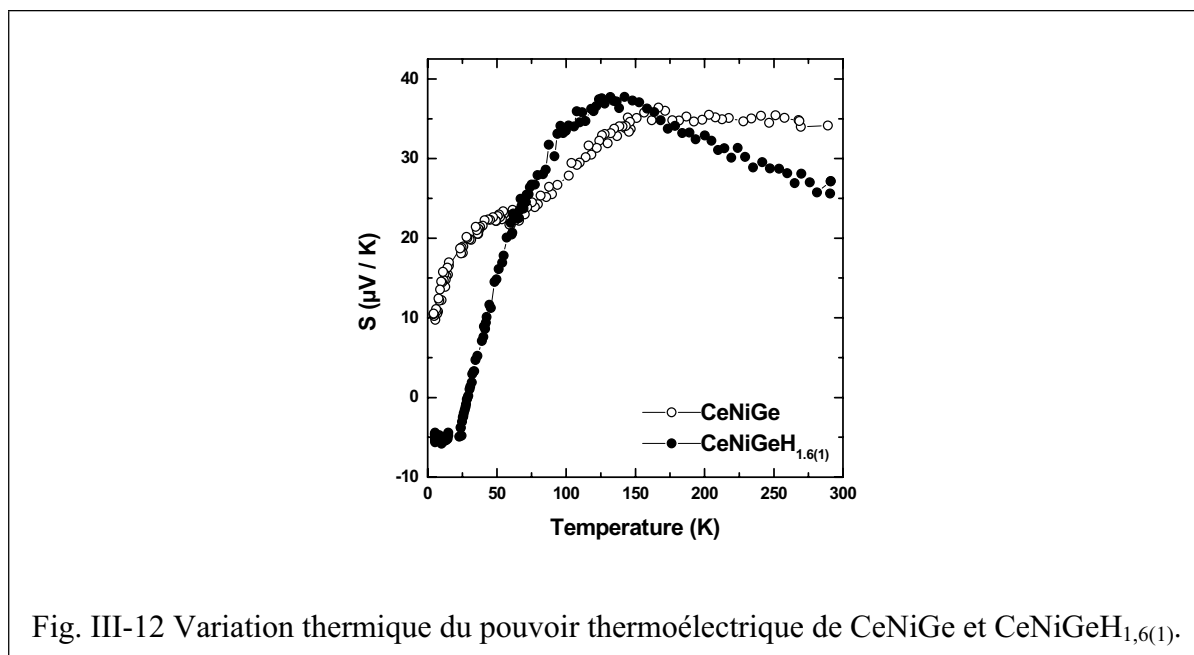
Cette étude des propriétés magnétiques de l'hydrure  $\text{CeNiGeH}_{1,6(1)}$  indique que l'hydruration de CeNiGe entraîne une diminution de l'interaction de type Kondo mais le cérium conserve un comportement de valence intermédiaire.

Cette observation est confirmée par la mesure de la résistivité électrique de  $\text{CeNiGeH}_{1,6(1)}$  dont l'évolution en fonction de la température (fig. III-11) présente un maximum à 120(5) K, soit à une température proche de celle où sa susceptibilité magnétique passe aussi par un maximum (fig. III-10).

Ce comportement peut être comparé à celui observé par Lee et al. [138] sur les composés de valence intermédiaire  $\text{Ce}(\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Si}$  ( $0,5 \leq x \leq 1$ ). Dans ce cas aussi, les maxima déterminés à partir des courbes  $\chi_m = f(T)$  et  $\rho = f(T)$  se produisent à la même température qui correspond à la présence de fluctuations de spins. Dans le système  $\text{Ce}(\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Si}$ , le remplacement du platine par du nickel entraîne une diminution du volume molaire lorsque  $x$  augmente et par conséquent une augmentation de la température de fluctuation de spin. Cette dernière augmente de 70 à 320 K lorsque  $x$  croît de 0,5 à 1. Il y a donc une corrélation étroite entre le volume molaire et la force de l'interaction de type Kondo.

Lors de l'hydruration de  $\text{CeNiGe}$ , le volume molaire augmente et la température de fluctuation de spins diminue. Il est donc possible de conclure que l'hydruration semble produire le même effet qu'une pression chimique négative.

Cette modification des propriétés physiques de  $\text{CeNiGe}$  par hydruration est confirmée par les mesures de pouvoir thermoélectrique  $S = f(T)$  (fig. III-12). La courbe relative à  $\text{CeNiGe}$  correspond bien à celle publiée par Sakurai et al. [137] :  $S$  augmente très légèrement de 300 K à 150 K, passant de 34(2)  $\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$  à 36(2)  $\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ . Ces valeurs sont élevées et correspondent à un état de valence intermédiaire du cérium. Lorsque la température continue à diminuer,  $S$  diminue et présente un épaulement à environ 50-60 K. L'allure générale de cette courbe est semblable à celle de  $\text{CePd}_3$  qui est un exemple classique de composé de valence intermédiaire [170, 171].



Le comportement de l'hydrure est différent de celui de l'intermétallique initial. Le pouvoir thermoélectrique  $S$  présente deux extremums : un maximum positif à  $T = 125(5)$  K où  $S = 38(2)$   $\mu\text{V/K}$  et un minimum négatif à  $T = 15(2)$  K où  $S = -5$   $\mu\text{V/K}$ . Le changement de signe se produit à  $T = 28(2)$  K. Ce changement de signe a déjà été observé pour des composés proche d'un état trivalent du cérium, tels que  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ ,  $\text{CeAl}_2$ ,  $\text{CeAl}_3$  [170]. Le maximum positif doit apparaître à  $T = T_K/2 = 110(10)$  K, la valeur expérimentale étant très proche (125(5) K) de cette dernière.

### ***III-C-2 Hydruration de CeNiGa : d'un comportement de valence intermédiaire à celui d'un ordre magnétique à courte distance.***

D'après Grin et al. [130], le gallure CeNiGa présente une transition structurale au voisinage de 973 K:

- en dessous de cette température, il cristallise dans la structure hexagonale de type ZrNiAl;
- en revanche, la seconde variété allotropique n'avait pas été déterminée au début de nos travaux.

Afin d'apporter une réponse à l'existence de ces deux variétés allotropiques, deux échantillons de CeNiGa obtenus après un recuit à 873 K ou à 1073 K ont été étudiés. L'influence de ce traitement thermique sur les propriétés structurales, magnétiques et électriques de CeNiGa sont présentées ci-dessous. Ensuite les résultats obtenus lors de l'hydruration de ces deux échantillons sont discutés.

#### **III-C-2-a Les deux variétés allotropiques de CeNiGa**

Les diffractogrammes de rayons X obtenus sur les deux échantillons de CeNiGa recuits à 873 K (noté LTF pour « Low Temperature Form ») et 1073 K (noté HTF pour « High Temperature Form ») sont présentés à la figure III-13. Ces diffractogrammes sont différents, mettant en évidence l'existence de deux variétés allotropiques pour ce gallure.

Le diffractogramme relatif à CeNiGa(LTF) s'indexe dans la structure hexagonale attendue de type ZrNiAl. Les paramètres de maille  $a = 6,9421(5) \text{ \AA}$  et  $c = 3,9762(5) \text{ \AA}$  obtenus après affinement sont en bon accord avec ceux rapportés par Grin et al. ( $a = 6,9534(9) \text{ \AA}$  et  $c = 3,9844(9) \text{ \AA}$  [130]).

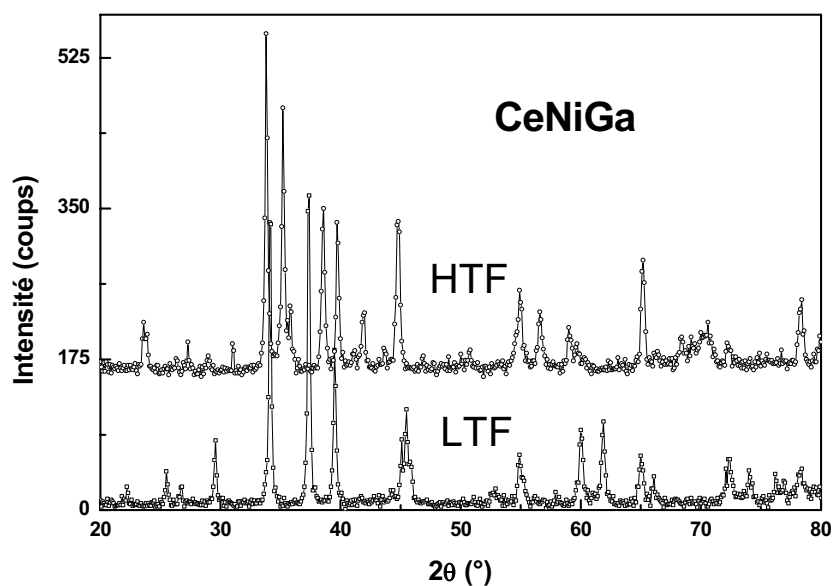


Fig III-13 Diffractogramme de rayons X sur poudre pour CeNiGa recuit à 600°C (LTF) et recuit à 800°C (HTF).

La structure de CeNiGa recuit à 1073 K (HTF) a été déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal. Les conditions d'extinction observées sont en accord avec le groupe d'espace  $Pnma$  ( $n^\circ 62$ ), qui a déjà été utilisé pour l'affinement structural des gallures ternaires  $RENiGa$  ( $RE = Pr \rightarrow Lu$ ) [141].

Les détails de l'enregistrement des données et de l'affinement sont reportés au tableau III-3. Les positions atomiques ont été déterminées par la méthode directe en utilisant le logiciel SHELXS-97 [172].

En considérant ces positions atomiques et des facteurs d'agitation thermique isotropes (tableau III-4), les facteurs de confiance convergent vers  $R(F) = 0,0824$  et  $wR(F^2) = 0,1598$ .

En considérant des facteurs d'agitation thermique anisotropes (tableau III-5) et les extinctions secondaires [173], les facteurs de confiance prennent les valeurs  $R(F) = 0,0447$  et  $wR(F^2) = 0,1024$  pour 20 paramètres affinés et 291 réflexions observées.

Données cristallographiques	
Formule chimique	CeNiGa
Masse molaire	268,5 g.mol <sup>-1</sup>
Température de mesure	293 K
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	Pnma (n° 62)
Paramètres de maille	a = 7,4478(2) Å b = 4,5308(9) Å c = 6,792(2) Å
Volume de maille	229,20(8) Å <sup>3</sup>
z	4
Densité (calculée)	7,779 g.cm <sup>-3</sup>
Radiation et longueur d'onde	Mo K $\alpha$ ; $\lambda = 0,71073$ Å
Coefficient d'absorption $\mu$	38,841 mm <sup>-1</sup>
F(000)	468
Couleur du cristal	Aspect métallique
Taille du cristal	0,23 x 0,12 x 0,09 mm
Enregistrement des données	
Diffractomètre	Enraf-Nonius Kappa CCD area-detector
Domaine angulaire d'acquisition	4,06° ≤ $\theta$ ≤ 30,07°
Domaine d'indices de Miller	-10 ≤ h ≤ 10 ; -6 ≤ k ≤ 6 ; -9 ≤ l ≤ 9
Nombre de réflexions mesurées	1566
Correction d'absorption	Méthode Gausienne
Réflexions indépendantes, Rint (obs/all)	372, 0,0927/0,0967
Affinement	
Affinement sur	F <sup>2</sup>
Réflexions indépendantes	372
Réflexions observées (I > 2 $\sigma$ (I))	291
Nombre de paramètres	20
R(F)	0,0447
wR(F <sup>2</sup> )	0,1024
S	1,28
Coefficient d'extinction	0,004(6)
Résidu de la Fourier différence (e Å <sup>-3</sup> )	[+3,18, - 3,06]

Tableau III-3 Données cristallographiques et affinement structural de CeNiGa(HTF)

	x	y	z	U <sub>eq</sub> (Å <sup>2</sup> )
Ce	- 0,0277(2)	1/4	0,6795(2)	0,0218(3)
Ni	0,1564(3)	1/4	0,0770(3)	0,0264(7)
Ga	0,3165(2)	1/4	0,3952(3)	0,0225(5)

Tableau III-4 Positions atomiques et facteurs d'agitation isotropes équivalents U<sub>eq</sub> de CeNiGa(HTF).

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Ce	0,0195(5)	0,0158(6)	0,0300(5)	0	0,0000(4)	0
Ni	0,029(2)	0,020(2)	0,030(2)	0	0,0003(8)	0
Ga	0,0193(8)	0,016(1)	0,032(1)	0	-0,0006(8)	0

Tableau III-5 Facteurs d'agitation thermique anisotropes  $U^{ij}$  pour CeNiGa(HTF).

CeNiGa(HTF) adopte la structure orthorhombique de type TiNiSi comme les autres gallures à base de terre rare RENiGa [141]. Mais CeNiGa est le seul composé de cette série présentant deux structures cristallines en fonction de la température. La possibilité d'obtenir un comportement de valence intermédiaire du cérium joue certainement un rôle important dans les propriétés cristallographiques de CeNiGa.

Le volume molaire de CeNiGa(HTF), égal à  $57,30 \text{ \AA}^3$  (tableau III-3), est légèrement plus faible que celui observé pour PrNiGa ( $57,82 \text{ \AA}^3$ ) [141].

Une autre observation intéressante concerne les paramètres de maille de CeNiGa(HTF) : comme pour PrNiGa, le paramètre  $a$  est plus grand que le paramètre  $c$  (tableau III-3). Cette caractéristique est exceptionnelle dans cette série de gallures ternaires RENiGa car en général le rapport  $c/a$  est plus grand que 1.

D'après les données disponibles sur les composés cristallisant dans la structure orthorhombique de type TiNiSi, il est bien établi que les positions des atomes sont fortement influencées à la fois par la taille et par l'électronégativité de la terre rare [166].

La transformation cristallographique avec la température présentée par CeNiGa est similaire à celle observée récemment pour YbPdSn [174]. Ce stannure ternaire cristallise dans la structure hexagonale de type ZrNiAl à 870 K et dans la structure orthorhombique de type TiNiSi à 1400 K. Ces deux structures dérivent de la structure hexagonale bien connue de type  $AlB_2$ . Les polyèdres entourant les atomes de cérium sont différents dans les formes LTF et HTF de CeNiGa. Dans la structure hexagonale de type ZrNiAl, chaque atome de cérium est entouré par quatre atomes de nickel et six atomes de gallium qui forment deux pentagones ordonnés, plans et parallèles, liés par un atome de nickel (tableau III-6).

CeNiGa(LTF) d'après [141]		CeNiGa(HTF)	
		Ce-2Ce	3,355
		-2Ce	3,845
Ce-2Ce	3,99(0)	-Ga	3,115
-4Ce	3,59(4)	-2Ga	3,124
-4Ga	3,24(9)	-2Ga	3,165
-2Ga	3,20(8)	-Ga	3,210
-Ni	2,94(3)	-Ni	2,929
-4Ni	2,88(1)	-2Ni	2,964
		-Ni	3,030
		-2Ni	3,642

Tableau III-6 Distances interatomiques (Å) sélectionnées pour les deux variétés allotropiques de CeNiGa.

Au contraire, dans la structure orthorhombique de type TiNiSi, les atomes de cérium ont dans leur sphère de coordination six atomes de Ni et six atomes de Ga qui forment deux hexagones inclinés et fortement plissés. En d'autres termes, les liaisons chimiques entre l'atome de cérium et ses ligands doivent être différentes dans les deux variétés allotropiques de CeNiGa. Il est intéressant de noter que cette transformation cristallographique induit un changement de valence de l'ytterbium dans YbPdSn, d'un état trivalent à un état divalent [174].

La comparaison des propriétés structurales des deux formes allotropiques de CeNiGa indique que :

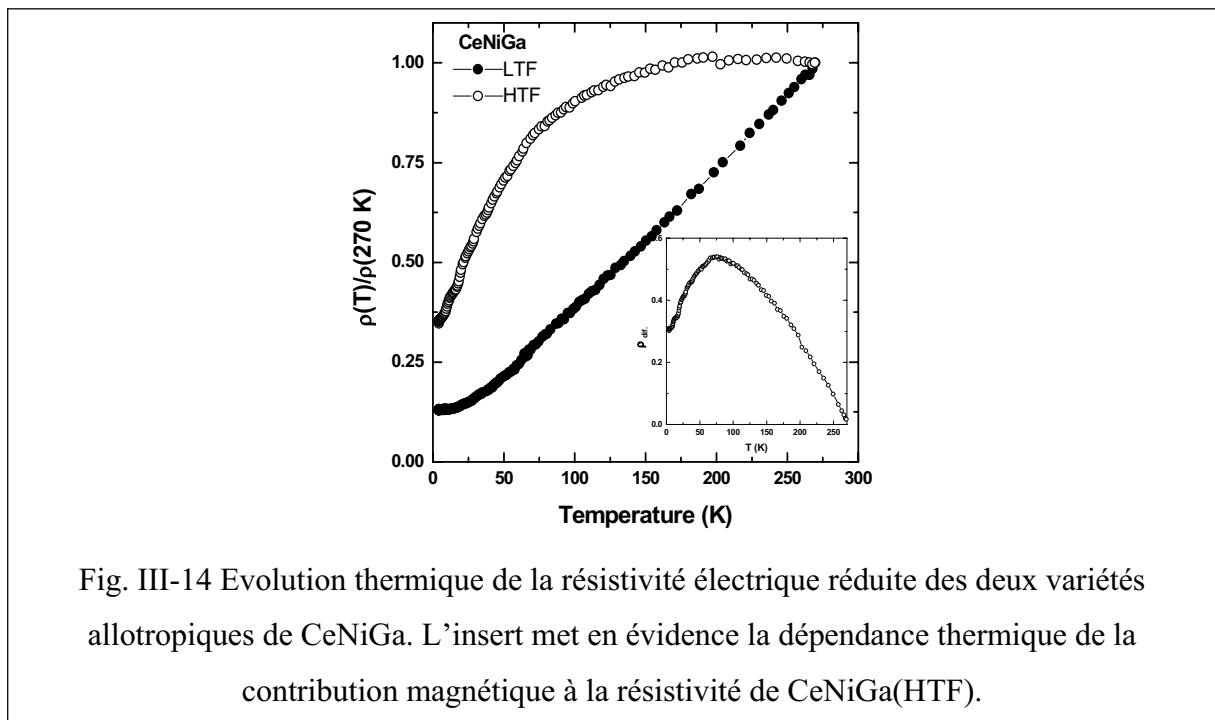
- le volume molaire de la forme LTF ( $V_m = 55,53 \text{ \AA}^3$ ) est plus faible que celui de la forme HTF ( $V_m = 57,30 \text{ \AA}^3$ ), suggérant une augmentation de l'hybridation entre les électrons 4f(Ce) et ceux de la bande de conduction dans la séquence HTF  $\rightarrow$  LTF ;
- la valeur de  $V_m$  pour la forme HTF est plus grande que celle observée pour CeNiAl ( $V_m = 56,46 \text{ \AA}^3$ ) même si le rayon métallique de Ga est plus petit que celui de Al [158];
- les plus petites distances entre les atomes de cérium et de nickel sont observées dans CeNiGa(LTF) (tableau III-6).

Tous ces résultats suggèrent que la valence du cérium dépend étroitement de la forme cristalline.



### III-C-2-b Propriétés magnétiques et électriques de CeNiGa(LTF) et (HTF).

La figure III-14 présente la variation thermique de la résistivité électrique réduite des deux formes de CeNiGa. Pour la forme basse température (LTF), la résistivité réduite varie en fonction du carré de la température entre 4,2 K et 70 – 75 K puis augmente linéairement avec la température. Ce comportement caractérise un métal non-magnétique et suggère que les électrons 4f(Ce) sont délocalisés dans CeNiGa(LTF).



La résistivité électrique de CeNiGa(HTF) présente une dépendance à la température différente : (i) elle augmente de façon non-linéaire avec la température entre 4,2 K et 150 K en présentant une courbure négative ; (ii) elle prend une valeur quasiment constante au-delà de 150 K. Ces observations sont quasiment similaires à celles rapportées pour des composés de valence intermédiaire à base de cérium tels que CeIr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> [175], CeNiIn [132] ou CeRhAl [176]. La contribution des électrons 4f du cérium à la résistivité de CeNiGa(HTF), obtenue par la soustraction de la résistivité de CeNiGa(LTF) à celle de CeNiGa(HTF) présente un large maximum centré autour de 75 K (insert de la figure III-14). Un tel comportement est typique des composés où le cérium est dans un état de valence intermédiaire [138]. L'existence de ce large maximum dans la variation thermique de la résistivité électrique est due à des phénomènes de diffusion de spins dans le régime de valence intermédiaire.

Les mesures de résistivité indiquent que la température de fluctuation de spins  $T_K$  (en dessous de laquelle l'hybridation entre les électrons  $4f(\text{Ce})$  et ceux de conduction apparaît) est plus élevée dans  $\text{CeNiGa(LTF)}$  que dans  $\text{CeNiGa(HTF)}$ .

La figure III-15 présente la variation thermique de la susceptibilité magnétique  $\chi_m$  pour les deux formes cristallines de  $\text{CeNiGa}$ , mesurée sous un champ appliqué  $\mu_0 H = 4 \text{ T}$ .

Au-dessus de  $100 \text{ K}$ , la susceptibilité magnétique de  $\text{CeNiGa(LTF)}$  est quasiment indépendante de la température, caractérisant ainsi un comportement paramagnétique de Pauli. L'augmentation de  $\chi_m$  à basse température est principalement attribuée à la présence de moments stables  $\text{Ce}^{3+}$  provenant d'impuretés telles que  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ . La courbe  $\chi_m = f(T)$  peut être paramétrée par l'équation  $\chi_m = \chi_m(0) + nC_m/T$  où  $\chi_m(0)$  est la composante indépendante de la température de la susceptibilité magnétique,  $n$  la proportion de moments stables  $\text{Ce}^{3+}$  dans l'échantillon et  $C_m$  la constante de Curie pour cet ion ( $C_m = 0,807 \text{ uem.K.mol}^{-1}$ ). Les valeurs obtenues sur cette courbe sont  $\chi_m(0) = 6,9.10^{-4} \text{ uem.mol}^{-1}$  et  $n = 22.10^{-3} \text{ Ce}^{3+}.\text{mol}^{-1}$ . L'absence de large maximum dans la courbe  $\chi_m = f(T)$  suggère que la température de fluctuation de spin  $T_K$  est très élevée. Ce résultat est comparable à celui observé pour  $\text{CeNiAl}$  [118, 131] qui présente une température  $T_K$  d'environ  $1000 \text{ K}$ .

La courbe  $\chi_m = f(T)$  relative à  $\text{CeNiGa(HTF)}$  présente plusieurs domaines : (i) au-dessus de  $100 \text{ K}$ , la susceptibilité magnétique suit une loi de Curie-Weiss  $\chi_m^{-1} = (T - \theta_p)/C_m$  avec une constante de Curie  $C_m = 0,91 \text{ uem.K.mol}^{-1}$  (soit  $\mu_{\text{eff}} = (8C_m)^{1/2} = 2,70 \mu_B.\text{mol}^{-1}$ ) et une température de Curie paramagnétique  $\theta_p = -162 \text{ K}$ . Ces résultats indiquent que dans ce domaine de température, le cérium est dans un état trivalent ; (ii)  $\chi_m$  croît faiblement entre  $60 \text{ K}$  et  $20 \text{ K}$  ; (iii) en-dessous de  $20 \text{ K}$ ,  $\chi_m$  présente une augmentation brutale lorsque la température diminue à cause de la contribution des moments stables  $\text{Ce}^{3+}$  apportés par des impuretés magnétiques ( $n = 13.10^{-3} \text{ Ce}^{3+}.\text{mol}^{-1}$  en paramétrant la courbe avec le modèle utilisé pour  $\text{CeNiGa(LTF)}$ ). La variation thermique de la susceptibilité magnétique corrigée  $\chi_{m,\text{cor.}}$  (insert de la figure III-15), obtenue en soustrayant la contribution des impuretés, montre que cette susceptibilité corrigée devient indépendante de la température en-dessous de  $40 \text{ K}$ . Ce comportement peut être lié à l'existence de fluctuations de spins locales résultant de l'apparition d'interactions Kondo ou de fluctuations de valence. La valeur très négative de  $\theta_p$  s'accorde bien avec cette explication. La variation thermique de  $\chi_{m,\text{cor.}}$  peut être discutée en terme de température caractéristique  $T_K$  relative aux fluctuations de type Kondo [41]. Dans le schéma proposé par Lawrence et al.,  $T_K$  est défini à basse température par  $T_K = C_m/2\chi_m(0)$ .

$\chi_m(0) = 4,22 \cdot 10^{-3} \text{ uem} \cdot \text{mol}^{-1}$  est déterminée par la même méthode que dans le cas de CeNiGa(LTF) et donc  $T_K$  est estimé à environ 95(5) K.

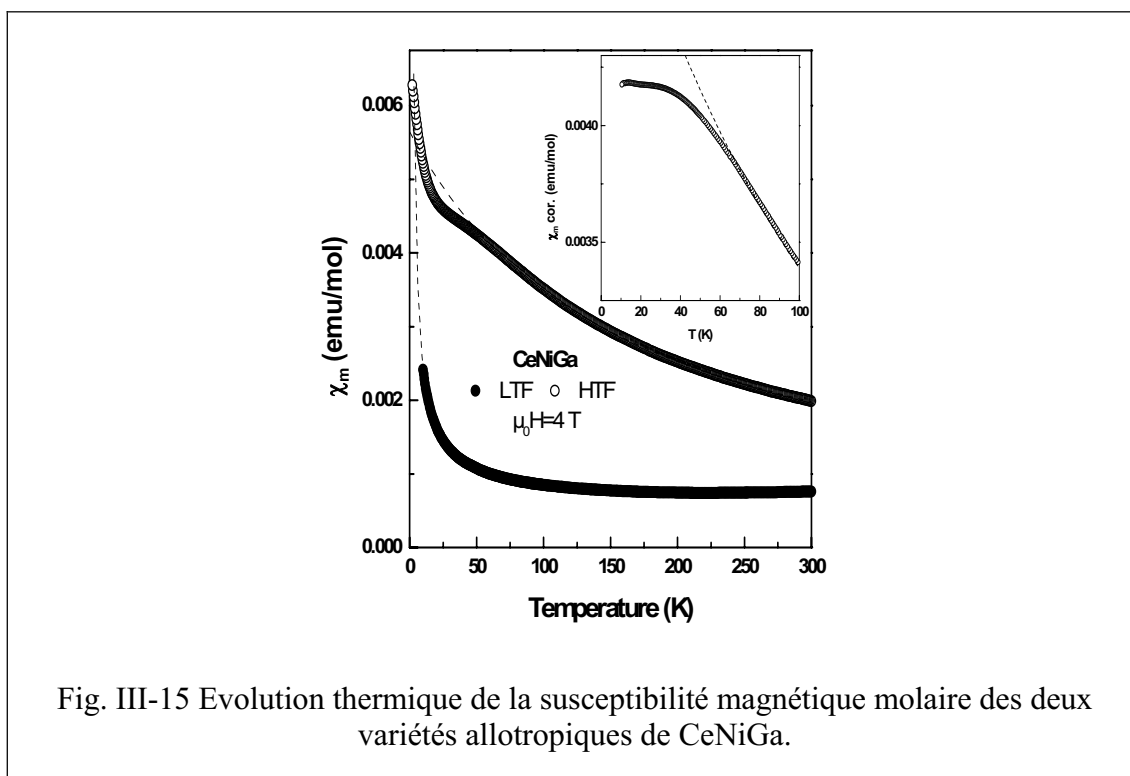


Fig. III-15 Evolution thermique de la susceptibilité magnétique molaire des deux variétés allotropiques de CeNiGa.

L'évolution de la température de Kondo  $T_K(\text{LTF}) \gg T_K(\text{HTF})$  montre que l'hybridation entre les états 4f(Ce) et ceux de la bande de conduction est plus prononcée dans la première forme cristalline.

Ce comportement, qui est en accord avec les résultats déduits des mesures de résistivité électrique, est probablement dû à un élargissement de la bande de conduction induit par une diminution du volume molaire  $V_m$  dans la séquence CeNiGa(HTF)  $\rightarrow$  CeNiGa(LTF).

D'après l'étude des propriétés magnétiques de CeNiGa, Grin et al. [130] avaient aussi déterminé un état trivalent du cérium dans CeNiGa(HTF) mais leurs mesures, réalisées uniquement à  $T > 80 \text{ K}$ , ne leur ont pas permis de déterminer la température de fluctuation de spins.

### III-C-2-c L'hydrure $\text{CeNiGaH}_{1,1(1)}$ : mise en évidence d'un ordre magnétique à courte distance.

Quelque soit la variété allotropique de départ,  $\text{CeNiGa}$  absorbe 1,1(1) atome d'hydrogène par unité formulaire. Les diffractogrammes de rayons X relatifs aux hydrures  $\text{CeNiGaH}_{1,1(1)}$  issus des deux variétés allotropiques sont présentés à la figure III-16.

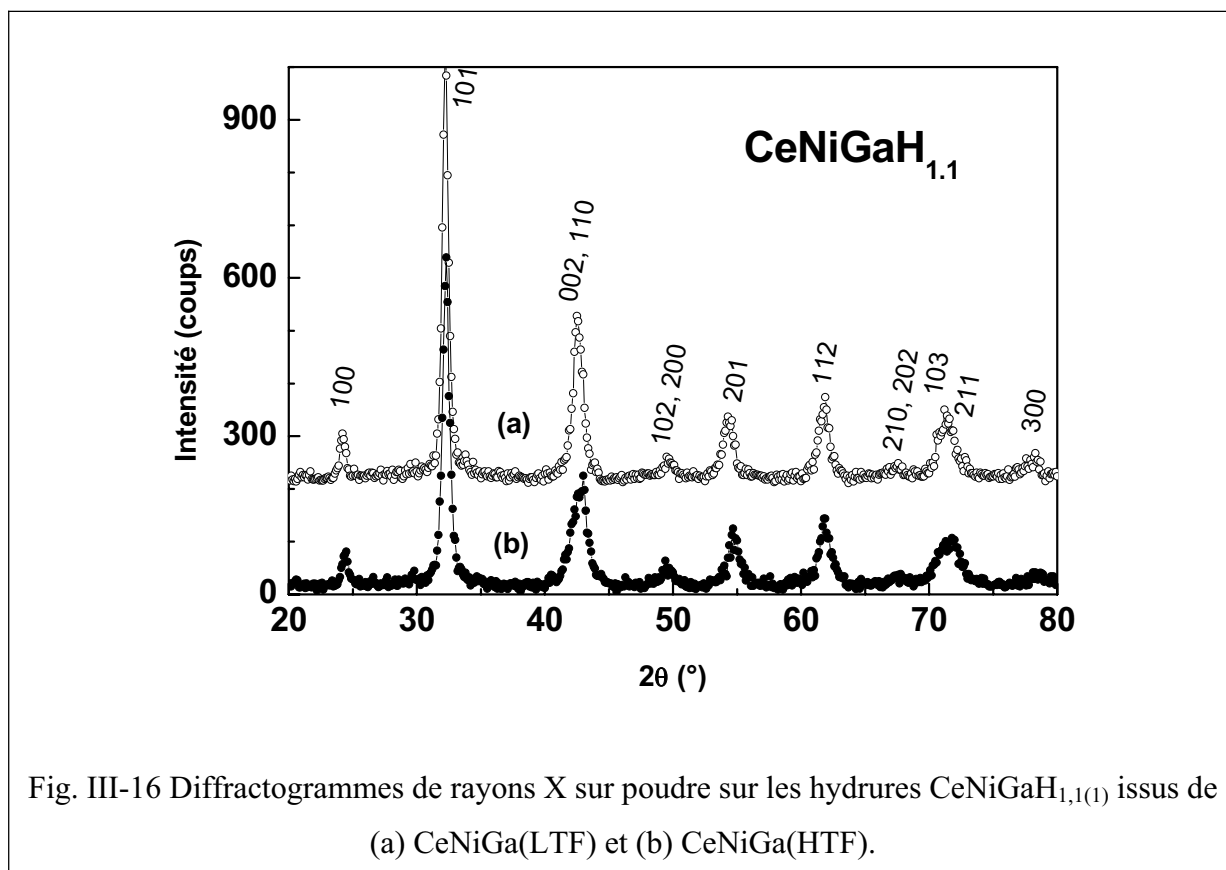
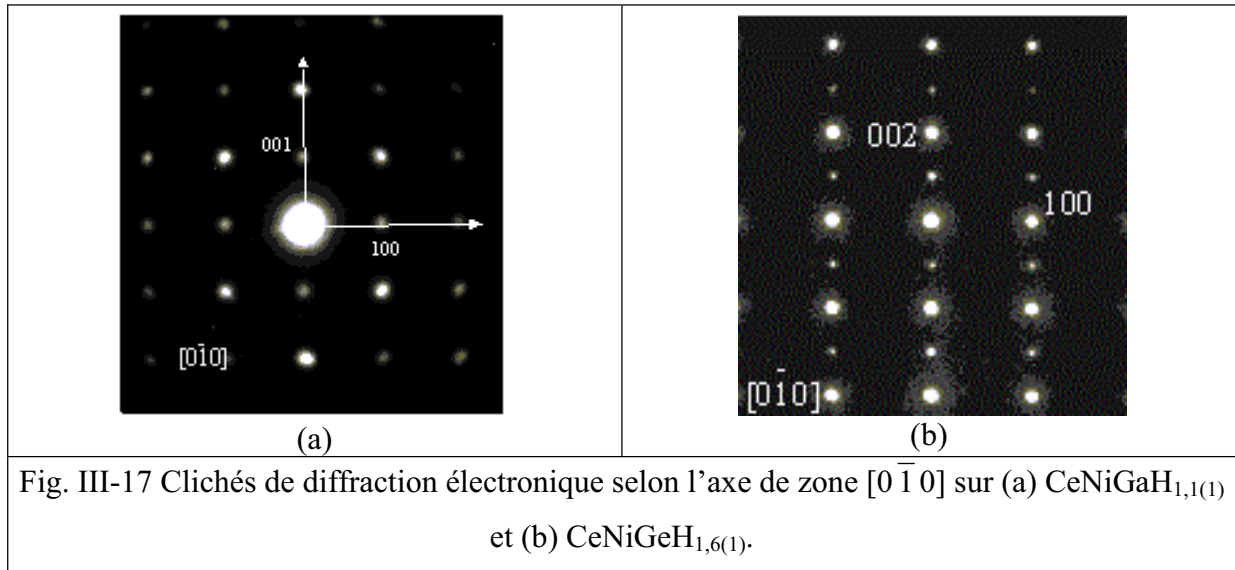


Fig. III-16 Diffractogrammes de rayons X sur poudre sur les hydrures  $\text{CeNiGaH}_{1,1(1)}$  issus de (a)  $\text{CeNiGa(LTF)}$  et (b)  $\text{CeNiGa(HTF)}$ .

L'hydruration induit une modification structurale : quelque soit la structure cristalline initiale (LTF ou HTF), la structure cristalline de  $\text{CeNiGaH}_{1,1(1)}$  semble identique. Les diffractogrammes s'indexent sur la base d'une structure hexagonale de type  $\text{AlB}_2$  (groupe d'espace  $P6/mmm$ ), les atomes de cérium occupant le site 1a (0 0 0) et les atomes de nickel et de gallium étant distribués statistiquement sur les sites 2d ( $1/3$   $2/3$   $1/2$ ). Les paramètres de maille affinés sont  $a = 4,239(4)$  Å et  $c = 4,258(5)$  Å, donnant un volume molaire  $V_m = 66,26$  Å<sup>3</sup>.

Toutefois, les numéros atomiques très proches de Ni et Ga ne permettent pas, par diffraction des rayons X, de différencier une occupation statistique des prismes  $[\text{Ce}_6]$  par Ni et Ga (= structure  $\text{AlB}_2$ ) d'une occupation ordonnée (= structure  $\text{ZrBeSi}$ ). Des expériences de

diffraction électronique ont donc été réalisées sur de très petits cristaux de cet hydrure. Le cliché de diffraction selon l'axe de zone  $[0\bar{1}0]$  est présenté à la figure III-17 et est comparé à celui obtenu sur  $\text{CeNiGeH}_{1,6(1)}$  qui cristallise dans la structure hexagonale de type  $\text{ZrBeSi}$ . L'indexation des clichés permet de voir aisément que le paramètre  $c$  de  $\text{CeNiGeH}_{1,6(1)}$  est le double de celui de  $\text{CeNiGaH}_{1,1(1)}$ , en accord avec  $c_{\text{ZrBeSi}} = 2 \cdot c_{\text{AlB}_2}$ . La structure hexagonale de type  $\text{AlB}_2$  est donc confirmée par la diffraction électronique.



Il faut donc noter que l'environnement des atomes de cérium est désordonné, tant du point de vue de la répartition statistique des atomes Ni et Ga en site 2d que du point de vue de l'occupation partielle des tétraèdres  $[\text{Ce}_3\text{Ni}]$  par l'hydrogène (seul 1,1(1) site est occupé pour 2 disponibles).

La formation de  $\text{CeNiGaH}_{1,1(1)}$  s'accompagne d'une forte augmentation du volume molaire, respectivement + 19,3 % et + 15,6 % pour les variétés LTF et HTF. Les distances interatomiques  $d_{\text{Ce-(12 Ni,Ga)}} = 3,244 \text{ \AA}$  dans cet hydrure sont plus grandes que celles observées dans les deux structures de  $\text{CeNiGa}$  (tableau III-6). Ces considérations stériques suggèrent que la valence du cérium peut être modifiée par hydratation.

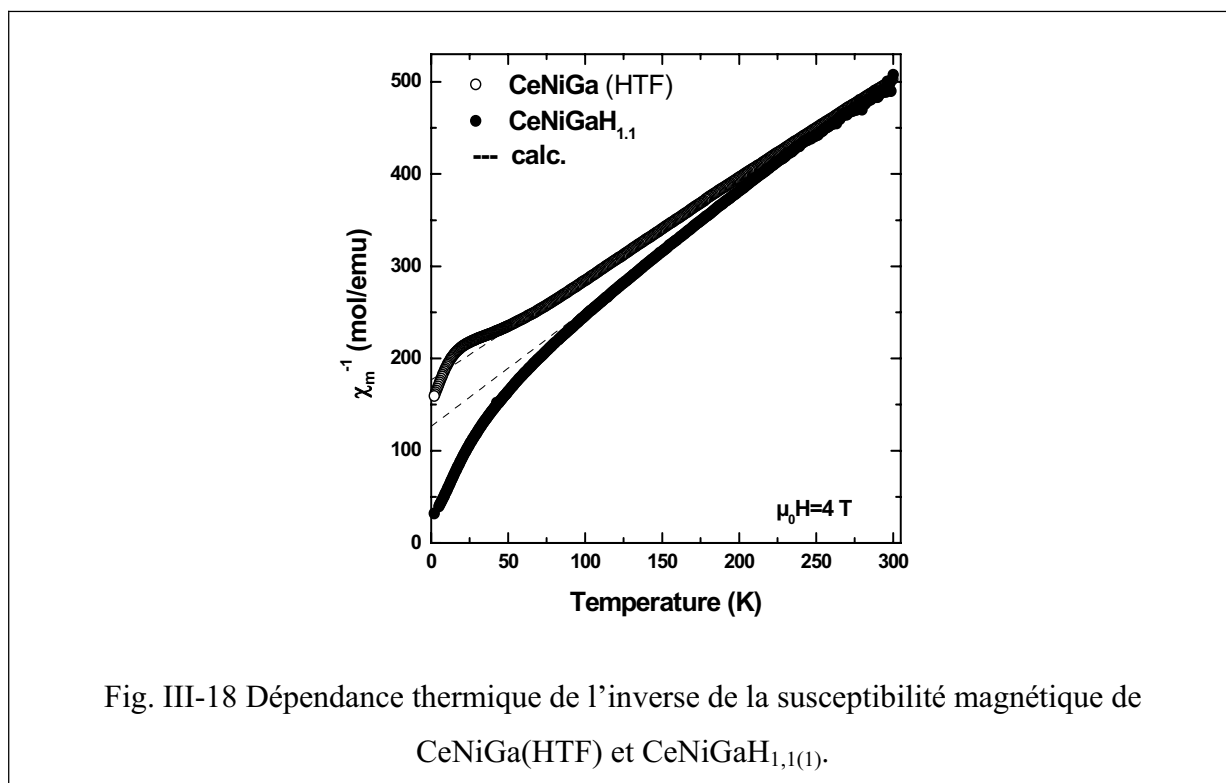
Afin de vérifier cette hypothèse, les propriétés physiques de cet hydrure ont été étudiées.

La figure III-18 compare la variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique de  $\text{CeNiGa(HTF)}$  et de  $\text{CeNiGaH}_{1,1(1)}$ . Au-dessus de 100 K, la courbe relative à l'hydrure suit une loi de Curie-Weiss  $\chi_m^{-1} = (T - \theta_p)/C_m$  avec  $\theta_p = -100 \text{ K}$  et

$\mu_{\text{eff}} = 2,52 \mu_{\text{B}} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Cette dernière valeur est très proche de celle attendue pour un ion libre  $\text{Ce}^{3+}$  ( $\mu_{\text{eff}} = 2,54 \mu_{\text{B}}$ ). La courbure négative observée à basse température sur la courbe  $\chi_{\text{m}}^{-1} = f(T)$  indique la présence d'effets de champ cristallin.

La courbure positive observée sur la courbe relative à  $\text{CeNiGa}(\text{HTF})$ , attribuée à l'apparition de fluctuations de spin, n'apparaît pas sur la courbe relative à l'hydrure. L'hydruration de  $\text{CeNiGa}$  semble donc induire une transition d'un état de valence intermédiaire du cérium vers un état purement trivalent.

De plus, la valeur très négative de  $\theta_{\text{p}}$  suggère que l'effet Kondo joue un rôle important sur les propriétés physiques de cet hydrure.



A basse température, un résultat intéressant découle de la comparaison entre les variations thermiques de la susceptibilité magnétique de  $\text{CeNiGaH}_{1,1(1)}$  mesurées en mode ZFC (zero-field-cooled) et FC (field cooled) (fig. III-19).

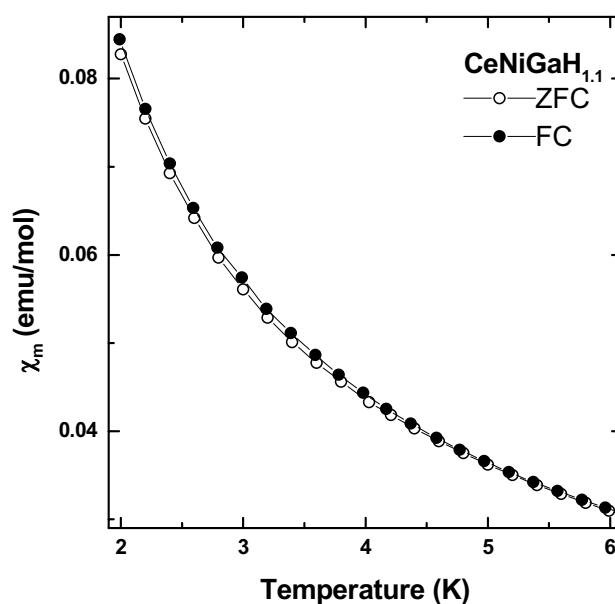


Fig. III-19 Variation thermique de la susceptibilité magnétique de  $\text{CeNiGaH}_{1,1(1)}$ , mesurée sous un champ magnétique  $\mu_0 H = 0,05$  T en modes zero-field-cooled (ZFC) et field-cooled (FC).

Une petite irréversibilité apparaît en-dessous de 4,2 K. Cette irréversibilité est une particularité des verres de spin [177].

De la même manière, une autre caractéristique des verres de spin est la rémanence observée lors de la variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué en-dessous de la température de gel.

L'insert de la figure III-20 montre l'hystérésis de l'aimantation de cet hydruure à 2 K ; l'aimantation rémanente est d'environ  $10^{-3} \mu_B \cdot \text{Ce-atom}^{-1}$  ; le champ coercitif prend une faible valeur d'environ  $5 \cdot 10^{-3}$  T.

Enfin, il faut noter que la courbe  $M = f(\mu_0 H)$  est incurvée mais ne présente pas de saturation même à  $\mu_0 H = 5$  T (fig. III-20). Tous ces résultats annulent la possibilité d'un ordre magnétique à longue distance.

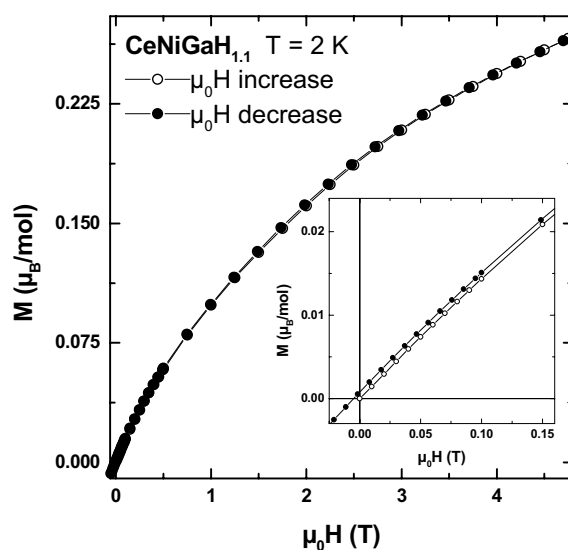


Fig. III-20 Dépendance au champ magnétique appliqué de l'aimantation de  $\text{CeNiGaH}_{1,1(1)}$  mesurée à 2 K, en augmentant puis diminuant le champ. L'insert met en évidence le comportement aux faibles champs.

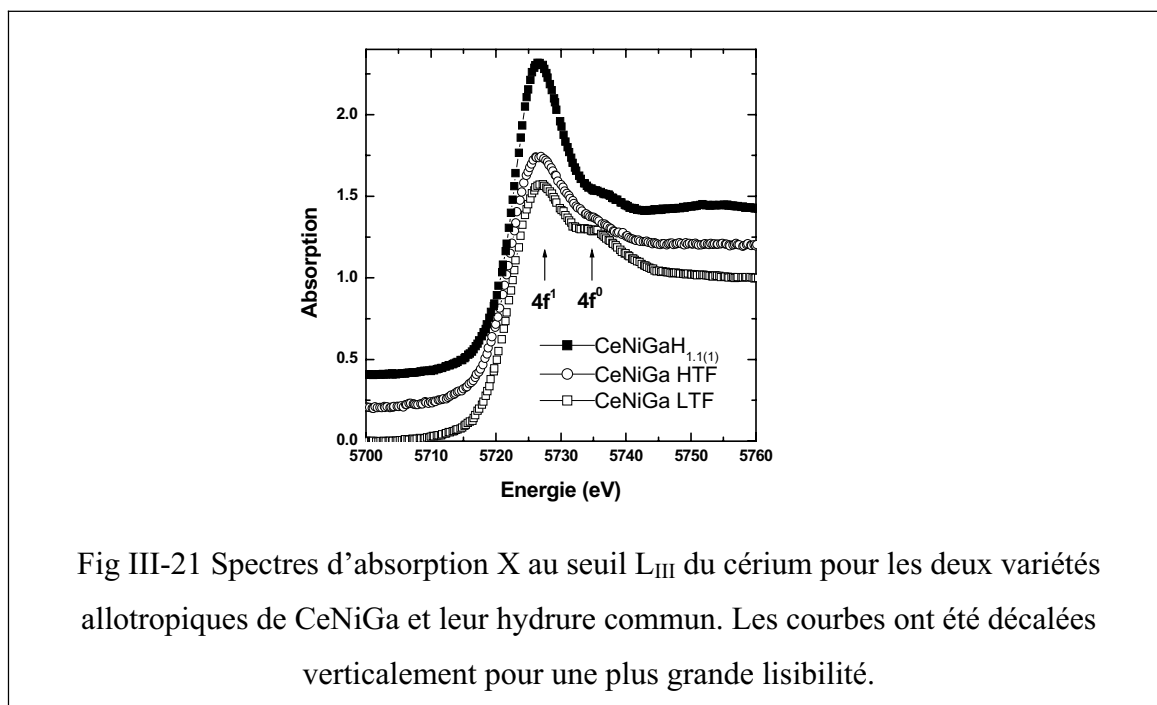
En revanche, bien que présentant certaines caractéristiques des verres de spin, l'allure de la susceptibilité magnétique n'est pas celle rencontrée en général dans ces matériaux. De plus, aucune transition n'apparaît sur les mesures de susceptibilité alternative à basse température, contrairement aux observations habituelles dans ces composés.

Donc, l'effet d'irréversibilité observé pour  $\text{CeNiGaH}_{1,1(1)}$  pourrait être interprété en termes d'ordre magnétique à courte distance lié au désordre cristallographique.

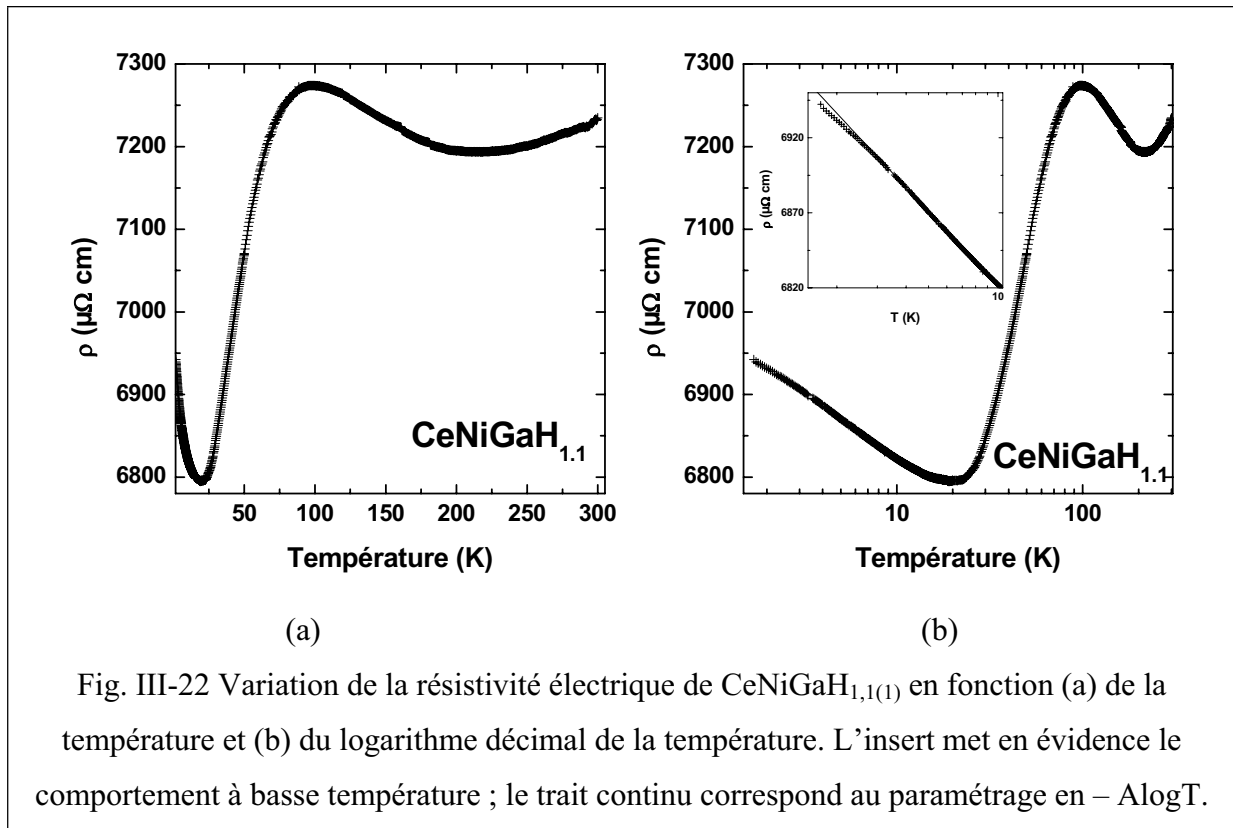
Afin de vérifier l'hypothèse d'une transition d'un état de valence intermédiaire du cérium vers un état trivalent dans la séquence  $\text{CeNiGa(LTF)} \rightarrow \text{CeNiGa(HTF)} \rightarrow \text{CeNiGaH}_{1,1(1)}$ , des mesures d'absorption X ont été réalisées au seuil  $L_{\text{III}}$  du cérium (fig. III-21). Les pics relatifs aux configurations  $4f^1$  (5725 eV) et  $4f^0$  (5733 eV) du cérium sont visibles pour le composé  $\text{CeNiGa(LTF)}$ , confirmant l'existence d'un état de valence intermédiaire du cérium. L'intensité relative du pic à 5733 eV diminue ensuite sur la courbe relative à  $\text{CeNiGa(HTF)}$  et de façon plus marquée sur la courbe relative à l'hydrure. La déconvolution des spectres [128, 178] permet de déterminer la valence du cérium :



$\nu(\text{CeNiGa(LTF)}) = 3,21$ ,  $\nu(\text{CeNiGa(HTF)}) = 3,07$  et  $\nu(\text{CeNiGaH}_{1,1(1)}) = 3,04$ . Cette évolution confirme les observations faites à partir des mesures magnétiques.



La variation thermique de la résistivité électrique de l'hydrure (fig. III-22) présente un comportement différent de celui des deux formes cristallographiques du composé non-hydruré. Tout d'abord, la valeur de la résistivité à 1,8 K est élevée ( $\rho(1,8 \text{ K}) = 6940 \mu\Omega.\text{cm}$ ) et le rapport  $\rho(300 \text{ K})/\rho(1,8 \text{ K}) = 1,05$  est très petit. Deux hypothèses peuvent être émises pour expliquer ces valeurs inhabituelles pour un métal : elles peuvent être liées (i) soit à la présence de nombreuses porosités et microfissures résultant de la température basse (= 523 K) utilisée lors du traitement thermique de la pastille d'hydrure, (ii) soit à la diffusion due au désordre structural comme cela est habituellement observé dans les verres de spin. A titre de comparaison, des mesures identiques réalisées sur  $\text{CeNiSnH}_{1,0(1)}$  et  $\text{CeNiSnH}_{1,8(1)}$  (paragraphe III-C-5), dans lesquels les atomes de Ni et Sn sont ordonnés cristallographiquement, donnent des rapports  $\rho(300 \text{ K})/\rho(1,8 \text{ K})$  égaux à 2,00 et 1,87 respectivement. Cette comparaison suggère que la résistivité électrique de  $\text{CeNiGaH}_{1,1(1)}$  est affectée par le désordre cristallographique.



L'allure de la courbe  $\rho = f(\log T)$  relative à cet hydrure (fig. III-22) présente des caractéristiques intéressantes :

- en dessous de 210 K, la résistivité électrique augmente lorsque la température diminue jusqu'à l'apparition d'un large maximum à environ 98 K ;
- en dessous de ce maximum,  $\rho(T)$  décroît et il y a un minimum à environ 20 K ;
- enfin, en dessous de ce minimum,  $\rho(T)$  augmente jusqu'à 1,8 K.

Dans les intervalles 120 K – 180 K et 3 K – 10 K, la loi  $\rho(T) = -\text{Alog}T$  ( $A = \text{constante}$ ) est observée. Un tel comportement est attendu pour des interactions de type Kondo en présence d'effets du champ cristallin [59]. La variation à haute température représente l'effet Kondo sur le doublet excité tandis que celle à basse température est relatif à l'effet Kondo sur l'état fondamental du champ cristallin. Le maximum de la courbe, se produisant entre ces deux régions de température, peut être relié à l'éclatement du champ cristallin. Il faut noter que la température de ce maximum (i.e. 98 K) est proche de celle où la courbe  $\chi_m^{-1} = f(T)$  dévie de la loi de Curie-Weiss (fig. III-18).

La déviation négative à la loi  $\rho(T) = -\text{Alog}T$  en-dessous de 3 K suggère l'influence d'interactions magnétiques.

Les courbes  $S = f(T)$ , présentant l'évolution du pouvoir thermoélectrique des deux formes cristallines de CeNiGa et de leur hydrure en fonction de la température, dans la gamme de température 4,2 – 300 K, sont portées à la figure III.23. Les courbes relatives aux deux intermétalliques sont en accord avec les résultats des mesures électriques.

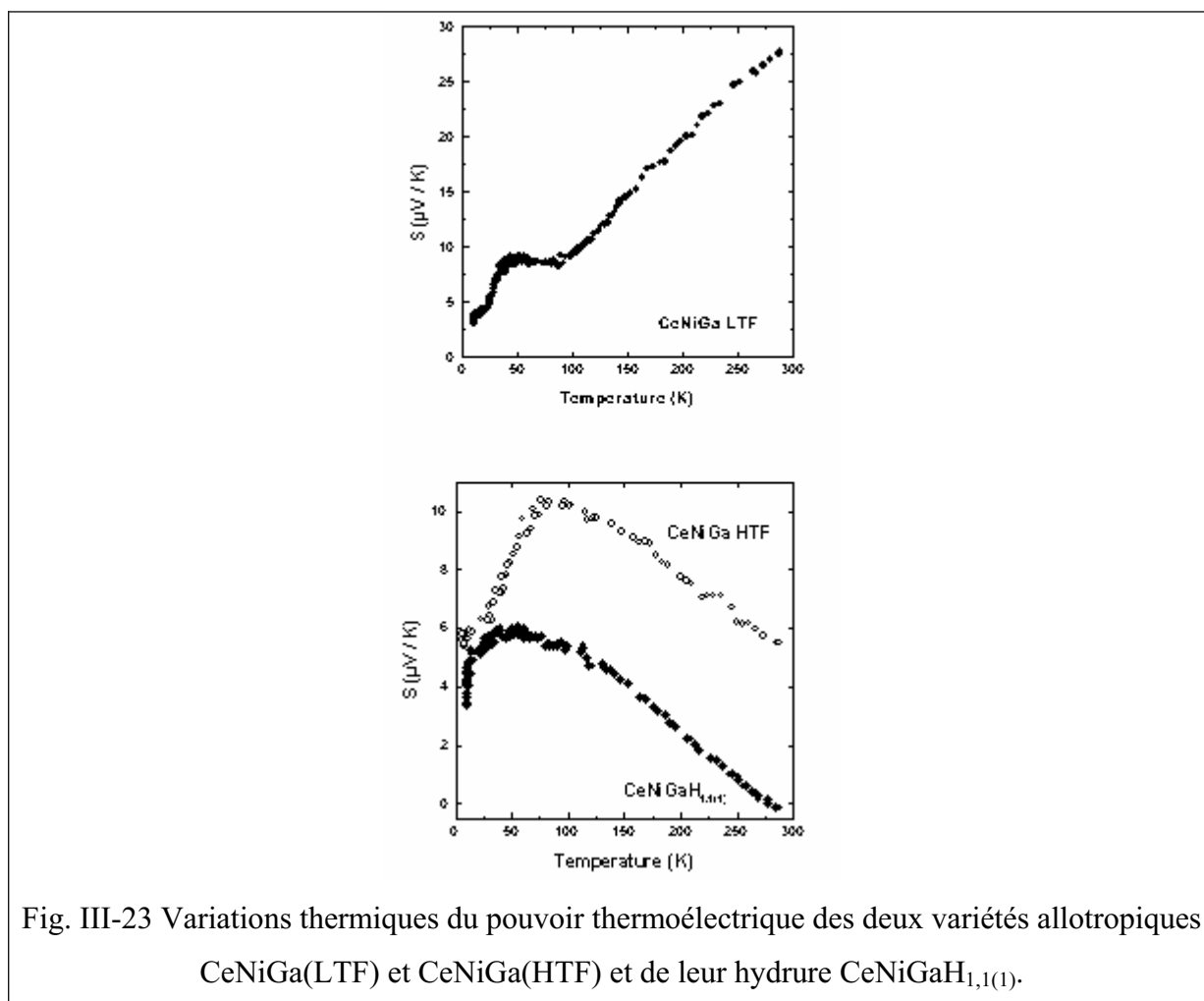


Fig. III-23 Variations thermiques du pouvoir thermoélectrique des deux variétés allotropiques CeNiGa(LTF) et CeNiGa(HTF) et de leur hydrure CeNiGaH<sub>1,1(1)</sub>.

Les valeurs positives de  $S$ , en-dessous de 300 K, pour CeNiGa(LTF) implique que les porteurs principaux sont des trous. Pour ce gallure ternaire,  $S$  décroît linéairement de  $28(1) \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$  à  $8(1) \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$  lorsque  $T$  décroît de 300 K à 90 K, prend une valeur constante entre 90 K et 30 K puis tend vers zéro. Ce comportement est typique d'un comportement de valence intermédiaire du cérium avec une température de Kondo très élevée, comme par exemple CeNi<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> [179], CeNi<sub>3</sub> [180], Ce(Pd<sub>0,85</sub>Rh<sub>0,15</sub>)<sub>3</sub> [181].

La courbe  $S = f(T)$  relative à CeNiGa(HTF) montre un comportement différent. Elle est caractérisée par la présence d'un maximum positif d'environ  $10,5(5) \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$  au voisinage

de 75 K et d'un épaulement autour de 20 K à 30 K. Cette courbe ressemble à celle observée pour  $\text{CePd}_3$  [170, 171] qui est un composé de valence intermédiaire bien connu.

L'insertion d'hydrogène dans  $\text{CeNiGa}$  modifie profondément la variation thermique du pouvoir thermoélectrique (fig. III-23). A température ambiante,  $S$  est proche de zéro. En comparaison avec la courbe relative à  $\text{CeNiGa}(\text{HTF})$ , le maximum apparaissant sur la courbe est déplacé vers les basses températures ( $\approx 40$  K) et la valeur absolue de  $S$  à cette température est divisé par un facteur deux. Un comportement similaire a été observé pour la solution solide  $\text{Ce}(\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x)_3$  où la substitution d'Ag à Pd induit une transition de valence intermédiaire ( $\text{CePd}_3$ ) à un état purement trivalent ( $\text{Ce}(\text{Pd}_{0,87}\text{Ag}_{0,13})_3$ ) [181]. L'évolution des courbes  $S = f(T)$  est en accord avec l'évolution d'un état de valence intermédiaire vers un état trivalent du cérium dans la séquence  $\text{CeNiGa}(\text{LTF}) \rightarrow \text{CeNiGa}(\text{HTF}) \rightarrow \text{CeNiGaH}_{1,1(1)}$ .

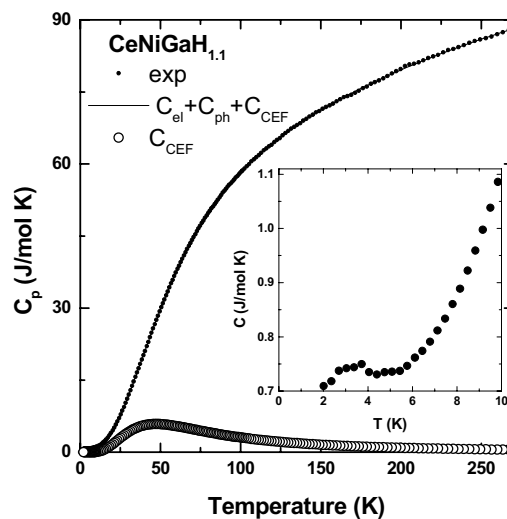


Fig. III-24 Variation thermique de la chaleur spécifique de  $\text{CeNiGaH}_{1,1(1)}$  en l'absence de champ magnétique. Les données expérimentales sont représentées en points pleins, le paramétrage en trait continu et la contribution des effets champ cristallin en cercles vides.

L'insert met en évidence le comportement à basse température.

La chaleur spécifique  $C_p$  de  $\text{CeNiGaH}_{1,1(1)}$  a été mesurée en l'absence de champ magnétique appliqué, entre 2 K et 300 K (fig. III-24). Aucune transition caractéristique d'un ordre magnétique n'est observée dans cet intervalle de température. L'augmentation de  $C_p$  avec la température est principalement due à la contribution des phonons. Mais une

contribution des électrons et du champ cristallin doivent être présentes. Dans un système hexagonal, comme dans le cas de cet hydrure, le sextuplet dégénéré des états 4f de  $Ce^{3+}$  ( $J = 5/2$ ) est éclaté en trois doublets, les états excités étant séparés de l'état fondamental par des énergies de gap  $\Delta_1$  et  $\Delta_2$ . Afin de déterminer l'éclatement du multiplet fondamental, la courbe expérimentale  $C_p = f(T)$  a été paramétrée en prenant en compte les trois contributions :

$$C_p(T) = C_{\text{el}}(T) + C_{\text{ph}}(T) + C_{\text{CEF}}(T) \text{ avec :}$$

- la contribution électronique  $C_{\text{el}}(T) = \gamma_{\text{HT}} \cdot T$  a été considérée comme évoluant de façon linéaire avec la température ;
- en l'absence de composés références « non f » isomorphes de  $CeNiGaH_{1,1(1)}$ , la contribution des phonons  $C_{\text{ph}}(T)$  a été supposée suivre un modèle de Debye, mais, à cause de la grande différence entre les masses molaires des constituants, deux spectres différents de phonons ont été considérés, chacun associé à une température de Debye  $\theta_D$  :  $C_{\text{ph}}(T) = n_1 \cdot C_{\text{ph}}(\theta_{D1}) + n_2 \cdot C_{\text{ph}}(\theta_{D2})$  où  $n_1 = 3$  correspond au nombre d'atomes métalliques,  $n_2 = 1,1$  correspond à celui d'atomes d'hydrogène et  $C_{\text{ph}}(\theta_D) = C_{\text{ph}}(T) =$

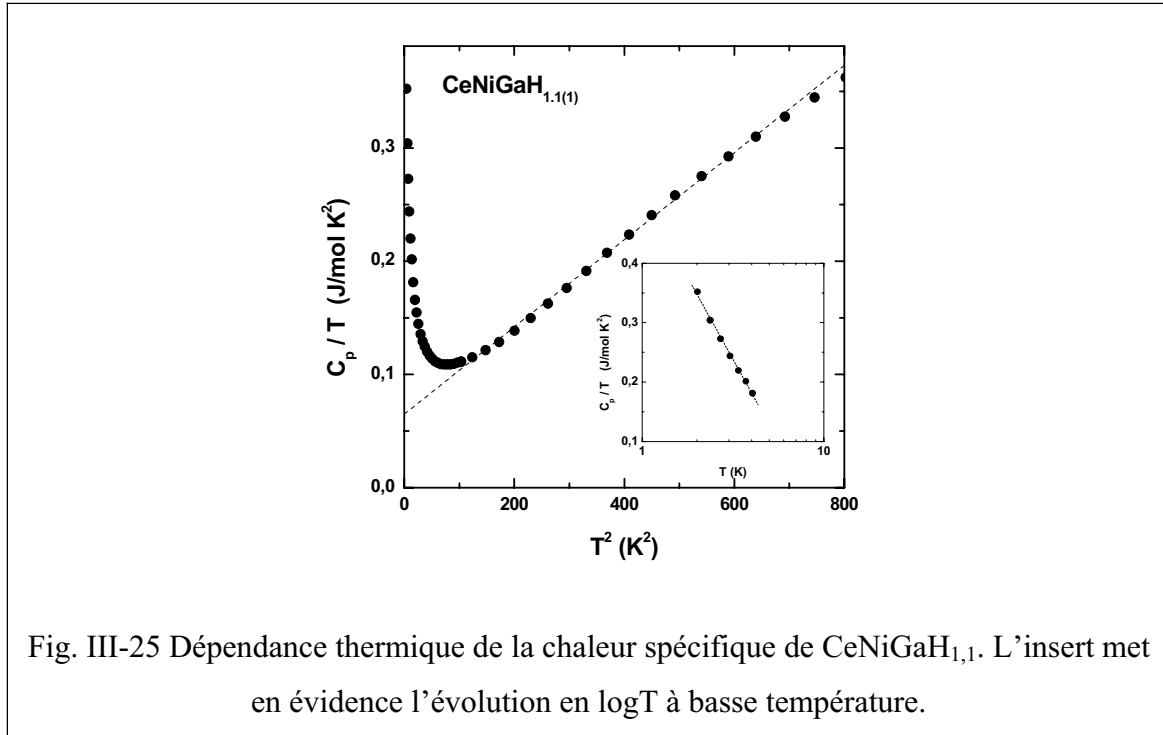
$$9R \cdot (T/\theta_D)^3 \cdot \int_0^{\theta/T} (x^4 \cdot e^x \cdot dx) / (e^x - 1)^2 ;$$

- $C_{\text{CEF}}$  est due aux effets de champ cristallin et

$$C_{\text{CEF}} = \frac{1}{K_B T^2} \frac{\Delta_1^2 e^{-\Delta_1/K_B T} + \Delta_2^2 e^{-\Delta_2/K_B T} + [\Delta_1 + \Delta_2]^2 e^{-(\Delta_1 + \Delta_2)/K_B T}}{\left[ 1 + e^{-\Delta_1/K_B T} + e^{-\Delta_2/K_B T} \right]^2} .$$

Le meilleur paramétrage entre 25 K et 300 K (en ligne continu à la figure III-24) est obtenu pour un coefficient de Sommerfeld  $\gamma_{\text{HT}} = 18 \text{ mJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ , des températures de Debye  $\theta_{D1} = 279 \text{ K}$  et  $\theta_{D2} = 1223 \text{ K}$ , et des énergies d'éclatement  $\Delta_1 = 100 \text{ K}$  et  $\Delta_2 = 159 \text{ K}$  par rapport à l'état fondamental. Bien que des expériences de diffraction neutronique soient indispensables pour vérifier cet éclatement dû au champ cristallin, il faut souligner que le paramétrage semble correct (la courbe calculée est bien superposée à la courbe expérimentale sur l'ensemble de la gamme de température) et les valeurs de températures de Debye et d'éclatement CEF obtenues sont raisonnables. En accord avec les résultats de Cornut et al. [59], le maximum de la résistivité électrique à haute température se produit à une température légèrement plus basse que celle de l'éclatement CEF. Dans  $CeNiGaH_{1,1(1)}$ , la valeur calculée  $\Delta_1 = 100 \text{ K}$  est en bon accord avec celle du maximum de la courbe  $\rho = f(T)$  (i.e. 98 K).

A basse température (insert de la figure III-24), une toute petite anomalie est observée à proximité de 4 K. Elle reflète une très faible entropie magnétique  $S_{\text{mag}}/R = 0,10 \text{ atome}(\text{Ce})^{-1}$ , correspondant à seulement 14 % de la valeur attendue  $S_{\text{mag}}/R = \ln 2$  pour un doublet fondamental du champ cristallin. Ce résultat exclut la possibilité d'un ordre magnétique à longue distance mais indique l'existence de faibles interactions ferromagnétiques.



La figure III-25 montre la variation de  $C_p/T$  en fonction de  $T^2$ . Un comportement linéaire est observé à  $T > 13 \text{ K}$ . Il est ainsi possible de déterminer le coefficient électronique  $\gamma$  en appliquant la formule  $C_p/T = \gamma + \beta T^2$ . Les valeurs  $\gamma = 55 \text{ mJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-2}$  et  $\beta = 0,412 \text{ mJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-4}$  sont obtenues dans l'intervalle de température  $13 \text{ K} < T < 23 \text{ K}$ . La valeur de  $\gamma$  indique un comportement fermion lourd modéré pour l'hydrure étudié. Il est important de noter que la courbe  $C_p/T$  dévie fortement de cette linéarité en-dessous de 10 K pour atteindre une valeur de  $\gamma = 352 \text{ mJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-2}$  à  $T = 2 \text{ K}$ .

Pour comprendre l'origine de cette anomalie sur la chaleur spécifique à basse température, des références ont été prises dans la littérature. En particulier, un large maximum similaire sur  $C_p = f(T)$  a été mis en évidence sur un alliage amorphe de  $\text{Ce}_x\text{Si}_{100-x}$  à environ 4 K [182]. Dans ce cas aussi,  $C_p/T$  augmente à basse température pour atteindre  $\gamma = 450 \text{ mJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-2}$  lorsque  $x = 66$ . De plus, l'augmentation de l'aimantation à basse température ne met en évidence aucune transition magnétique. Ce comportement est attribué à la distribution

atomique statistique qui supprime l'état ordonné observé dans l'échantillon cristallin. Il faut se rappeler que dans  $\text{CeNiGaH}_{1,1(1)}$ , une distribution statistique existe entre les atomes de Ni et Ga qui occupent le même site. Dans le cas de  $\text{Ce}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{Al}_3$ , le large maximum dans la courbe  $C_p = f(T)$  a été attribué à l'existence d'un ordre magnétique à courte distance [183].

D'un autre point de vue, la remontée très prononcée de  $C_p/T$  à basse température est relativement courante dans les alliages à base de cérium, comme, par exemple, dans le cas du fermion lourd  $\text{CePtSi}$  [184] ou du non-liquide de Fermi  $\text{Ce}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Pt}_{0,2}$  [185]. Dans ce dernier composé, l'origine du comportement non-liquide de Fermi (et donc de la remontée de  $C_p/T$ ) a été analysé en termes de fluctuations magnétiques [186] ou en termes de clusters magnétiques dans une matrice non magnétique [187] ; comme aucune conclusion définitive n'a été tirée, les théories basées sur le désordre semblent les plus probables.

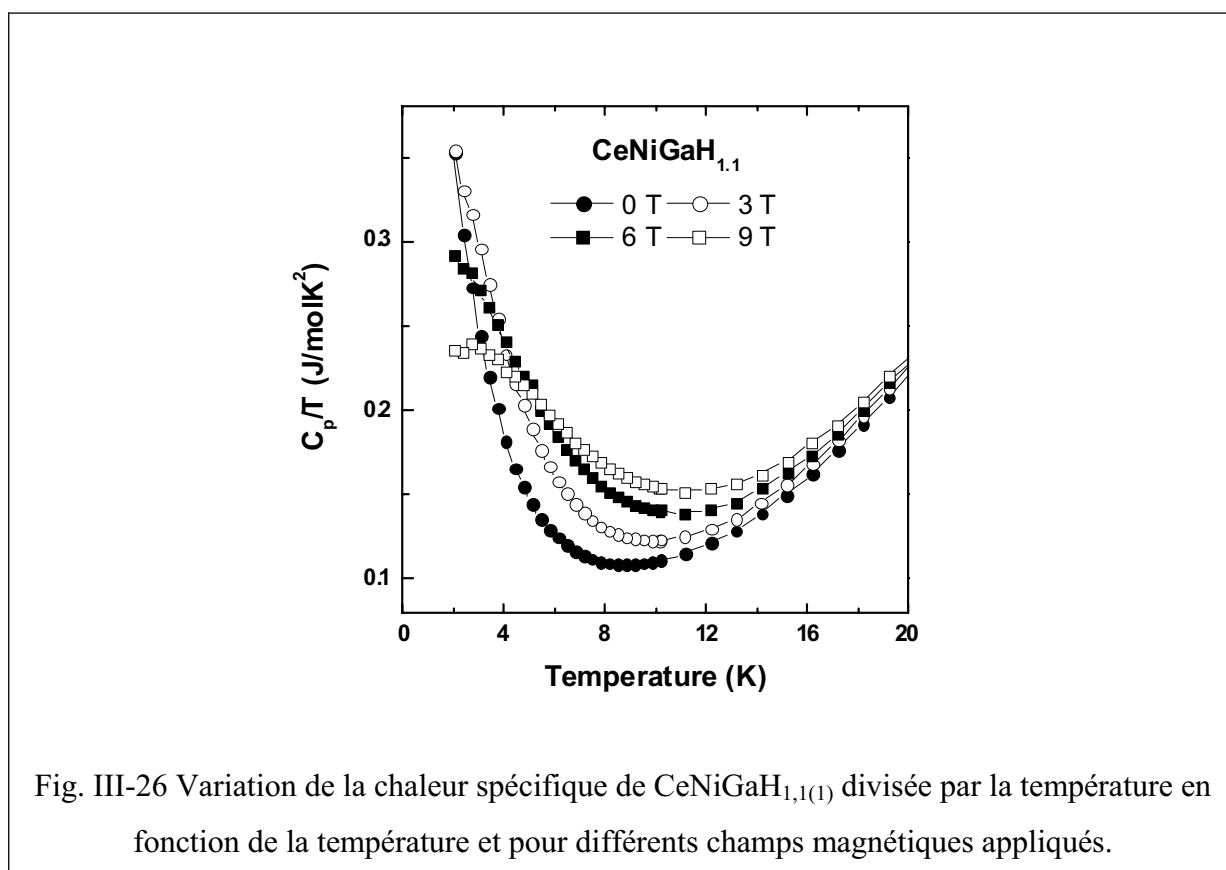


Fig. III-26 Variation de la chaleur spécifique de  $\text{CeNiGaH}_{1,1(1)}$  divisée par la température en fonction de la température et pour différents champs magnétiques appliqués.

Des corrélations magnétiques peuvent aussi induire une augmentation à basse température de  $C_p/T$ , comme dans le cas de  $\text{CeCu}_2\text{Zn}_2\text{Al}$  [188] : le champ magnétique pourrait produire un effet prononcé sur la valeur de  $C_p$ , à la différence des « vrais » systèmes à fermions lourds pour lesquels cet effet est négligeable [184]. L'effet du champ magnétique sur  $C_p/T$  a donc été analysé en réalisant des mesures sous champ magnétique jusqu'à 9 T (fig.

III-26). Le champ magnétique a une influence notable sur  $C_p$  à basse température, influence qui diminue lorsque la température augmente pour devenir négligeable aux environs de 25 K. En dessous de 25 K,  $C_p/T$  augmente avec le champ magnétique, sauf aux plus basses températures où l'effet inverse est observé. Ainsi, le champ magnétique transfère de l'entropie depuis les basses températures vers les plus hautes températures, de façon à laisser apparaître un maximum à  $T = 3$  K pour  $\mu_0 H = 9$  T. Ce comportement est caractéristique non seulement des systèmes ferromagnétiques mais aussi des verres de spins [177, 189].

Parmi tous ces résultats, l'allure des courbes  $C_p/T$  obtenues par Pietri et al. [183] et leur évolution avec le champ magnétique sont en excellent accord avec nos données expérimentales. L'explication la plus probable de nos résultats semble donc être l'existence de corrélations magnétiques, voire d'ordre magnétique à courte distance de nature ferromagnétique. L'évolution de  $C_p$ , mesurée à 2 K, en fonction de  $\mu_0 H$  peut être expliquée ainsi : l'entropie due aux corrélations magnétiques est supprimée lorsque le champ magnétique augmente, entraînant une diminution de la valeur de  $C_p$ . De plus, le transfert d'entropie vers les hautes températures est caractéristique de la présence d'instabilités ferromagnétiques [190].

En conclusion, l'hydrure  $\text{CeNiGaH}_{1,1(1)}$  présente un désordre cristallographique autour des atomes de cérium dû (i) à la distribution statistique des atomes Ni et Ga à l'intérieur des prismes  $[\text{Ce}_6]$  formant la structure-hexagonale de type  $\text{AlB}_2$  et (ii) à l'occupation partielle des tétraèdres  $[\text{Ce}_3\text{Ni}]$  par les atomes d'hydrogène. Les mesures d'aimantation, de résistivité électrique et de chaleur spécifique ont montré que cet hydrure ne présente pas d'ordre magnétique à longue distance jusqu'à  $T = 1,8$  K. Toutefois, elles ont aussi mis en évidence la présence, à basse température, de corrélations de nature ferromagnétique. La présence de désordre cristallographique, soit d'environnements différents autour des atomes de cérium, entraîne l'existence de corrélations magnétiques à courte distance dans  $\text{CeNiGaH}_{1,1(1)}$ .

Les mesures de chaleur spécifique depuis la température ambiante ont mis en évidence l'anomalie de type Schottky associée au multiplet fondamental des ions  $\text{Ce}^{3+}$  ( $J = 5/2$ ). Ces résultats confirment que l'effet de pression négative produit par l'insertion d'hydrogène dans  $\text{CeNiGa}$  induit une transition d'un état de valence intermédiaire à un état trivalent du cérium avec l'apparition d'interactions ferromagnétiques à courte distance.



### **III-C-3 Hydruration de CeNiAl : d'un comportement de paramagnétisme de Pauli à celui de cérium trivalent.**

Des travaux menés à l'ICMCB avant le début de cette thèse ont montré que CeNiAl absorbe, à la température ambiante, 1,93(5) atomes d'hydrogène par groupement formulaire [118]. Cette insertion induit une transition structurale : CeNiAl est de structure hexagonale de type ZrNiAl tandis que l'hydrure adopte la structure hexagonale de type AlB<sub>2</sub>. Cette transition est identique à celle observée lors de l'hydruration de la forme basse température de CeNiGa ; elle indique donc que le nickel et l'aluminium sont statistiquement distribués dans l'hydrure CeNiAlH<sub>1,93(5)</sub>. De plus, l'hydruration de CeNiAl entraîne une forte augmentation du volume molaire ( $\Delta V_m/V_m = + 23,9 \%$ ).

L'étude préliminaire des propriétés magnétiques de CeNiAlH<sub>1,93(5)</sub> semble montrer que la valence du cérium change lors de cette hydruration. Afin de conforter ce résultat, nous avons réalisé des mesures d'absorption X au seuil L<sub>III</sub> du cérium dans CeNiAl et son hydrure. De plus, nous présentons ici des mesures électriques concernant CeNiAlH<sub>1,93(5)</sub> qui, reliées à ses propriétés magnétiques, suggèrent l'existence de corrélations magnétiques.

La figure III-27 compare la variation thermique de la susceptibilité magnétique pour CeNiAl et pour son hydrure.

Au-dessus de 30 K, la susceptibilité  $\chi_m$  de CeNiAl est faible ( $\chi_m = 0,75 \cdot 10^{-3}$  uem.mol<sup>-1</sup>) et pratiquement indépendante de la température. Ce comportement indique que les électrons 4f du cérium sont délocalisés avec ceux de la bande de conduction.

En revanche, au-dessus de 40 K, la courbe  $\chi_m = f(T)$  relative à CeNiAlH<sub>1,93(5)</sub> suit une loi de Curie-Weiss ayant  $\theta_p = -25(1)$  K comme température de Curie paramagnétique et  $\mu_{\text{eff}} = 2,59(1) \mu_B \cdot \text{Ce}^{-1}$  comme moment magnétique effectif. Cette valeur est proche de celle calculée pour l'ion libre Ce<sup>3+</sup> ( $\mu_{\text{eff}} = 2,54 \mu_B$ ).

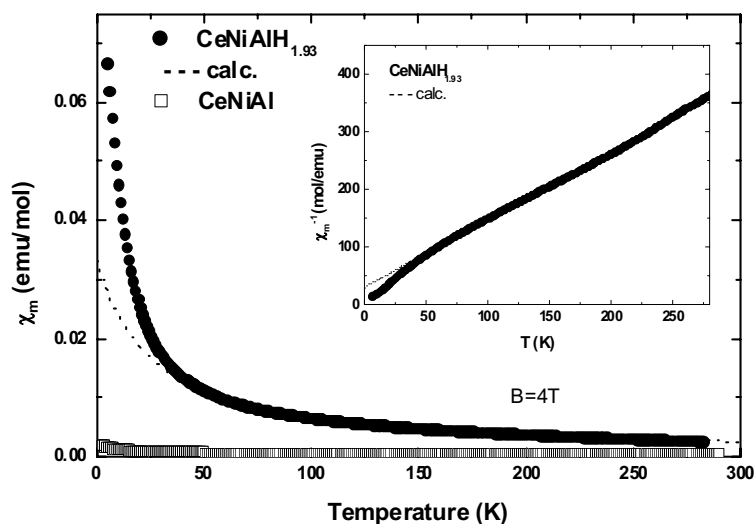


Fig. III-27 Evolution de la susceptibilité magnétique molaire en fonction de la température pour CeNiAl et l'hydruce CeNiAlH<sub>1,93</sub> (d'après [118]). L'insert représente la dépendance de l'inverse de la susceptibilité de l'hydruce en fonction de la température.

Cette évolution de la valence du cérium, observée lors de l'hydruration de CeNiAl, est confirmée par l'étude d'absorption X au seuil L<sub>III</sub> du cérium (fig. III-28).

Deux maxima à 5725 eV et 5733 eV sont clairement visibles dans le spectre relatif à CeNiAl. Cette structure de seuil Ce-L<sub>III</sub> est caractéristique d'un comportement de valence intermédiaire pour le cérium [48]. Ces deux maxima sont dus à la transition optique d'un état 2p<sub>3/2</sub> vers un état vide 5d en présence de deux occupations différentes de la couche 4f (4f<sup>0</sup> et 4f<sup>1</sup>). Le maximum à 5725 eV concerne la configuration 4f<sup>1</sup> tandis que celui à 5733 eV est relatif à la configuration 4f<sup>0</sup>. Ce dernier n'est plus visible dans le spectre enregistré pour l'hydruce CeNiAlH<sub>1,93(5)}</sub>.

L'analyse de ces spectres par la méthode de déconvolution évoquée au paragraphe II-B-6 permet de déterminer la valence du cérium dans ces deux composés : elle est égale à 3,28(2) dans CeNiAl et à 3,00(2) dans CeNiAlH<sub>1,93(5)}</sub>. Le cérium est bien trivalent dans l'hydruce.

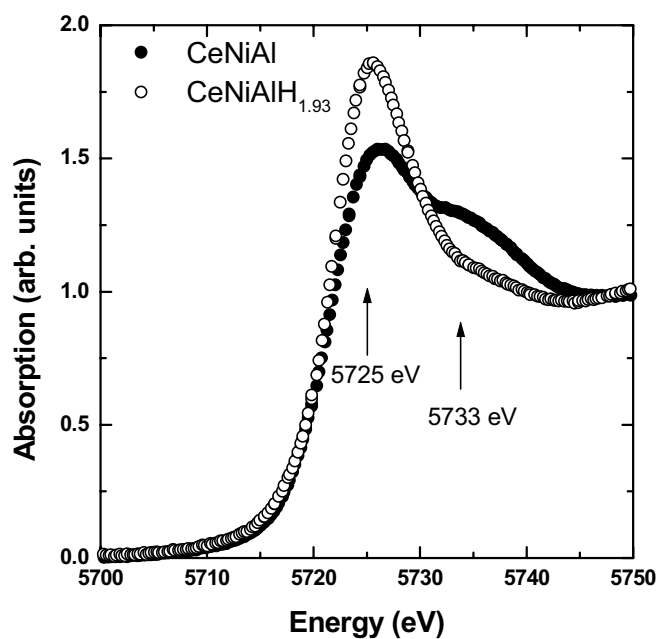


Fig. III-28 Spectres d'absorption X au seuil L<sub>III</sub> du cérium, réalisés à température ambiante, pour CeNiAl et CeNiAlH<sub>1,93(5)</sub>.

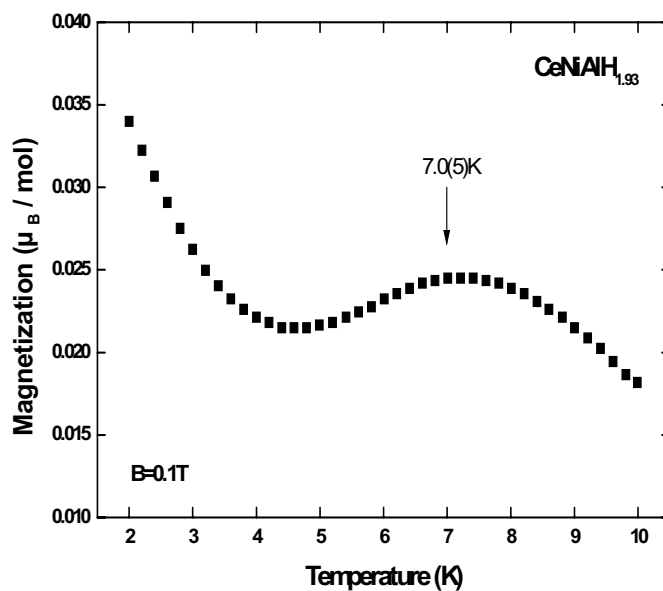


Fig. III-29 Variation thermique de l'aimantation de CeNiAlH<sub>1,93(5)</sub>.

A basse température, la variation thermique de l'aimantation de  $\text{CeNiAlH}_{1,93(5)}$  présente deux caractéristiques (fig III-29) :

- l'existence d'un large maximum centré vers 7,0(5) K suggérant la présence de fluctuations de spin attribuables à l'effet Kondo ;
- une augmentation en dessous de 4 K témoignant de la présence de corrélations magnétiques.

La variation thermique de la résistivité électrique de  $\text{CeNiAlH}_{1,93(5)}$  (fig. III-30) présente elle aussi les caractéristiques des systèmes Kondo. En dessous de 270 K,  $\rho(T)$  augmente faiblement lorsque la température décroît jusqu'à 140 K en suivant la loi  $\rho \propto \log T$ . Puis la courbe montre un large maximum au voisinage de 120 K puis décroît à plus basse température. Ce comportement peut être expliqué en considérant le modèle qui rend compte de l'influence du champ cristallin sur l'interaction de type Kondo [59]. Finalement,  $\rho = f(T)$  montre un minimum vers 50 K suivi par une augmentation importante jusqu'à 3,6(2) K où  $\rho$  décroît à nouveau. Cette dernière variation, qui se situe à une température où l'aimantation de  $\text{CeNiAlH}_{1,93(5)}$  augmente, pourrait être la signature de la présence de corrélations magnétiques.

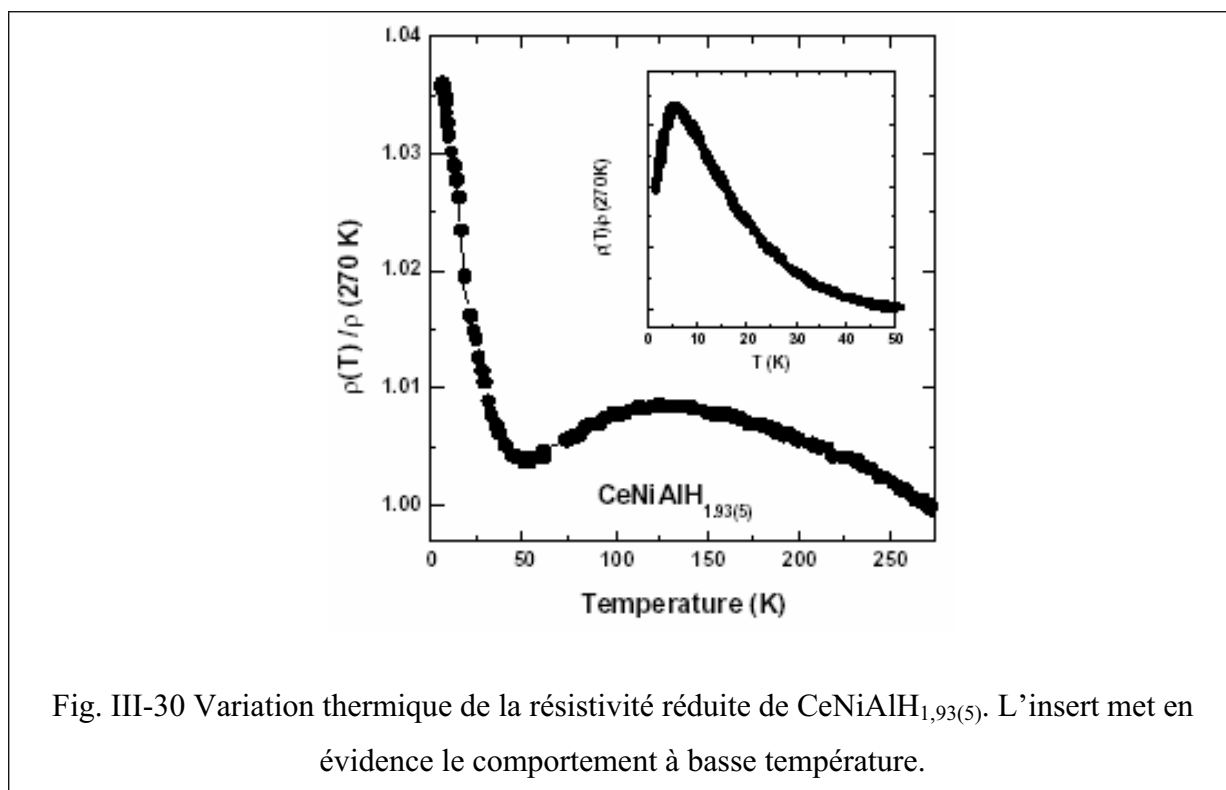


Fig. III-30 Variation thermique de la résistivité réduite de  $\text{CeNiAlH}_{1,93(5)}$ . L'insert met en évidence le comportement à basse température.

Des études de cet hydrure par mesures de chaleur spécifique et diffraction neutronique sont prévues pour déterminer ses propriétés magnétiques en-dessous de 3,6(2) K.

L'hydruration de CeNiAl entraîne une augmentation du volume molaire et une modification de la valence du cérium avec un passage de valence intermédiaire (en présence d'un fort effet Kondo) à un état trivalent. Il serait intéressant de comparer ces résultats avec une étude des propriétés de CeNiAl soumis à une pression négative mais de tels résultats n'ont pas été publiés à notre connaissance. En revanche une comparaison est possible avec l'application d'une pression chimique. Ishikawa et al. [191-193] ont étudié le système  $\text{CePd}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Al}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) qui cristallise dans la structure ZrNiAl. Le rayon du palladium étant supérieur à celui du nickel, les paramètres de maille augmentent avec la teneur en Pd. L'évolution des paramètres de maille ne se fait pas de façon linéaire mais suggère ici aussi un passage de valence intermédiaire (CeNiAl) à trivalent (CePdAl) du cérium. Cette observation a été confirmée par des mesures de susceptibilité magnétique, de chaleur spécifique, de résistivité électrique et de pouvoir thermoélectrique [192, 193] : les composés présentent un caractère de valence intermédiaire pour  $x > 0,4$ , un caractère trivalent non-magnétique et fermion lourd pour  $0,1 \leq x \leq 0,4$  et enfin un caractère trivalent et fermion lourd avec apparition d'un ordre antiferromagnétique ( $T_N \sim 2,7$  K) pour  $x < 0,1$ .

Ces résultats concordent bien avec ceux obtenus par hydruration de CeNiAl : l'augmentation du volume molaire engendre une diminution de l'effet Kondo et un passage d'un état de valence intermédiaire à un état trivalent du cérium.

### ***III-C-4 Hydruration de CeNiIn : obtention d'un ordre ferromagnétique.***

L'indure CeNiIn, qui cristallise dans la structure hexagonale de type ZrNiAl [116], est aussi un composé de valence intermédiaire. Fujii et al. [132] ont clairement mis en évidence l'anisotropie de l'effet Kondo ( $T_K = 94$  K) dans ce composé, liée à l'anisotropie structurale : l'hybridation entre les électrons 4f(Ce) et ceux de conduction est plus forte dans les plans de cérium (001) qu'entre ces plans. Une étude de Kurisu et al. [133], qui ont mesuré l'influence de la pression sur la résistivité électrique de CeNiIn, a montré que sa température de Kondo augmentait linéairement avec la pression. L'insertion d'hydrogène dans cet indure devrait donc réduire fortement sa température de Kondo et donc modifier ses propriétés magnétiques.

Cette question a précédemment été abordée par Sen et al. [114, 194, 195] qui ont étudié le système CeNiInH<sub>x</sub> pour  $0 \leq x \leq 1,6$ . Ces hydrures cristallisent dans la même structure hexagonale de type ZrNiAl que l'intermétallique de départ. L'étude de l'évolution des paramètres de maille en fonction de la concentration en hydrogène montre que ceux-ci évoluent peu avec la concentration pour  $x \leq 0,6$  mais subissent une forte variation anisotrope (diminution de a et augmentation de c) pour  $x > 0,6$ . Cette variation brutale des paramètres de maille est attribuée au changement de valence du cérium qui passe d'un état de valence intermédiaire à un état trivalent. Une telle variation des paramètres de maille a été confirmée par Bulyk et al. [116] pour une plus forte concentration en hydrogène ( $x = 0,8$ )).

Sen et al. [114] ont aussi déterminé la susceptibilité magnétique de divers hydrures CeNiInH<sub>x</sub>, mais uniquement au-dessus de 80 K. Les moments magnétiques effectifs déduits de cette étude, par exemple  $\mu_{\text{eff}} = 2,22 \mu_B$  pour  $x = 0,6$  et  $\mu_{\text{eff}} = 2,36 \mu_B$  pour  $x = 1,6$ , sont plus faibles que celui calculé ( $\mu_{\text{eff}} = 2,54 \mu_B$ ) pour l'ion libre Ce<sup>3+</sup>.

Lors de nos travaux, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés physiques de l'hydrure CeNiInH<sub>1,55(10)</sub>. Cette étude a été menée dans la gamme de températures 1,8 K – 300 K.

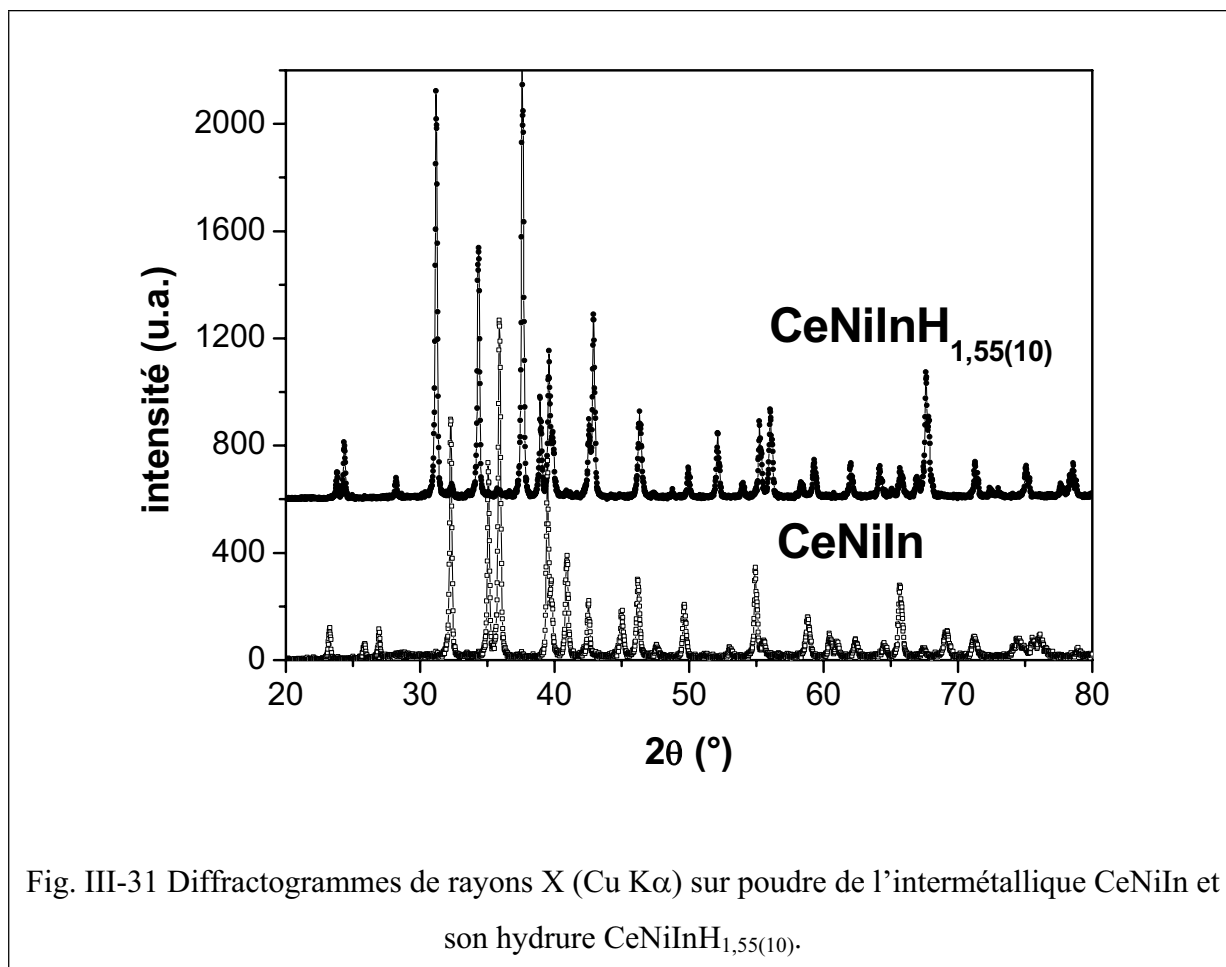


Fig. III-31 Diffractogrammes de rayons X (Cu K $\alpha$ ) sur poudre de l'intermétallique CeNiIn et son hydrure CeNiInH<sub>1,55(10)</sub>.

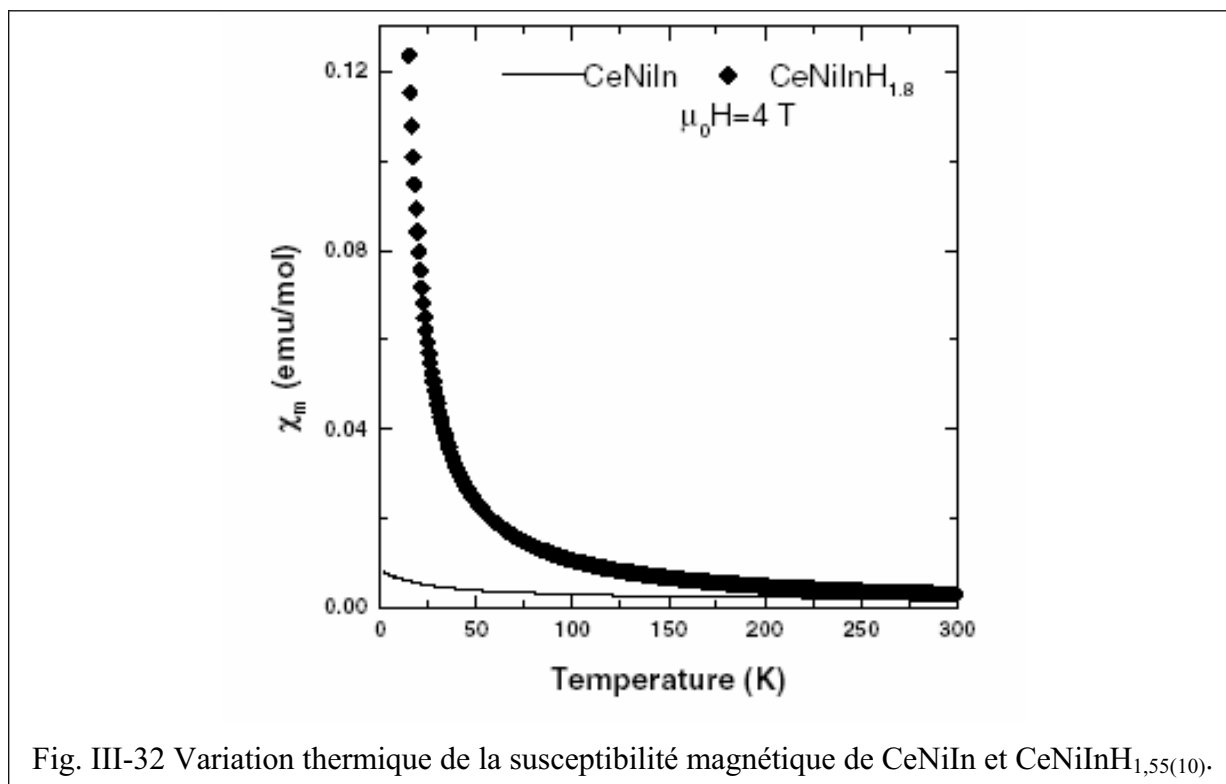
La figure III-31 compare les diffractogrammes de rayons X sur poudre relatifs à CeNiIn et CeNiInH<sub>1,55(10)</sub>. Ils s'indexent tous les deux sur la base d'une maille hexagonale de type ZrNiAl. Les paramètres cristallins sont respectivement  $a = 7,531(2) \text{ \AA}$  et  $c = 3,976(1) \text{ \AA}$  pour CeNiIn et  $a = 7,308(2) \text{ \AA}$  et  $c = 4,630(1) \text{ \AA}$  pour CeNiInH<sub>1,55(10)</sub>. L'insertion d'hydrogène entraîne donc une augmentation importante de son volume molaire de  $65,1 \text{ \AA}^3$  à  $71,4 \text{ \AA}^3$ , c'est-à-dire  $\Delta V_m/V_m = + 9,6 \%$ . Cette dilatation de maille est anisotrope puisque le paramètre  $a$  décroît ( $\Delta a/a = - 3,0 \%$ ) tandis que le paramètre  $c$  croît ( $\Delta c/c = + 16,4 \%$ ). Ce résultat a été expliqué très récemment par Yartys et al. [168] qui ont étudié les propriétés structurales du deutéride CeNiInD<sub>1,24(2)</sub>. Ces auteurs ont montré que le deutérium s'insère dans les tétraèdres [Ce<sub>3</sub>Ni] et que la distance interatomique Ni-D qui est parallèle à l'axe  $c$  gouverne l'augmentation du paramètre  $c$ . Par contre, cette insertion de deutérium permet de diminuer les contraintes dans le plan  $(a,b)$  et donc de faire diminuer le paramètre  $a$ .

L'hydruration de CeNiIn modifie fortement les distances interatomiques puisque celles qui sont dans le plan  $(a,b)$  diminuent tandis que celles qui sont dirigées selon  $c$  augmentent. Par exemple :

- les distances Ce-Ce dans le plan (a,b) diminuent de 3,90 Å à 3,87 Å tandis que les deux autres augmentent de 3,98 Å à 4,63 Å ;
- de même la distance Ce-Ni dans le plan (a,b) décroît de 3,17 Å à 2,91 Å tandis que les autres croissent de 3,00 Å à 3,22 Å.

Ces considérations stériques suggèrent que les propriétés physiques de CeNiIn doivent être modifiées par l'hydruration.

La figure III-32 représente les variations thermiques de la susceptibilité magnétique de CeNiIn et de son hydrure. Celle de CeNiIn est très faible et pratiquement indépendante de la température, en accord avec l'état de valence intermédiaire du cérium dans cet indure. En revanche, au-dessus de 100 K la susceptibilité magnétique de l'hydrure suit une loi de Curie-Weiss  $\chi_m^{-1} = (T - \theta_p)/C_m$  avec  $C_m = 0,85 \text{ uem.K.mol}^{-1}$  donc  $\mu_{\text{eff}} = 2,61 \mu_B.\text{Ce}^{-1}$  et  $\theta_p = 20 \text{ K}$ . La valeur du moment magnétique effectif  $\mu_{\text{eff}}$  est très proche de celle calculée ( $\mu_{\text{eff}} = 2,54 \mu_B$ ) pour un ion libre  $\text{Ce}^{3+}$ . D'autre part, la valeur positive de la température de Curie paramagnétique  $\theta_p$  indique que les interactions ferromagnétiques sont prépondérantes dans l'hydrure. Cette étude confirme que l'hydruration entraîne un changement de valence du cérium de l'état de valence intermédiaire à purement trivalent.





La variation thermique de l'aimantation de  $\text{CeNiInH}_{1,55(10)}$  est caractéristique d'un composé ferromagnétique ayant une température de Curie  $T_c = 6,8(2)$  K (fig III-33(a)). En-dessous de cette température, la variation de l'aimantation en fonction du champ appliqué (fig. III-33(b)) montre une forte augmentation à faible champs puis une tendance à la saturation. A 2 K et  $\mu_0 H = 2$  T, l'aimantation est égale à  $1,31 \mu_B \cdot \text{mol}^{-1}$ , ce qui est plus faible que la valeur espérée de  $2,14 \mu_B \cdot \text{mol}^{-1}$  pour un ion libre  $\text{Ce}^{3+}$ . Ce résultat suggère l'existence d'interactions de type Kondo qui réduiraient le moment magnétique du cérium. A cette température, une aimantation rémanente de  $0,1 \mu_B \cdot \text{mol}^{-1}$  est détectée.

Tous ces résultats sont en accord avec un comportement ferromagnétique pour l'hydrure  $\text{CeNiInH}_{1,55(10)}$ .

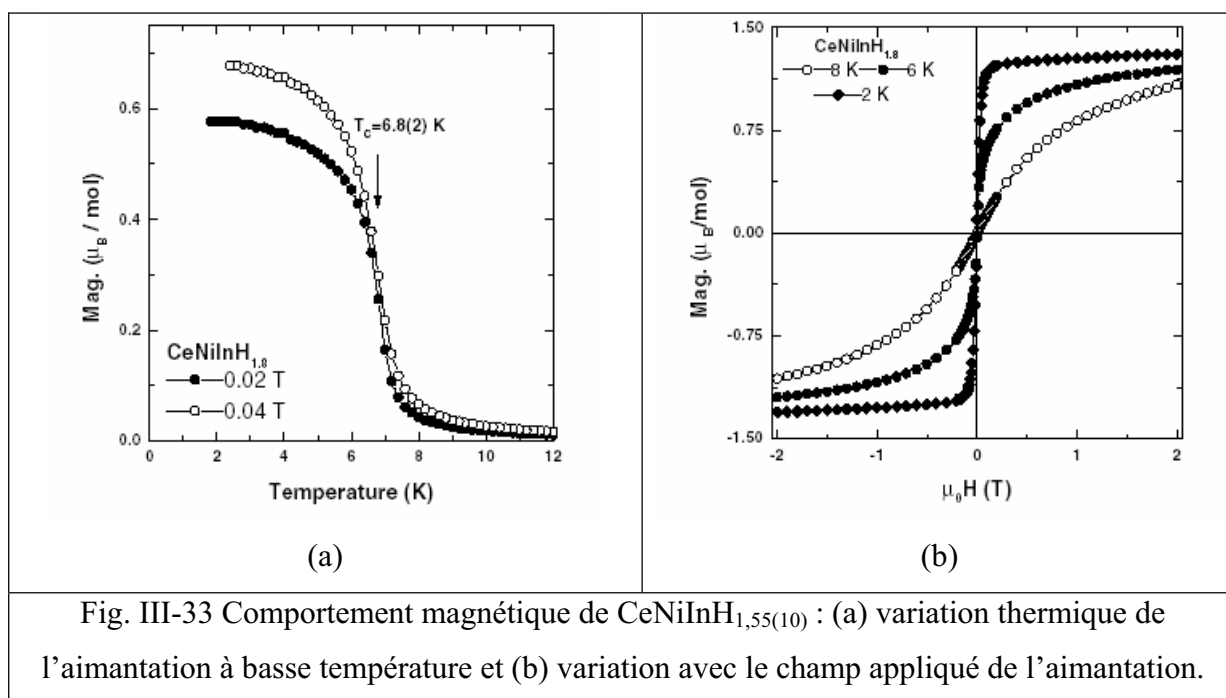
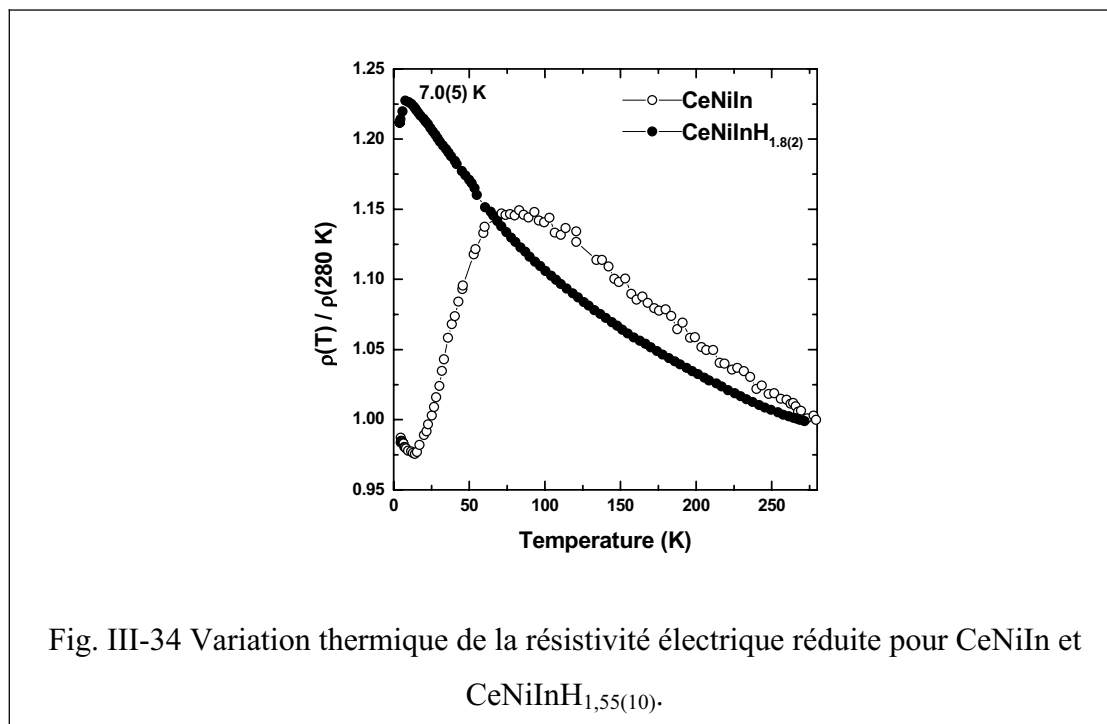


Fig. III-33 Comportement magnétique de  $\text{CeNiInH}_{1,55(10)}$  : (a) variation thermique de l'aimantation à basse température et (b) variation avec le champ appliqué de l'aimantation.

Cette transition de comportement de valence intermédiaire ( $\text{CeNiIn}$ ) vers ferromagnétisme ( $\text{CeNiInH}_{1,55(10)}$ ) est aussi observée en considérant la variation thermique de la résistivité électrique de ces deux composés (fig. III-34). La courbe relative à  $\text{CeNiIn}$  est comparable à celle reportée précédemment [132] :  $\rho$  passe par un maximum vers 80-110 K où l'indure présente un état de valence intermédiaire.

En revanche, la résistivité de  $\text{CeNiInH}_{1,55(10)}$  augmente comme dans un système Kondo lorsque la température décroît de 280 K à 10 K, puis diminue soudainement au voisinage de 7,0(5) K en accord avec l'apparition de l'ordre ferromagnétique (décroissance du désordre des

spins dans l'état magnétiquement ordonné). Au-dessus de 40 K, la courbe  $\rho = f(T)$  de cet hydrure est caractérisée par une diffusion incohérente de type Kondo avec une variation  $\rho = -A \log T$ , A étant une constante.



Comme dans le cas de CeNiAl et CeNiGa, l'hydruration de CeNiIn entraîne une diminution de l'influence de l'effet Kondo et une transition d'un état de valence intermédiaire à un état trivalent du cérium. Mais contrairement aux deux autres cas, l'insertion d'hydrogène dans CeNiIn conduit à l'apparition d'un ordre magnétique à longue distance. Deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ces différents comportements :

- CeNiIn a la plus faible température de Kondo :  $T_K \approx 100$  K contre plus de 300 K pour CeNiGa(LTF) et CeNiAl. Dans ces conditions, l'hydruration peut plus facilement entraîner le système vers un ordre magnétique ;
- à l'inverse des deux autres cas, l'hydruration de CeNiIn n'entraîne pas de désordre cristallographique entre Ni et In. L'environnement atomique autour du cérium est donc plus ordonné dans l'hydrure CeNiInH<sub>1,8(1)</sub>.

L'ensemble de ces résultats expérimentaux a permis à Matar et al. [196] de calculer la structure électronique de CeNiIn et son hydrure. L'influence de l'hydruration sur la densité d'états est présentée ici afin d'expliquer la transition de valence du cérium.

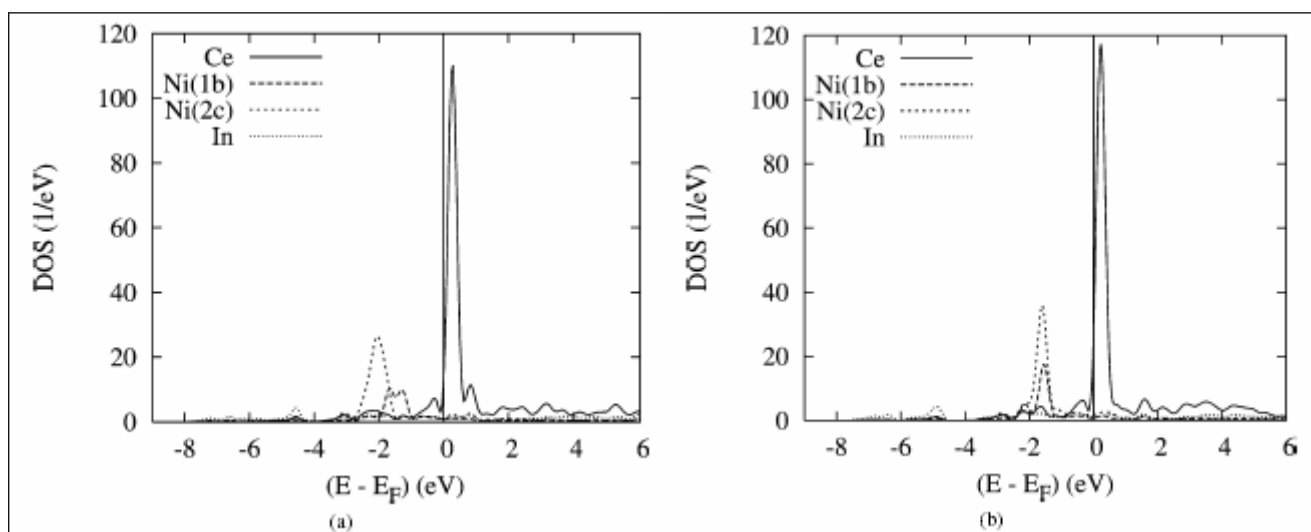


Fig. III-35 Densités d'états calculées sans polarisation de spins pour (a) CeNiIn et (b) pour la maille dilatée de l'hydruure (sans prise en compte des atomes d'hydrogène).

La figure III-35 présente la densité d'états calculée pour CeNiIn et son hydruure. Le niveau de Fermi  $E_F$  a été fixé à l'énergie zéro. Dans les deux cas, la densité d'états relative au cérium montre un large pic au voisinage de  $E_F$  attribuable aux états 4f(Ce). La partie basse en énergie des états 4f(Ce) est traversée par  $E_F$  mais avec une valeur plus grande pour l'hydruure ( $8,7 \text{ eV}^{-1}$ ) que pour l'indure de départ ( $2,4 \text{ eV}^{-1}$ ). La plus grande partie de ces états 4f(Ce) est inoccupée et est située au-dessus de la bande de valence. De plus, ces états sont plus localisés dans l'hydruure puisque leur amplitude est plus grande et que leur largeur est plus faible. Ce résultat est à relier à l'évolution de la densité d'états du nickel Ni(2c) formant avec le cérium le tétraèdre  $[\text{Ce}_3\text{Ni}]$  occupé par l'hydrogène. Dans l'hydruure, le pic important relatif à Ni(2c) est situé vers  $-1,9 \text{ eV}$  et est plus étroit que celui calculé pour CeNiIn (situé à  $-2 \text{ eV}$ ). Ce comportement est directement lié à l'augmentation du paramètre cristallin  $c$  lorsque l'hydrogène s'insère dans CeNiIn : la distance interatomique Ce-Ni(2c) augmente de  $3,00 \text{ \AA}$  à  $3,22 \text{ \AA}$ .

En conclusion, ce calcul de structure électronique rend compte de la transition de valence du cérium observée lors de l'hydruration de CeNiIn. L'accroissement du volume molaire permet de stabiliser les états 4f du cérium.

Cette étude sur l'hydruration de CeNiIn montre que l'absorption d'hydrogène par un composé ayant une température de Kondo basse ( $\approx 100$  K) permet d'obtenir un hydrure magnétiquement ordonné. Ce résultat nous a encouragé à étudier l'influence de l'hydruration sur les propriétés structurales et physiques du stannure ternaire CeNiSn pour lequel on est très proche de l'apparition d'un ordre magnétique [139].

### **III-C-5 Hydruration de CeNiSn : transition d'un état Kondo semi-conducteur à un état antiferromagnétique puis ferromagnétique**

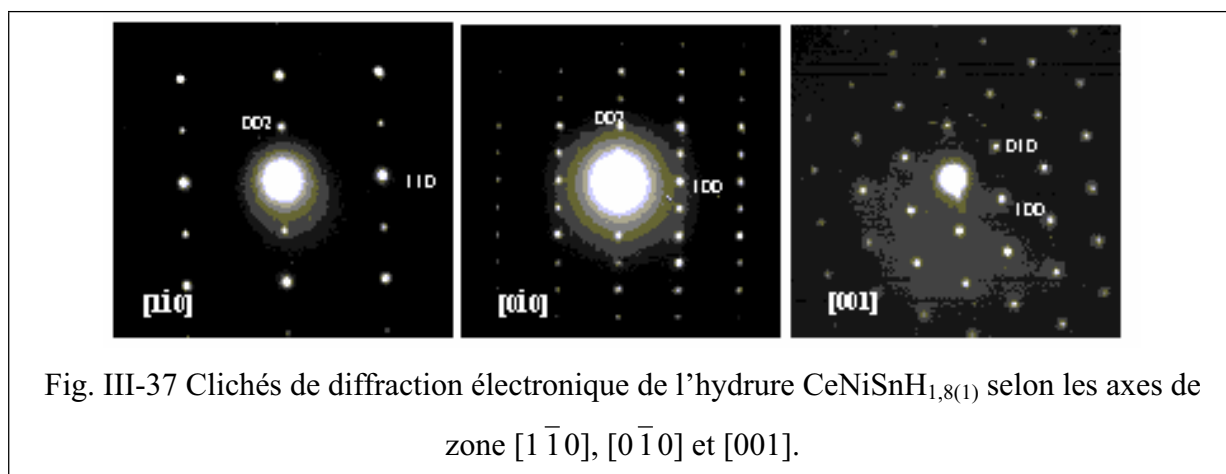
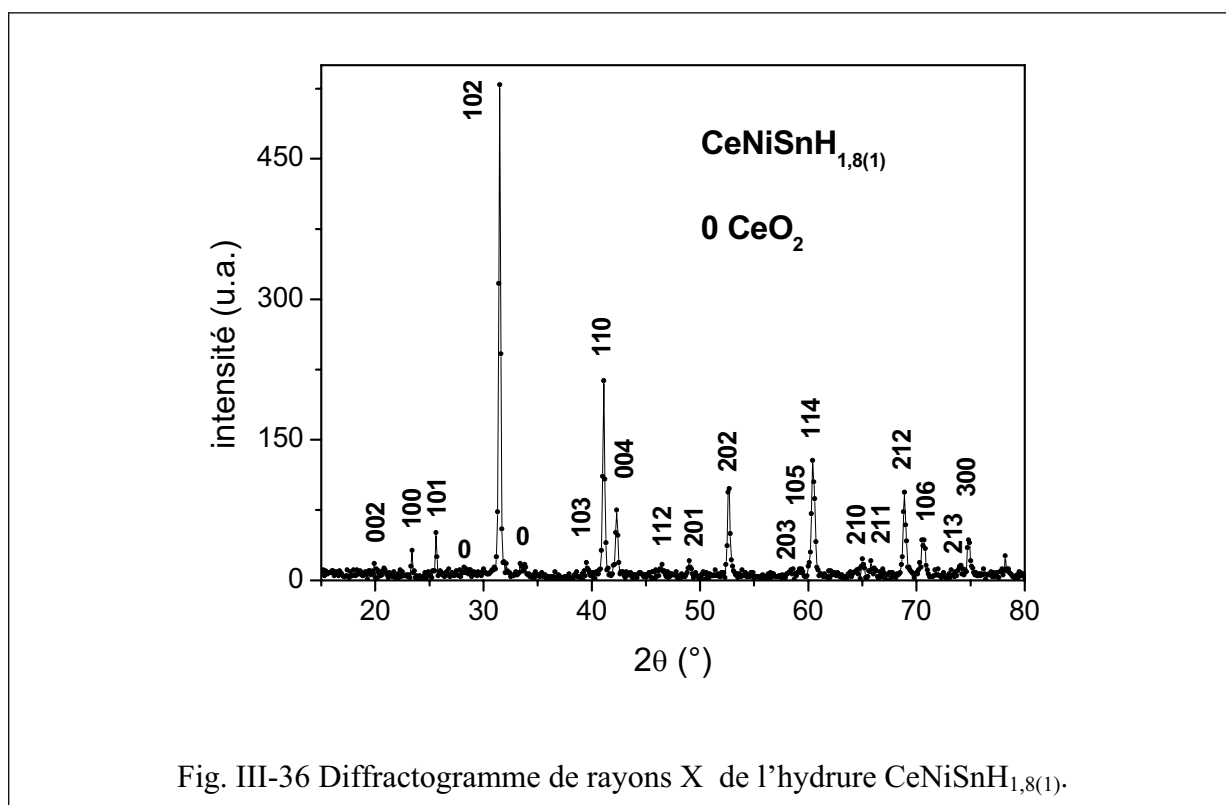
Le stannure ternaire CeNiSn est très probablement celui de la série des composés CeNiX (X = élément  $np^1$  ou  $np^2$ ) qui a été le plus étudié depuis la mise en évidence par Takabatake et al. [139] de son comportement Kondo semi-conducteur lié à l'ouverture d'un pseudo-gap dans sa densité d'états électroniques pour  $T < 10$  K. Ce comportement est extrêmement rare dans les composés à base de cérium. Il est toutefois possible de citer CeRhSb [197] et Ce<sub>3</sub>Pt<sub>3</sub>Bi<sub>4</sub> [198] qui montrent eux aussi un caractère semi-conducteur à basse température. Une revue exhaustive des travaux publiés sur CeNiSn n'amènerait pas d'éléments primordiaux pour cette étude donc seuls les derniers résultats et notamment ceux liés à l'influence de l'application d'une pression isostatique, de la substitution chimique, seront présentés et utilisés comme illustration de nos résultats.

#### **III-C-5-a Structure cristalline de CeNiSn et de ses hydrures.**

CeNiSn cristallise dans une structure orthorhombique de type  $\epsilon$ -TiNiSi (groupe d'espace  $Pna2_1$ ) [21]. Le diffractogramme de rayons X de l'échantillon CeNiSn préparé pour cette étude s'indexe parfaitement avec ce type structural. Les paramètres cristallins déduits de l'affinement de ce diffractogramme sont  $a = 7,544(2)$  Å,  $b = 4,603(2)$  Å et  $c = 7,614(2)$  Å. Ils sont en accord avec ceux déterminés précédemment ( $a = 7,542(1)$  Å,  $b = 4,6009(4)$  Å,  $c = 7,617(1)$  Å [144]).

Le diffractogramme relatif à l'hydrure le moins riche en hydrogène, CeNiSnH<sub>1,0(1)</sub>, s'indexe lui aussi dans une maille orthorhombique ayant comme paramètres  $a = 7,273(3)$  Å,  $b = 4,411(2)$  Å,  $c = 8,458(3)$  Å. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Yartys et al. [199] qui, pendant notre étude, ont déterminé la structure cristallographique du deutéru CeNiSnD. Leur étude sera utilisée lors de la comparaison des propriétés structurales de CeNiSn à celles de ses hydrures.

En revanche, le diffractogramme relatif à l'hydrure CeNiSnH<sub>1,8(1)</sub> s'indexe sur la base d'une maille hexagonale de type ZrBeSi (groupe d'espace  $P6_3/mmc$ ) (fig. III-36). Notons que des traces d'oxyde CeO<sub>2</sub> sont détectées par cette analyse à l'aide de la diffraction X sur poudre.



Afin de confirmer cette hypothèse structurale, quelques monocristaux de CeNiSnH<sub>1,8(1)</sub> ont été examinés par diffraction électronique. La figure III-37 présente les clichés obtenus suivant les directions  $[1\bar{1}0]$ ,  $[0\bar{1}0]$  et  $[001]$ . Ils révèlent que CeNiSnH<sub>1,8(1)</sub> adopte une symétrie hexagonale (cliché suivant  $[001]$ ). D'autre part, le cliché suivant  $[1\bar{1}0]$  indique que les réflexions (hhl) sont absentes lorsque  $l = 2n+1$ . Cette condition d'extinction est en accord avec la présence d'un plan de glissement c comme pour le type structural ZrBeSi ayant P6<sub>3</sub>/mmc comme groupe d'espace.

Le diffractogramme de rayons X de  $\text{CeNiSnH}_{1,8(1)}$  a pu être affiné par une méthode de type Rietveld en considérant le type structural  $\text{ZrBeSi}$  déduit de l'étude par microscopie électronique. Les paramètres de maille ainsi que les positions atomiques déterminés après cet affinement sont donnés au tableau III-7. Les facteurs de confiance  $R_f$ ,  $R_p$  et  $R_{wp}$  sont respectivement égaux à 0,065 / 0,124 / 0,164. De plus, le tableau III-8 résume les données expérimentales relatives au diffractogramme de cet hydrure.

Atome	Site et coordonnées	Facteurs d'agitation thermique $B_{iso}$ (nm <sup>2</sup> )
Ce	2a (0 0 0)	0,0021(1)
Ni	2c (1/3 2/3 1/4)	0,0038(2)
Sn	2d (1/3 2/3 3/4)	0,0032(2)

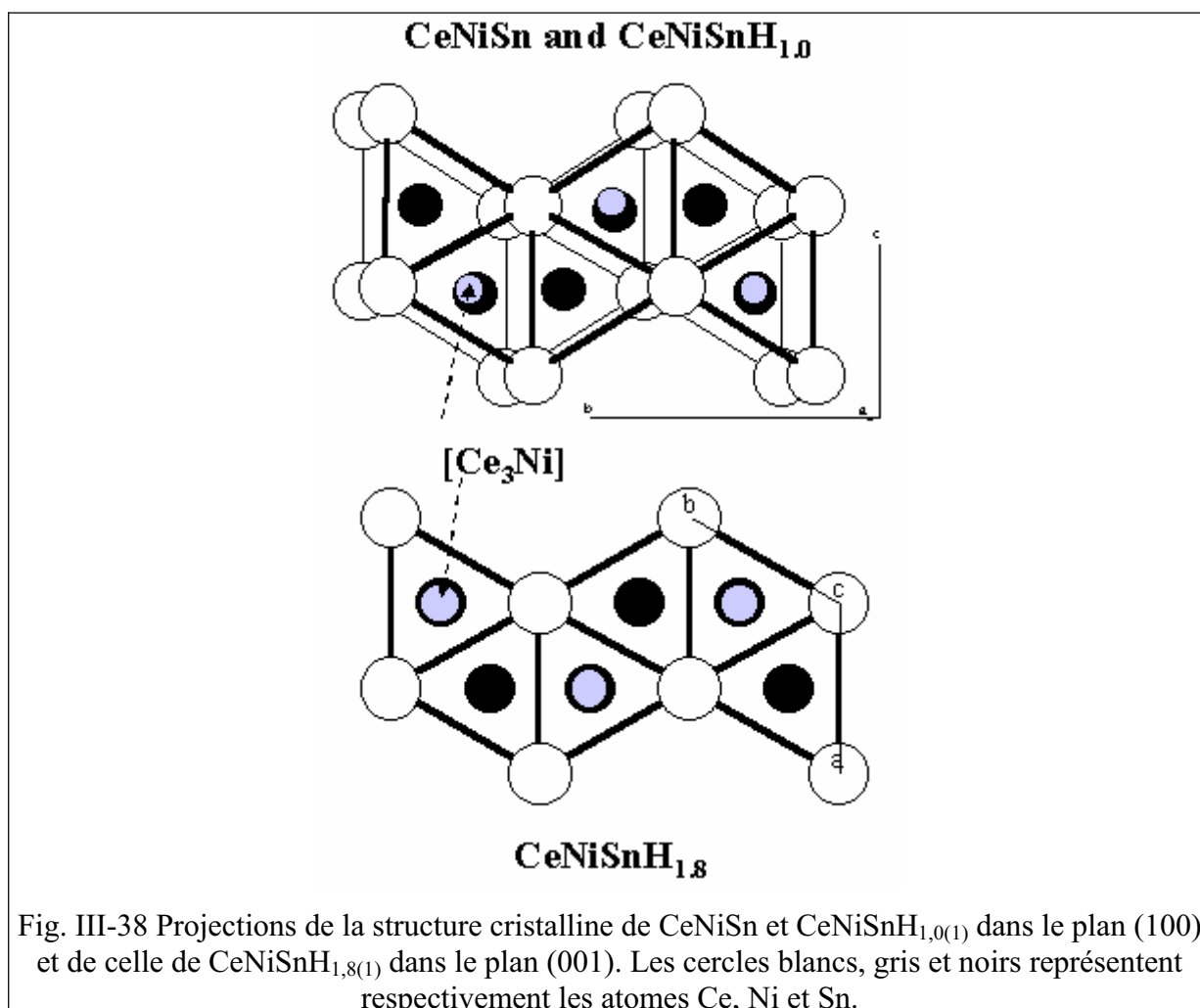
Tableau III-7 Paramètres atomiques pour  $\text{CeNiSnH}_{1,8(1)}$  (groupe d'espace  $P6_3/mmc$ , paramètres de maille  $a = 4,392(2)$  Å et  $c = 8,543(2)$  Å).

hkl	$2\theta_{obs}$ (°)	$d_{obs}$ (nm)	$Int_{obs}$
002	20.78	0.4271	2
100	23.37	0.3803	3
101	25.62	0.3474	8
102	31.47	0.2840	100
103	39.50	0.2279	3
110	41.07	0.2196	41
004	42.28	0.2136	17
112	46.46	0.1953	3
200	47.79	0.1902	1
104	48.87	0.1862	1
201	49.03	0.1856	3
202	52.64	0.1737	27
203	58.30	0.1581	2
105	59.24	0.1558	2
114	60.41	0.1531	38
210	64.80	0.1438	2
211	65.82	0.1418	3
212	68.85	0.1362	26
106	70.57	0.1333	14
213	73.77	0.1283	2
300	74.83	0.1268	13

Tableau III-8 Données expérimentales de diffraction des rayons X sur poudre de  $\text{CeNiSnH}_{1,8(1)}$ .

Il est intéressant de noter que suivant la séquence  $\text{CeNiSn}$  ( $V_m = 66,08 \text{ \AA}^3$ )  $\rightarrow$   $\text{CeNiSnH}_{1,0(1)}$  ( $V_m = 67,99 \text{ \AA}^3$ )  $\rightarrow$   $\text{CeNiSnH}_{1,8(1)}$  ( $V_m = 71,36 \text{ \AA}^3$ ), le volume molaire augmente de +2,6 % et +8,0 %.

Les propriétés structurales de  $\text{CeNiSn}$  et de ses hydrures présentent de nombreuses corrélations (fig. III-38). Dans ces trois structures, le réseau tridimensionnel du cérium peut être décrit par l'empilement de prismes trigonaux  $[\text{Ce}_6]$  entourant alternativement les atomes de nickel et d'étain. Ces prismes sont déformés dans  $\text{CeNiSn}$  et  $\text{CeNiSnH}_{1,0(1)}$ . D'autre part, les atomes Ni et Sn forment un réseau hexagonal qui est respectivement ondulé dans  $\text{CeNiSn}$  et  $\text{CeNiSnH}_{1,0(1)}$  et régulier dans  $\text{CeNiSnH}_{1,8(1)}$ . Dans les deux hydrures, l'hydrogène occupe les tétraèdres  $[\text{Ce}_3\text{Ni}]$  comme présenté à la figure III-38. Dans  $\text{CeNiSnH}_{1,8(1)}$ , tous ces tétraèdres sont identiques et presque totalement occupés. En revanche, dans  $\text{CeNiSnH}_{1,0(1)}$ , deux types de tétraèdres identiques du point de vue chimique mais différents du point de vue géométrique existent [199]. Seul celui qui a les côtés Ce-Ce presque égaux est occupé par l'hydrogène. L'autre type de tétraèdres est plus déformé et non occupé.





Il est intéressant de comparer les distances interatomiques qui existent entre les atomes de cérium et ses plus proches voisins dans CeNiSn et ses hydrures (tableau III-9).

Les distances interatomiques moyennes sont clairement plus petites dans CeNiSn ( $d_{\text{Ce-Ni}} = 3,273 \text{ \AA}$  et  $d_{\text{Ce-Sn}} = 3,268 \text{ \AA}$ ) que dans CeNiSnH<sub>1,0(1)</sub> ( $d_{\text{Ce-Ni}} = 3,292 \text{ \AA}$  et  $d_{\text{Ce-Sn}} = 3,331 \text{ \AA}$  [85]) et CeNiSnH<sub>1,8(1)</sub> ( $d_{\text{Ce-Ni}} = d_{\text{Ce-Sn}} = 3,315 \text{ \AA}$ ). Or ces distances gouvernent la force des interactions entre les orbitales 4f(Ce)-3d(Ni) ou -5p(Sn), elles-mêmes responsables de l'état électronique du cérium dans les composés ternaires du système Ce-Ni-Sn [200].

Distances interatomiques (Å)		
CeNiSn [144]	CeNiSnH <sub>1,0(1)</sub> [199]	CeNiSnH <sub>1,8(1)</sub>
Ce-Ni 3,064	Ce-Ni 3,111	Ce-6Ni 3,315
-Ni 3,121	-Ni 3,118	
-Ni 3,135	-Ni 3,208	
-Ni 3,324	-Ni 3,246	
-Ni 3,490	-Ni 3,251	
-Ni 3,503	-Ni 3,816	
Ce-Sn 3,183	Ce-Sn 3,095	Ce-6Sn 3,315
-Sn 3,227	-Sn 3,208	
-Sn 3,254	-Sn 3,358	
-Sn 3,285	-Sn 3,382	
-Sn 3,327	-Sn 3,458	
-Sn 3,331	-Sn 3,486	
Ce-2Ce 3,7915	Ce-2Ce 3,760	Ce-2Ce 4,272
-2Ce 3,8565	-2Ce 3,962	-6Ce 4,392
-2Ce 4,6009	-2Ce 4,402	

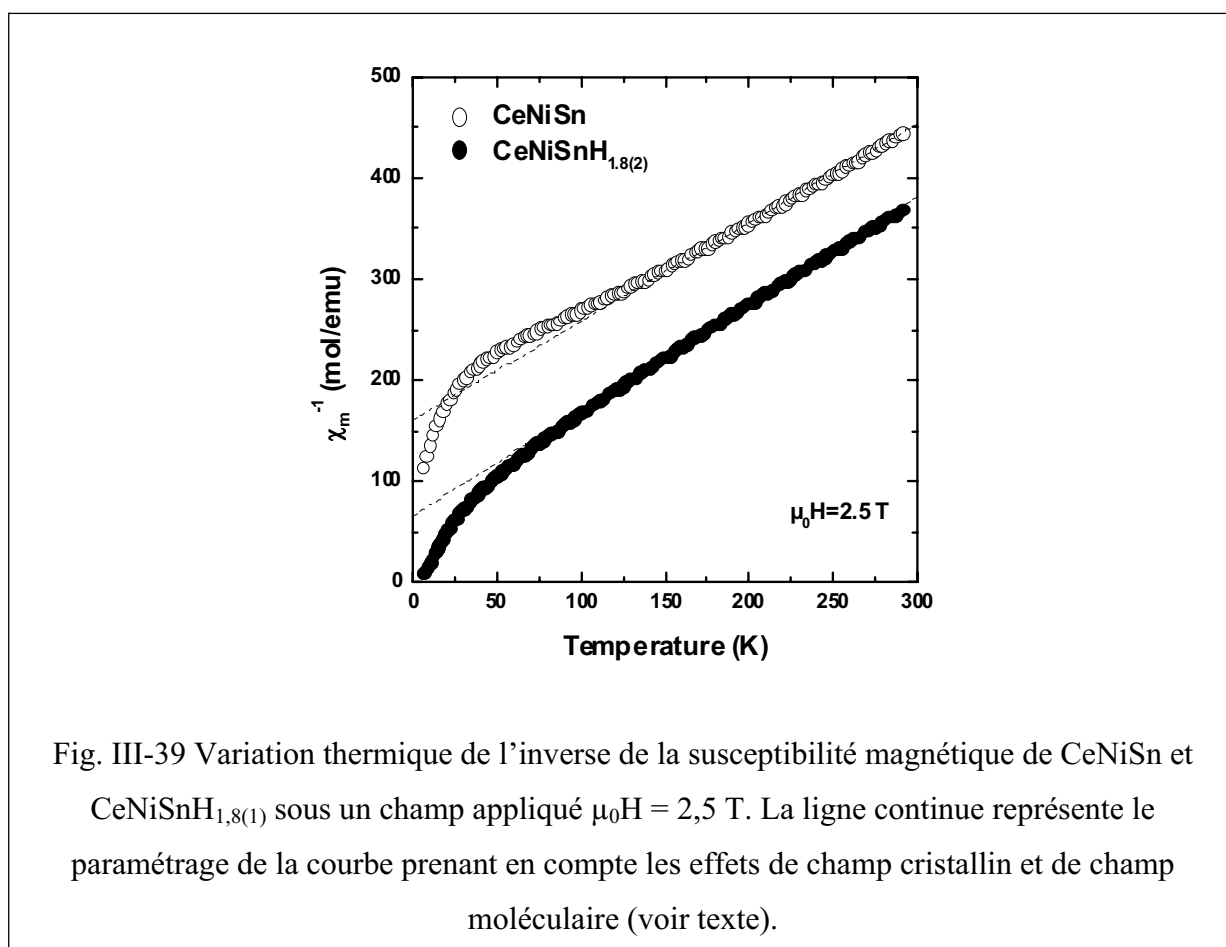
Tableau III-9 Distances interatomiques dans CeNiSn et ses hydrures.

De plus, la transition structurale  $\epsilon\text{-TiNiSi} \rightarrow \text{ZrBeSi}$  modifie la coordination entre atomes de cérium, chaque atome de cérium ayant respectivement 6 et 8 atomes de cérium plus proches voisins dans ces deux types structuraux. Les distances interatomiques moyennes entre ces atomes de cérium sont très proches dans CeNiSn ( $d_{\text{Ce-Ce}} = 4,083 \text{ \AA}$ ) et CeNiSnH<sub>1,0(1)</sub> ( $d_{\text{Ce-Ce}} = 4,041 \text{ \AA}$ ) tandis que celle existant dans CeNiSnH<sub>1,8(1)</sub> est beaucoup plus importante ( $d_{\text{Ce-Ce}} = 4,362 \text{ \AA}$ ).

Toutes ces données cristallographiques suggèrent une forte modification de l'état électronique fondamental de CeNiSn après hydruration.

### III-C-5-b Comportement physique de CeNiSn et ses hydrures.

La variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique  $\chi_m^{-1} = f(T)$  de l'hydrure CeNiSnH<sub>1,8(1)</sub> est clairement différente de celle mesurée pour CeNiSn (fig. III-39). Les données relatives au stannure sont en accord avec celles reportées antérieurement par Adroja et al. [197]. La courbe  $\chi_m^{-1} = f(T)$  de l'hydrure ne peut pas être paramétrée par une loi de Curie-Weiss. En général, de telles déviations à cette loi sont dues à l'influence du champ cristallin.



En symétrie hexagonale, l'état fondamental  $^2F_{5/2}$  du cérium est éclaté en trois doublets :  $\Gamma_7 = |\pm 1/2\rangle$ ,  $\Gamma_8 = |\pm 5/2\rangle$  et  $\Gamma_9 = |\pm 3/2\rangle$ . Dans le domaine paramagnétique,  $\chi_m^{-1}$  peut être exprimée en fonction de l'influence du champ cristallin et du champ moléculaire [201, 202] :

$$\chi_m^{-1} = \chi_{CF}^{-1} - \lambda$$

où  $\chi_{CF}$  est la susceptibilité due à l'effet du champ cristallin et  $\lambda$  le paramètre du champ moléculaire. Lorsque cette analyse est faite sur une poudre :

$$\chi_m = 1/3\chi_{||} + 2/3\chi_{\perp}$$

où  $\chi_{||} = \chi_{CF||}(1 - \lambda_{||}\cdot\chi_{CF||})^{-1}$  et  $\chi_{\perp} = \chi_{CF\perp}(1 - \lambda_{\perp}\cdot\chi_{CF\perp})^{-1}$  sont les composantes de la susceptibilité suivant l'axe  $\vec{c}$  et perpendiculairement à celui-ci.  $\chi_{CF||}$  et  $\chi_{CF\perp}$  sont les susceptibilités de Van Vleck [203]. En introduisant l'hamiltonien du champ cristallin pour  $J = 5/2$  (cas du cérium) et pour le système hexagonal  $H_{\text{hex}} = B_2^0O_2^0 + B_4^0O_4^0$  ( $B_j^i$  étant les paramètres de champ cristallin et  $O_j^i$  les opérateurs de Stevens), on peut calculer  $\chi_{CF} = f(T)$  et donc  $\chi_m = f(T)$  en ajustant  $B_j^i$  et  $\lambda_{||}$  et  $\lambda_{\perp}$ . Le meilleur paramétrage (ligne continue de la figure III-39) est obtenu pour  $B_2^0 = 15/7$  K,  $B_4^0 = 1/7$  K,  $\lambda_{\perp} = -145$  mol.uem<sup>-1</sup> et  $\lambda_{||} = 5,5$  mol.uem<sup>-1</sup>.

Cette analyse montre que :

- le doublet  $\Gamma_9 = |\pm 3/2\rangle$  est le niveau fondamental ;
- celui-ci est séparé de 30 K et 60 K du premier  $\Gamma_7 = |\pm 1/2\rangle$  et du second  $\Gamma_8 = |\pm 5/2\rangle$  niveau excité.

Bien entendu, ce schéma de champ cristallin obtenu à partir d'une poudre doit être confirmé par diffusion inélastique des neutrons. Tout de même, la température de Curie paramagnétique déduite de cette analyse de la susceptibilité magnétique ( $\theta_p = 4$  K) est positive, ce qui suggère que les interactions ferromagnétiques sont dominantes dans l'hydrure CeNiSnH<sub>1,8(1)</sub>.

La même analyse réalisée à partir de la variation thermique de la susceptibilité magnétique de l'hydrure CeNiSnH<sub>1,0(1)</sub> conduit à une valeur négative ( $\theta_p = -33$  K) de la température de Curie paramagnétique. Ce résultat suggère que l'ordre magnétique des deux hydrures CeNiSnH<sub>1,0(1)</sub> et CeNiSnH<sub>1,8(1)</sub> est différent.

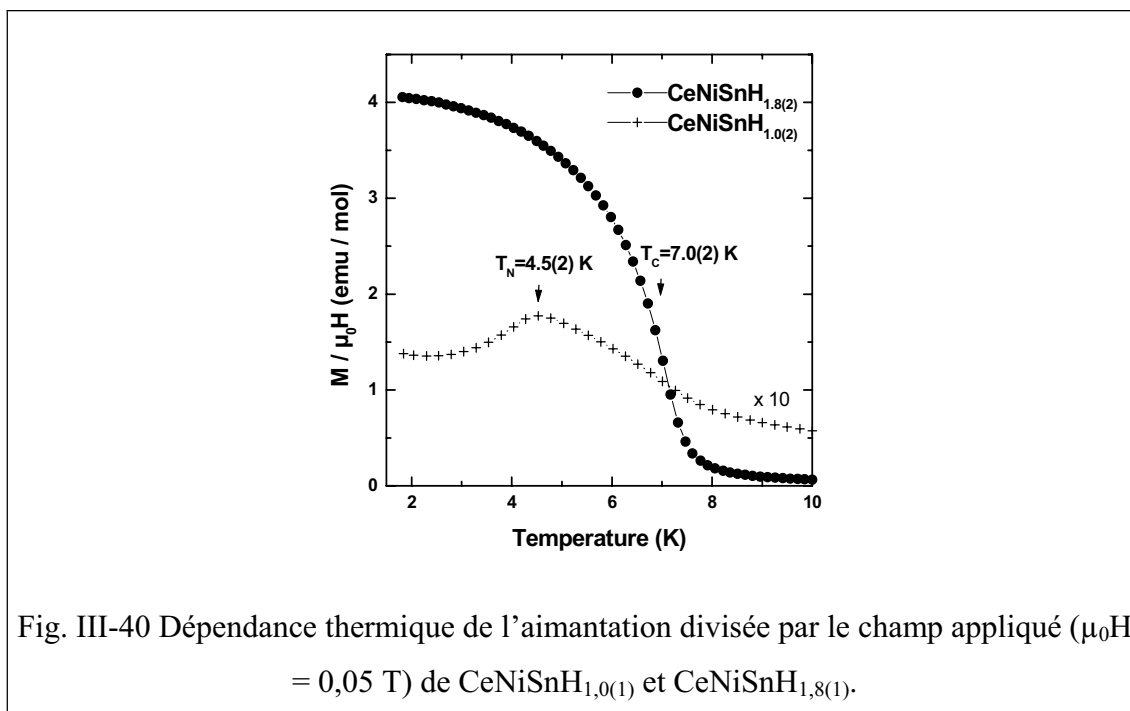


Fig. III-40 Dépendance thermique de l'aimantation divisée par le champ appliqué ( $\mu_0H = 0,05$  T) de  $CeNiSnH_{1,0(1)}$  et  $CeNiSnH_{1,8(1)}$ .

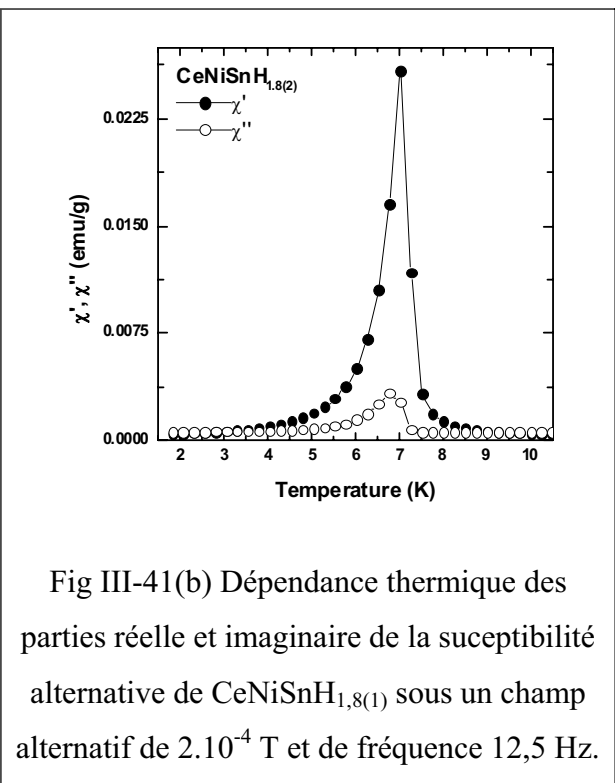
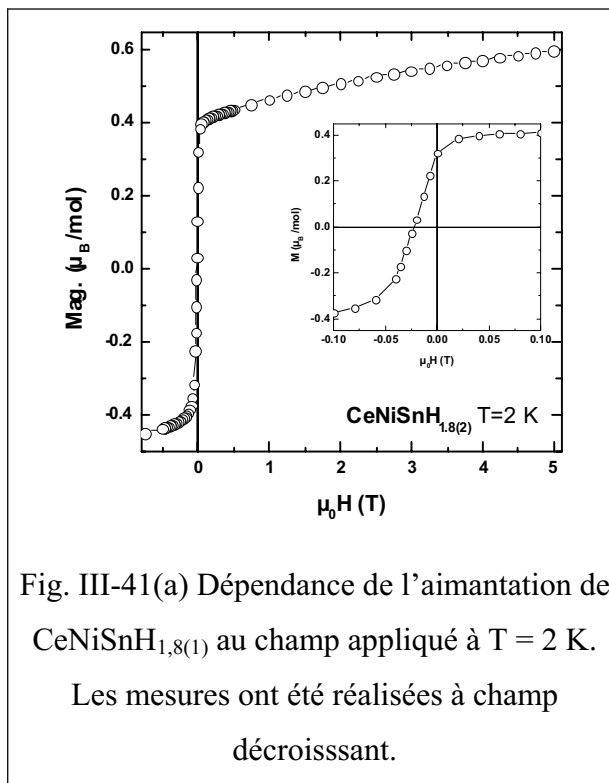
La figure III-40 présente la variation thermique, à basse température, de l'aimantation divisée par le champ appliqué ( $\mu_0H = 0,05$  T) pour les deux hydrures  $CeNiSnH_{1,0(1)}$  et  $CeNiSnH_{1,8(1)}$ . L'existence d'un maximum à  $T_N = 4,5(2)$  K pour la courbe  $M/\mu_0H = f(T)$  relative à  $CeNiSnH_{1,0(1)}$  indique l'apparition d'un ordre antiferromagnétique. Ce résultat a été confirmé récemment par Yartys et al. [199] mais avec une température de Néel  $T_N = 5,1$  K légèrement plus élevée. Un ordre magnétique semblable ( $T_N \approx 4$  K) a été obtenu pour la solution solide  $Ce(Ni_{0,65}Pd_{0,35})Sn$  où dans ce cas aussi, le remplacement du nickel par le palladium conduit à une augmentation du volume molaire [204]. Cette comparaison suggère que l'hydruration de  $CeNiSn$  peut être considérée comme l'application d'une pression « négative ».

En revanche, la courbe relative à l'hydrure  $CeNiSnH_{1,8(1)}$  caractérise un comportement ferromagnétique en-dessous de  $T_C = 7,0(2)$  K. Ce dernier résultat est confirmé par l'évolution de l'aimantation en fonction du champ appliqué à  $T = 2$  K (fig. III-41(a)). L'existence d'une aimantation rémanente ( $0,32(5) \mu_B \cdot mol^{-1}$ ) et d'un champ coercitif ( $0,020(5)$  T) est conforme à un comportement ferromagnétique. L'état fondamental  $\Gamma_9 = |\pm 3/2\rangle$  déduit de l'analyse de la susceptibilité magnétique de cet hydrure indique que dans le domaine magnétiquement ordonné, les moments du cérium ont seulement une contribution selon l'axe  $\bar{c}$  ( $M_{||} = 1,28 \mu_B \cdot mol^{-1}$ ).

Comme nos mesures ont été réalisées sur une poudre, la valeur de l'aimantation à 0 K doit être :

$$M = 1/3 M_{\parallel} + 2/3 M_{\perp} = 1/3 \cdot 1,28 \mu_B \cdot \text{mol}^{-1} = 0,427 \mu_B \cdot \text{mol}^{-1}.$$

La valeur expérimentale de  $M$ , estimée par extrapolation de la courbe  $M = f(\mu_0 H)$  à  $\mu_0 H \rightarrow 0$  T, est légèrement inférieure (entre 0,38 et 0,39  $\mu_B \cdot \text{mol}^{-1}$ ) à cette valeur calculée. Ceci suggère que les interactions de type Kondo influencent les propriétés magnétiques de l'hydruce  $\text{CeNiSnH}_{1,8(1)}$ .



Le ferromagnétisme de  $\text{CeNiSnH}_{1,8(1)}$  est aussi révélé par les mesures de susceptibilité alternative (fig. III-41(b)). La partie réelle  $\chi'$  de celle-ci montre un large pic à  $T_c = 7,0(2)$  K ; ce comportement est accompagné à la même température par un pic plus faible dans la courbe  $\chi'' = f(T)$ . Ce dernier témoigne de pertes d'énergie dans l'état ordonné et est attribuable à des effets de domaines magnétiques existants dans un ferromagnétique.

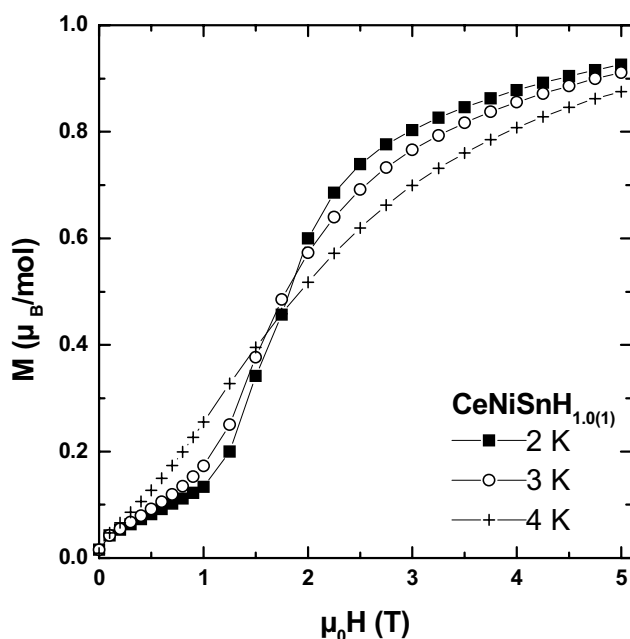


Fig. III-42 Variation de l'aimantation de  $\text{CeNiSnH}_{1,0(1)}$  en fonction du champ appliqué.

Les courbes  $M = f(\mu_0 H)$  pour l'hydrure  $\text{CeNiSnH}_{1,0(1)}$  mettent en évidence en-dessous de  $T_N = 4,5(2)$  K, une transition métamagnétique (fig. III-42). Par exemple à 2 K, l'aimantation croît linéairement avec  $\mu_0 H$  jusqu'à 1 T comme dans un antiferromagnétique, puis plus rapidement dans le domaine 1 – 2 T et montre au-delà une tendance à la saturation ; le champ critique est estimé à 1,7(1) T pour  $T = 2$  K. D'autre part, la valeur de l'aimantation  $M = 0,95(2) \mu_B \cdot \text{mol}^{-1}$  mesurée à 2 K et pour  $\mu_0 H = 5$  T est bien inférieure à celle calculée ( $2,14 \mu_B \cdot \text{mol}^{-1}$ ) pour un ion libre  $\text{Ce}^{3+}$ . Ce résultat pourrait être dû à l'effet du champ cristallin. L'étude récente du deutéride  $\text{CeNiSnD}$  par diffraction neutronique sur poudre révèle que le moment porté par le cérium est de  $1,37(3) \mu_B$  [199]. Ceci est compatible avec nos mesures magnétiques réalisées sur  $\text{CeNiSnH}_{1,0(1)}$ , et suggère aussi que dans ce cas, le doublet fondamental du cérium est  $\Gamma_9 = |\pm 3/2$ . L'existence du même doublet fondamental  $\Gamma_9$  dans l'état ordonné des deux hydrures  $\text{CeNiSnH}_{1,0(1)}$  et  $\text{CeNiSnH}_{1,8(1)}$  peut s'expliquer par la relation entre leurs propriétés structurales, telles que décrites précédemment.

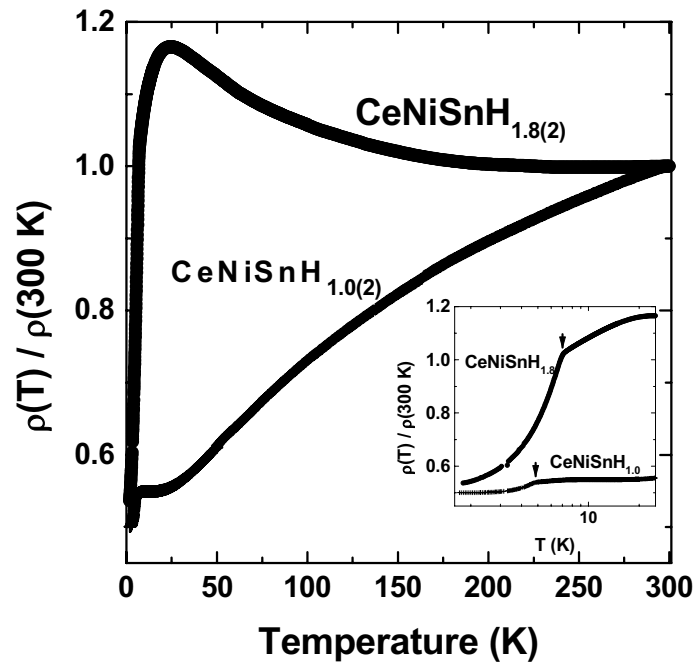


Fig. III-43 Variation thermique de la résistivité électrique réduite des hydrures  $\text{CeNiSnH}_{1,0(1)}$  et  $\text{CeNiSnH}_{1,8(1)}$ .

L'influence de l'effet Kondo sur les propriétés physiques des hydrures  $\text{CeNiSnH}_{1,0(1)}$  et  $\text{CeNiSnH}_{1,8(1)}$  est clairement visible sur l'évolution thermique de leur résistivité électrique (fig. III-43). Le rapport  $\rho(300 \text{ K})/\rho(1,7 \text{ K})$  est pratiquement le même pour les deux hydrures bien que l'allure des courbes soit différente. Mais dans les deux cas, cette allure dévie de celle d'un métal classique et témoigne de la présence de l'effet Kondo [59]. Par exemple, pour  $\text{CeNiSnH}_{1,8(1)}$ ,  $\rho$  croît lorsque la température décroît de 300 K à 25 K. Ce comportement est caractéristique d'une diffusion incohérente de type Kondo avec une loi  $\rho = -A \cdot \log T$  ( $A =$  constante). Cette observation a été faite pour les hydrures  $\text{CeH}_{2+x}$  et elle est attribuable à la dégénérescence liée à l'effet du champ cristallin [97]. Il faut aussi noter que la résistivité électrique de ces deux hydrures décroît fortement en-dessous d'une température proche de celle où l'ordre magnétique apparaît (insert de la figure III-43). Cette décroissance de  $\rho$  est liée à une diffusion cohérente des électrons de conduction dans le domaine antiferro- ou ferromagnétique.

Enfin, ces deux hydrures ont été étudiés par des mesures de chaleur spécifique  $C_p = f(T)$  (fig. III-44). Dans les deux cas, un grand changement de chaleur spécifique associé à la transition magnétique est observé. Les deux courbes  $C_p/T = f(T^2)$  montrent un large domaine de températures où  $C_p/T$  varie linéairement avec  $T^2$  (insert de la figure III-44). Le paramétrage

suivant la loi  $C_p/T = \gamma + \beta T^2$  donne respectivement  $\gamma = 39 \text{ mJ.K}^{-2}.\text{mol}^{-1}$  comme terme électronique et  $\beta = 4,76.10^{-4} \text{ J.K}^{-4}.\text{mol}^{-1}$  comme terme de réseau pour  $\text{CeNiSnH}_{1,0(1)}$  et  $\gamma = 184 \text{ mJ.K}^{-2}.\text{mol}^{-1}$  et  $\beta = 2,64.10^{-4} \text{ J.K}^{-4}.\text{mol}^{-1}$  pour  $\text{CeNiSnH}_{1,8(1)}$ . La température de Debye liée au coefficient  $\beta$  est plus grande pour  $\text{CeNiSnH}_{1,8(1)}$  ( $\theta_D = 328 \text{ K}$ ) que pour  $\text{CeNiSnH}_{1,0(1)}$  ( $\theta_D = 249 \text{ K}$ ). Ceci est en accord avec une concentration plus grande en hydrogène, atome léger qui présente de grandes vibrations.

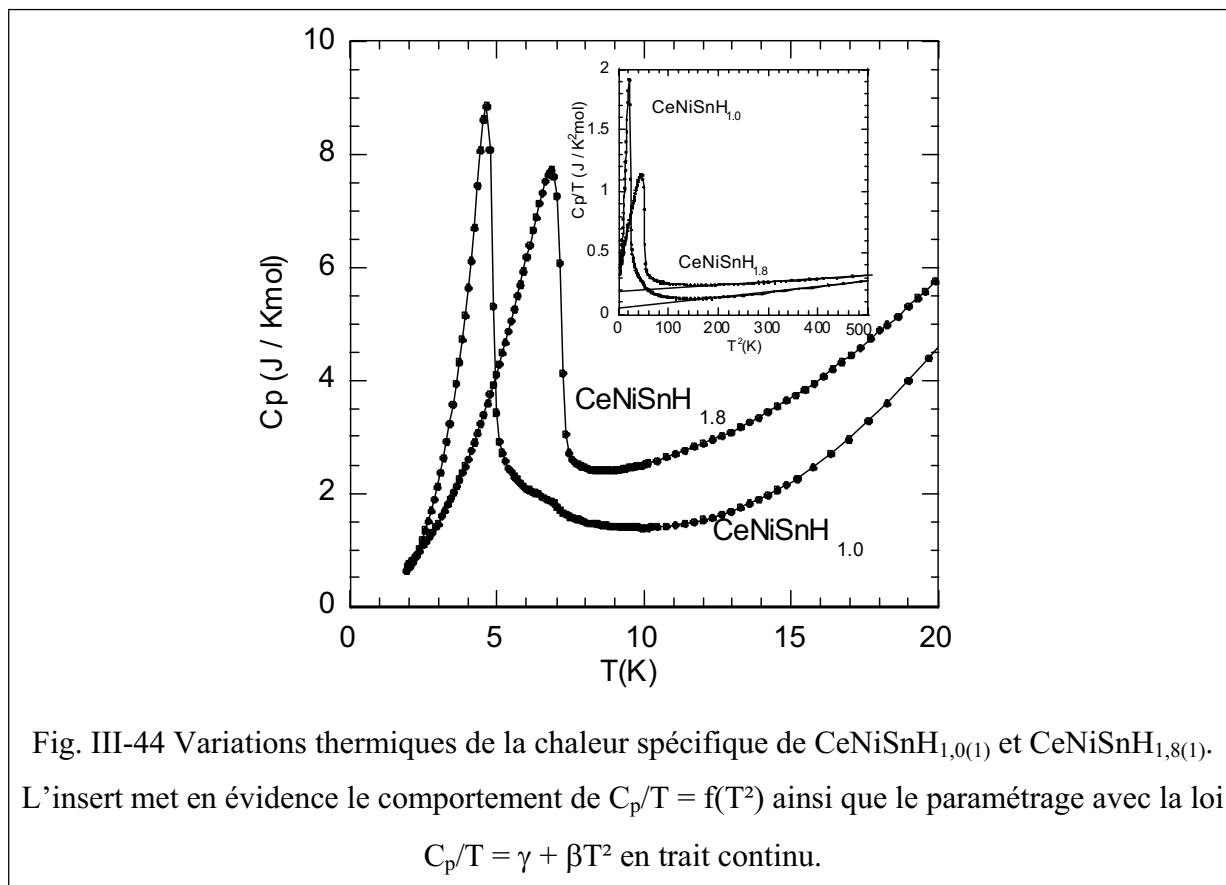


Fig. III-44 Variations thermiques de la chaleur spécifique de  $\text{CeNiSnH}_{1,0(1)}$  et  $\text{CeNiSnH}_{1,8(1)}$ . L'insert met en évidence le comportement de  $C_p/T = f(T^2)$  ainsi que le paramétrage avec la loi  $C_p/T = \gamma + \beta T^2$  en trait continu.

La contribution magnétique à la chaleur spécifique a été estimée à basse température par la relation  $C_{p\text{-mag}} = C_p - (\gamma + \beta T^2)$ . Dans les deux cas, l'entropie magnétique  $S_{\text{mag}}$  est voisine de  $0,54R\ln 2$ , c'est-à-dire bien inférieure à la valeur  $R\ln 2$  calculée pour un doublet comme état fondamental. Cette réduction est la signature de l'influence de l'effet Kondo sur les propriétés physiques de ces deux hydrures. Cette influence est aussi révélée par le saut de  $C_{\text{mag}}$  à la transition magnétique, respectivement  $\Delta C_{\text{mag}} = 8,6$  et  $6,4 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  pour  $\text{CeNiSnH}_{1,0(1)}$  et  $\text{CeNiSnH}_{1,8(1)}$ , plus faible que la valeur  $12,48 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  calculée pour un ion  $\text{Ce}^{3+}$  de spin  $S = \frac{1}{2}$  [205].



En conclusion, l'hydruration de CeNiSn a permis d'observer une transition non-magnétique → magnétique et donc de réduire l'influence de l'effet Kondo. Mais les données expérimentales recueillies sur les hydrures CeNiSnH<sub>1,0(1)</sub> et CeNiSnH<sub>1,8(1)</sub> montrent que cette influence existe tout de même à un degré moindre.

### III-C-5-c Transition antiferromagnétique → ferromagnétique induite par l'hydruration de Ce(Ni<sub>0,82</sub>Cu<sub>0,18</sub>)Sn

Vu les résultats précédemment décrits, il était intéressant d'étudier l'influence de l'hydruration sur les propriétés d'un stannure isotype de CeNiSn mais présentant un ordre magnétique. Dans cette optique, le composé Ce(Ni<sub>0,82</sub>Cu<sub>0,18</sub>)Sn qui s'ordonne antiferromagnétiquement en-dessous de  $T_N = 3,5$  K [206] a été choisi. Le remplacement de Ni par Cu, atome plus volumineux, induit l'apparition d'un ordre magnétique.

Ce(Ni<sub>0,82</sub>Cu<sub>0,18</sub>)Sn adopte la structure orthorhombique de type TiNiSi avec les paramètres de maille  $a = 7,582(2)$  Å,  $b = 4,612(1)$  Å et  $c = 7,652(1)$  Å. Le volume molaire de ce stannure ( $V_m = 66,9$  Å<sup>3</sup>) est très proche de celui de l'hydrure CeNiSnH<sub>1,0(1)</sub> ( $V_m = 67,8$  Å<sup>3</sup>) de même symétrie. De plus, leurs températures de Néel sont très voisines, ce qui est un argument supplémentaire dans l'effet de pression « négative » jouée par l'hydruration.

La figure III-45 compare les cinétiques d'absorption de l'hydrogène par CeNiSn et CeNi<sub>0,82</sub>Cu<sub>0,18</sub>Sn. Dans les mêmes conditions de température et de pression d'hydrogène, le stannure à base de cuivre absorbe plus lentement l'hydrogène et en quantité plus faible. L'hydrure obtenu Ce(Ni<sub>0,82</sub>Cu<sub>0,18</sub>)SnH<sub>1,7(1)</sub> ne désorbe pas l'hydrogène après un chauffage à 523 K et sous faible pression ( $P(H_2) = 5$  kPa) contrairement à CeNiSnH<sub>1,8(1)</sub>. Cette comparaison entre les propriétés de sorption de CeNiSn et Ce(Ni<sub>0,82</sub>Cu<sub>0,18</sub>)Sn est comparable à celle faite sur l'hydruration de système LaNi<sub>5-x</sub>Cu<sub>x</sub> [207, 208] : la solubilité de l'hydrogène diminue et la stabilité de l'hydrure augmente lorsque la concentration en cuivre augmente.

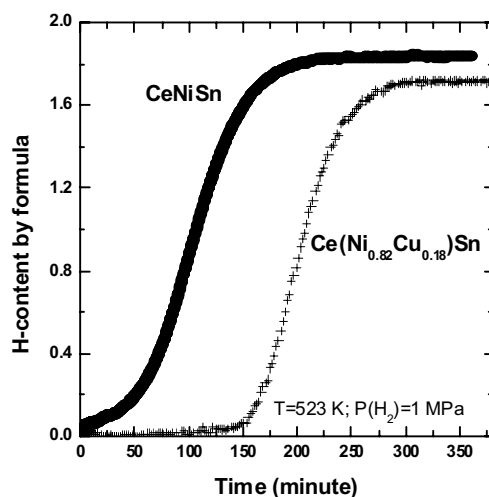


Fig. III-45 Cinétique de première absorption d'hydrogène par  $\text{Ce}(\text{Ni}_{0,82}\text{Cu}_{0,18})\text{Sn}$  et  $\text{CeNiSn}$ .

L'analyse par diffraction des rayons X montre que  $\text{CeNi}_{0,82}\text{Cu}_{0,18}\text{SnH}_{1,7(1)}$  cristallise dans une structure hexagonale de type  $\text{ZrBeSi}$ . Ses paramètres de maille  $a = 4,3983(5) \text{ \AA}$  et  $c = 8,5409(5) \text{ \AA}$  sont proches de ceux déterminés pour l'hydrure isomorphe  $\text{CeNiSnH}_{1,8(1)}$ . Dans ce cas aussi, le volume molaire augmente fortement de  $66,8 \text{ \AA}^3$  à  $71,5 \text{ \AA}^3$  après hydruration, soit + 7,0 %.

A basse température, l'aimantation de  $\text{Ce}(\text{Ni}_{0,82}\text{Cu}_{0,18})\text{Sn}$  passe par un maximum à  $T_N = 3,0(2) \text{ K}$ , en accord avec son comportement antiferromagnétique (insert fig. III-46(a)). Cette température est légèrement inférieure à celle déterminée ( $T_N = 3,5 \text{ K}$ ) sur un monocristal [206]. En revanche, l'aimantation de l'hydrure  $\text{CeNi}_{0,82}\text{Cu}_{0,18}\text{SnH}_{1,7(1)}$  augmente brutalement en-dessous de  $T_C = 4,6(2) \text{ K}$ , ce qui caractérise un comportement ferromagnétique (fig. III-46(a)).

La transition antiferromagnétique  $\rightarrow$  ferromagnétique induite par l'hydruration de  $\text{CeNi}_{0,82}\text{Cu}_{0,18}\text{Sn}$  est confirmée par les mesures d'aimantation à 2 K en fonction du champ appliqué (fig. III-46(b)). La courbe relative à  $\text{CeNi}_{0,82}\text{Cu}_{0,18}\text{Sn}$  croît linéairement avec l'induction  $\mu_0 H$  comme pour un antiferromagnétique ne montrant pas de transition métamagnétique. Au contraire, celle concernant l'hydrure présente les caractéristiques d'un ferromagnétique : existence d'une aimantation rémanente ( $0,14 \mu_B \cdot \text{mol}^{-1}$ ) et d'une forte augmentation à faibles champs suivie par une tendance difficile à la saturation.

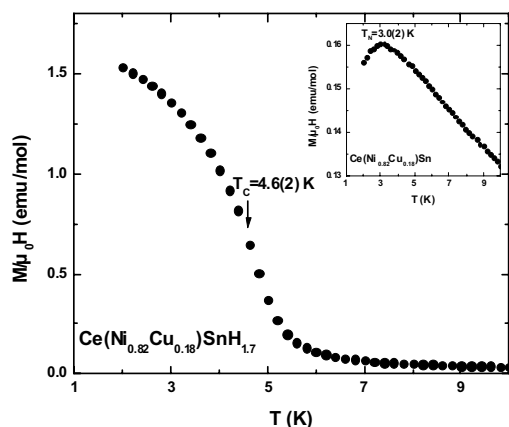


Fig. III-46(a) Dépendance thermique de l'aimantation divisée par le champ ( $\mu_0 H = 0,02$  T) pour  $\text{CeNi}_{0,82}\text{Cu}_{0,18}\text{Sn}$  (en insert) et son hydrure.

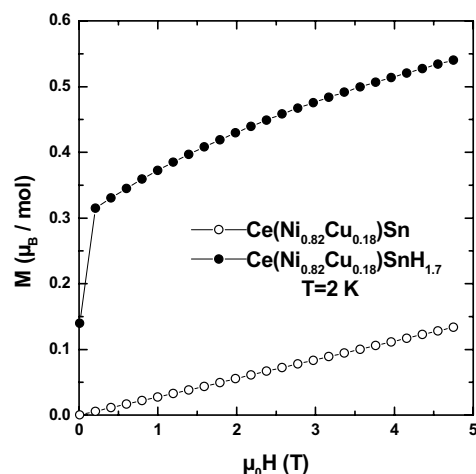


Fig III-46(b) Dépendance de l'aimantation au champ appliqué à  $T = 2$  K pour  $\text{CeNi}_{0,82}\text{Cu}_{0,18}\text{Sn}$  et son hydrure. Les mesures ont été réalisées à champ décroissant.

L'hydrure  $\text{CeNi}_{0,82}\text{Cu}_{0,18}\text{SnH}_{1,7(1)}$  a donc une température de Curie ( $T_C = 4,6(2)$  K) inférieure à celle de l'hydrure  $\text{CeNiSnH}_{1,8(1)}$  ( $T_C = 7,0(2)$  K).  $T_C$  dépend des interactions magnétiques de type RKKY qui sont gouvernées par l'hybridation entre les électrons  $4f(\text{Ce})$  et ceux de la bande de conduction. Le remplacement de Ni par Cu entraîne une augmentation de la concentration en électrons  $d$ , modifiant ainsi les propriétés magnétiques du système  $\text{CeNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$  en fonction de  $x$  [209-211].

Des mesures de chaleur spécifique sur  $\text{CeNi}_{0,82}\text{Cu}_{0,18}\text{SnH}_{1,7(1)}$  seraient nécessaires afin de quantifier l'hybridation entre les électrons  $4f(\text{Ce})$  et ceux de conduction. A titre de rappel, ce type de mesures réalisées sur  $\text{CeNiSnH}_{1,8(1)}$  a révélé un terme  $\gamma = 184 \text{ mJ.K}^{-2}.\text{mol}^{-1}$  très élevé qui témoigne d'une forte hybridation.

En conclusion, la transition structurale orthorhombique  $\text{TiNiSi} \rightarrow$  hexagonal  $\text{ZrBeSi}$  qui a été mise en évidence suivant les séquences  $\text{CeNiSnH}_{1,0(1)} \rightarrow \text{CeNiSnH}_{1,8(1)}$  et  $\text{CeNi}_{0,82}\text{Cu}_{0,18}\text{Sn} \rightarrow \text{CeNi}_{0,82}\text{Cu}_{0,18}\text{SnH}_{1,7(1)}$  est accompagnée par la transition antiferromagnétique  $\rightarrow$  ferromagnétique. Une relation étroite semble exister entre les propriétés structurales et magnétiques du système  $\text{Ce}(\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{SnH}_y$ .

### III-C-5-d Etude par spectroscopie Mössbauer

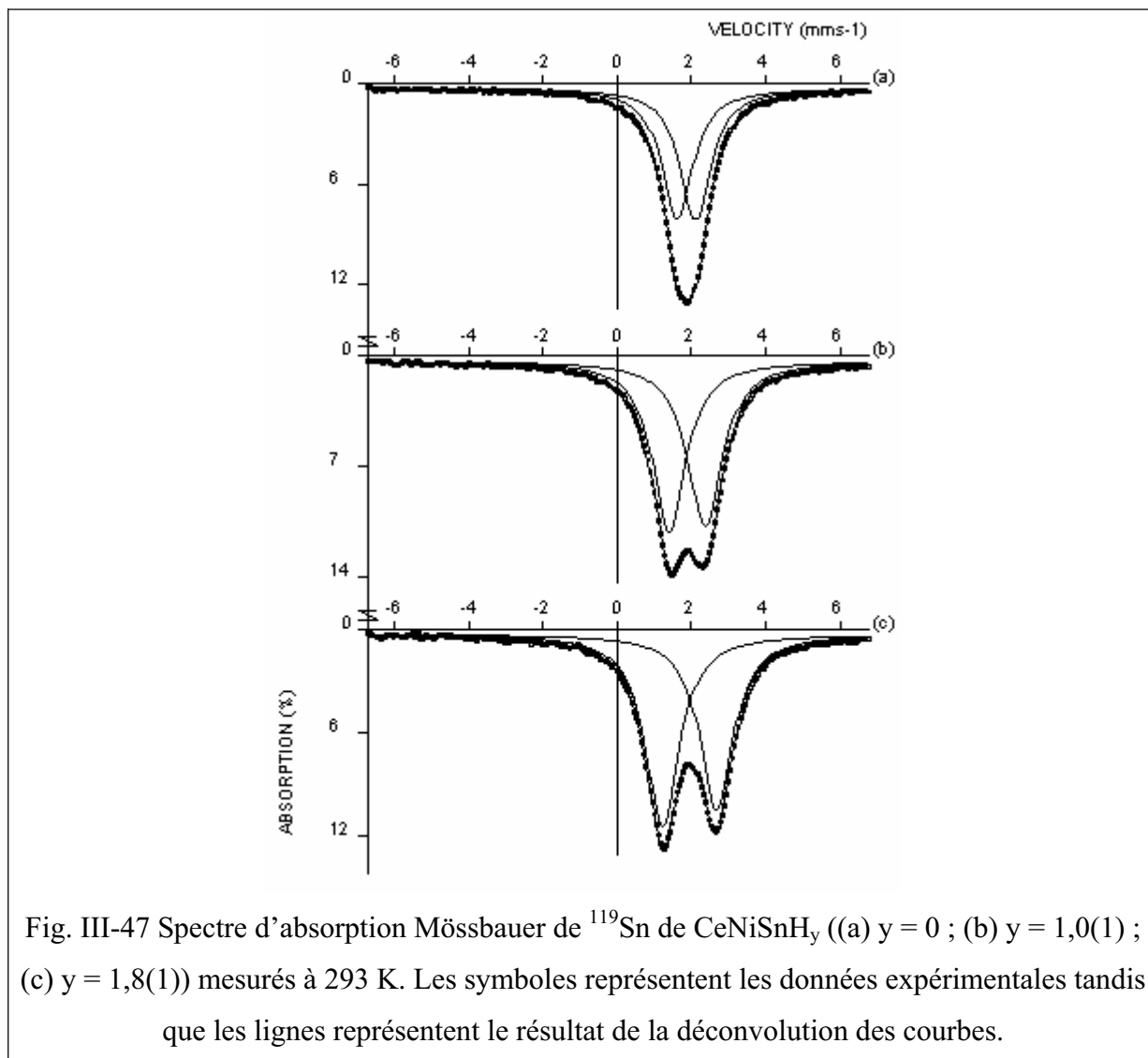
Afin d'obtenir des informations complémentaires sur l'évolution des propriétés structurales lorsque CeNiSn est hydruré, une étude de ses hydrures par spectroscopie Mössbauer au site de  $^{119}\text{Sn}$  a été réalisée. La sensibilité locale de cet élément diamagnétique permet de déterminer ses paramètres hyperfins qui sont influencés d'une part par son environnement et d'autre part par l'état magnétique du composé considéré. Les études entreprises sur  $\text{CeNiSnH}_y$  ( $y = 0 ; 1,0(1) ; 1,8(1)$ ),  $\text{CeNi}_{0,82}\text{Cu}_{0,18}\text{SnH}_{1,7(1)}$  et  $\text{LaNiSnH}_{2,0}$  vont être présentées et comparées à celles décrites auparavant pour CeNiSn [212, 213].

Comme cela a déjà été indiqué, l'hydruration de CeNiSn entraîne de fortes modifications de ses propriétés structurales. En particulier, l'environnement de l'étain est tributaire de la concentration en hydrogène (tableau III-9). Les distances interatomiques  $d_{\text{Sn-Ce}}$  des prismes trigonaux  $[\text{Ce}_6]$  sont toutes différentes dans CeNiSn et  $\text{CeNiSnH}_{1,0(1)}$  mais toutes égales dans  $\text{CeNiSnH}_{1,8(1)}$ . De plus, l'augmentation de la concentration en hydrogène accroît le nombre des atomes H ( $4 \rightarrow 8$ ) voisins de l'étain. Ces considérations structurales doivent influencer les paramètres hyperfins de  $^{119}\text{Sn}$ .

La figure III-47 représente les spectres Mössbauer enregistrés à 293 K pour CeNiSn et ses deux hydrures. Le spectre relatif à CeNiSn (fig III-47(a)) correspond à un doublet symétrique ayant comme éclatement quadrupolaire  $QS = 0,484(6) \text{ mm.s}^{-1}$ , comme largeur à mi-hauteur  $\Gamma = 1,024(9) \text{ mm.s}^{-1}$  et comme déplacement chimique IS (= Isomer shift) =  $1,900(6) \text{ mm.s}^{-1}$ . L'éclatement quadrupolaire a pour origine la symétrie non-cubique autour des atomes d'étain. La valeur de QS est comparable à celle déterminée à 1,5 K pour CeNiSn ( $QS = 0,44 \text{ mm.s}^{-1}$ ) [212, 213] et celle de IS caractérise l'étain dans un composé métallique [214].

Les doublets relatifs aux spectres des deux hydrures ne sont plus symétriques. Une telle dissymétrie a été signalée lors de l'étude du deutéruure NdNiSnD [215] et a été expliquée en considérant un désordre cristallographique entre Ni et Sn dans le composé non-hydruré NdNiSn. Cette explication ne semble pas valable dans le cas présent. En effet, le doublet relatif à CeNiSn est symétrique, excluant ainsi un désordre similaire. Le caractère dissymétrique du doublet quadrupolaire observé sur les hydrures  $\text{CeNiSnH}_{1,0(1)}$  et  $\text{CeNiSnH}_{1,8(1)}$  semble plutôt lié à la distribution statistique des atomes d'hydrogène autour de l'étain. Cette justification est évidente pour  $\text{CeNiSnH}_{1,8(1)}$  où l'hydrogène ne remplit le site 4f

( $1/3 \ 2/3 \approx 0,4365$ ) qu'à 90 %. Notre étude révèle aussi qu'une telle distribution statistique est présente dans  $\text{CeNiSnH}_{1,0(1)}$  : l'hydrogène pourrait être distribué entre les deux sites tétraédriques  $[\text{Ce}_3\text{Ni}]$  disponibles dans cette structure.



Les paramètres hyperfins déduits de cette étude sont résumés au tableau III-10. Le déplacement chimique IS augmente selon la séquence  $\text{CeNiSn} \rightarrow \text{CeNiSnH}_{1,0(1)} \rightarrow \text{CeNiSnH}_{1,8(1)}$ , ce qui traduit un accroissement de la densité d'électrons  $s$  autour de Sn. L'éclatement quadrupolaire QS évolue de la même manière car le nombre d'atomes H voisins croît aussi.

Une étude similaire réalisée à 293 K sur  $\text{LaNiSn}$ ,  $\text{LaNiSnH}_{2,0}$  et  $\text{Ce}(\text{Ni}_{0,82}\text{Cu}_{0,18})\text{SnH}_{1,7(1)}$  (tableau III-10) montre que  $\text{LaNiSn}$  présente un doublet symétrique comme  $\text{CeNiSn}$  tandis que les deux hydrures présentent un doublet non-symétrique.

Composé	T(K)	IS (mm.s <sup>-1</sup> )	QS (mm.s <sup>-1</sup> )	$\Gamma_1$ (mm.s <sup>-1</sup> )	$\Gamma_2$ (mm.s <sup>-1</sup> )
CeNiSn	293	1,900(7)	0,484(7)	1,024(9)	
	4,2	1,925(4)	0,541(4)	1,230(5)	
CeNiSnH <sub>1,0(1)</sub>	293	1,917(6)	0,968(6)	1,073(8)	1,125(9)
	40,5	2,000(5)	1,003(5)	1,201(7)	1,249(7)
	10	1,998(5)	1,009(5)	1,190(7)	1,250(7)
	4,2	2,006(7)	1,005(7)	1,324(9)	1,394(9)
CeNiSnH <sub>1,8(1)</sub>	293	1,983(4)	1,464(4)	1,081(7)	1,086(7)
	41	2,047(3)	1,487(3)	1,116(6)	1,201(6)
	10	2,046(2)	1,494(2)	1,129(4)	1,209(4)
LaNiSn	293	1,888(7)	0,449(7)	0,987(8)	
	4,2	1,940(6)	0,474(6)	1,216(7)	
LaNiSnH <sub>2,0(1)</sub>	293	1,999(4)	1,410(4)	1,067(7)	1,091(7)
	4,2	2,070(4)	1,436(4)	1,153(6)	1,249(6)
Ce(Ni <sub>0.82</sub> Cu <sub>0.18</sub> )SnH <sub>1.7(1)</sub>	293	1,972(4)	1,404(4)	1,142(7)	1,171(8)
	10	2,041(6)	1,430(6)	1,23(2)	1,31(2)

Tableau III-10 Résultats de l'exploitation des spectres Mössbauer <sup>119</sup>Sn des différents stannures dérivant de CeNiSn et de leurs hydrures. IS est le déplacement chimique, QS l'éclatement quadrupolaire et  $\Gamma_i$  les largeurs à mi-hauteur.

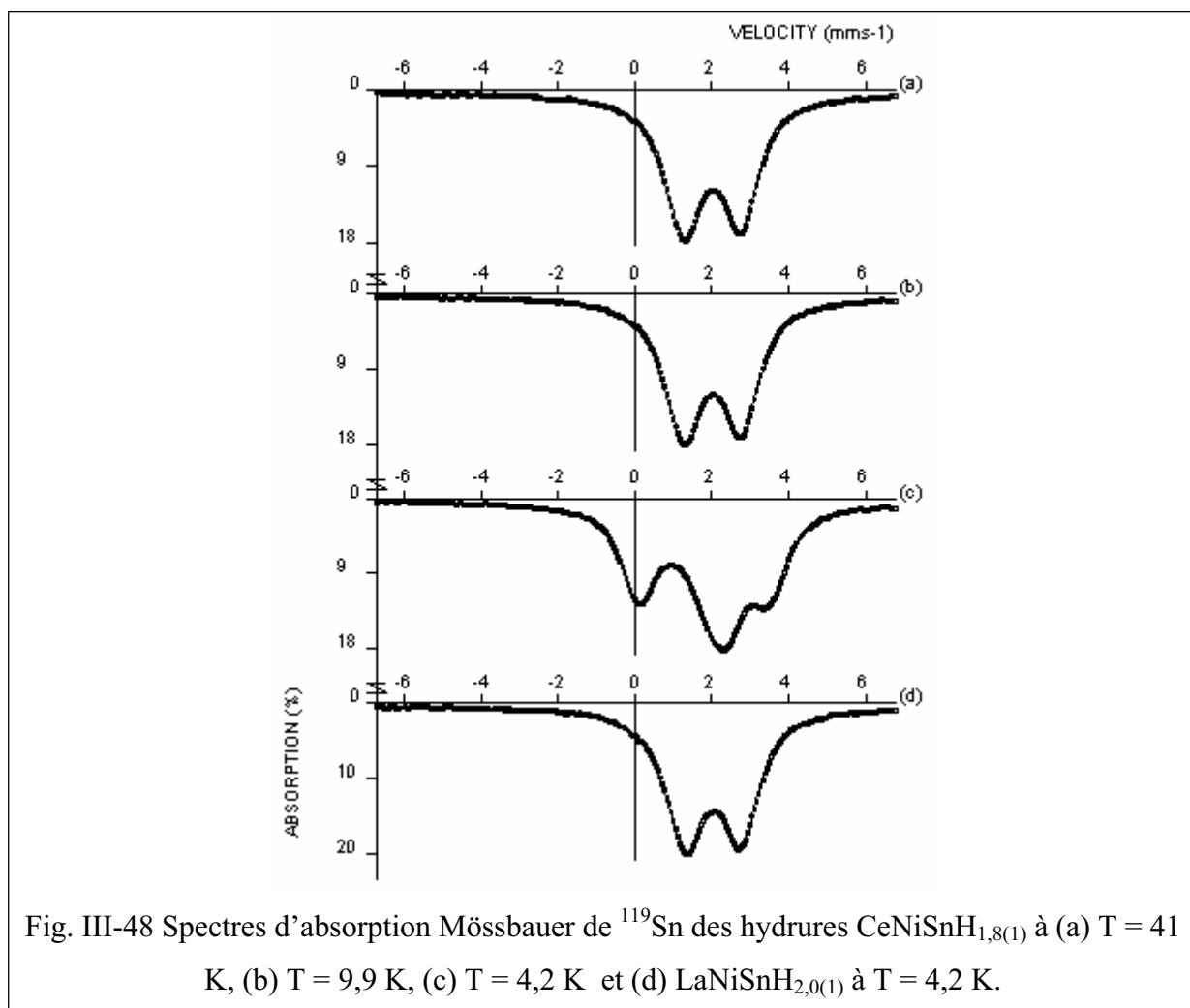
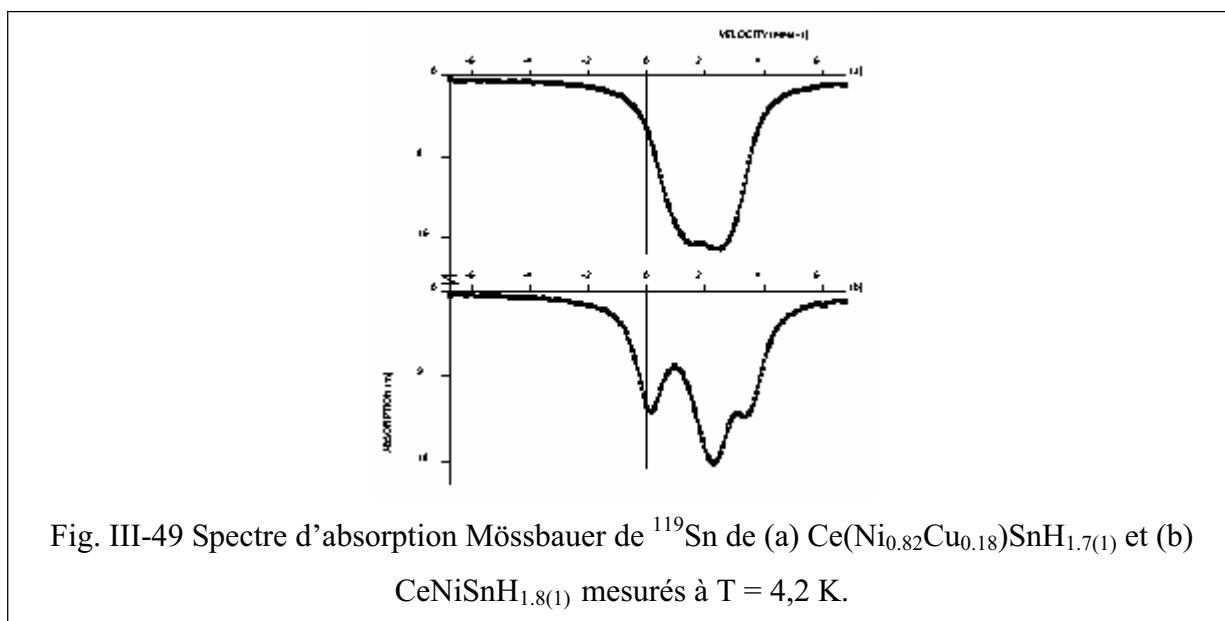


Fig. III-48 Spectres d'absorption Mössbauer de <sup>119</sup>Sn des hydrures CeNiSnH<sub>1,8(1)</sub> à (a) T = 41 K, (b) T = 9,9 K, (c) T = 4,2 K et (d) LaNiSnH<sub>2,0(1)</sub> à T = 4,2 K.

La comparaison à 4,2 K des spectres relatifs à  $\text{LaNiSnH}_{2,0}$  et  $\text{CeNiSnH}_{1,8(1)}$  (fig. III-48) montre clairement la présence d'un champ magnétique hyperfin transféré  $B_{\text{hf}}$  pour l'hydrure à base de cérium. Ce phénomène a pour origine l'arrangement ferromagnétique du cérium autour de l'étain. A 4,2 K,  $B_{\text{hf}} = 2,5(2)$  T pour  $\text{CeNiSnH}_{1,8(1)}$ .

L'autre hydrure ferromagnétique,  $\text{Ce}(\text{Ni}_{0,82}\text{Cu}_{0,18})\text{SnH}_{1,7(1)}$ , ne montre à 4,2 K qu'un élargissement de son spectre (Fig. III-49). Dans ce cas,  $B_{\text{hf}}$  prend une valeur plus faible de 1,5(2) T car sa température de Curie est plus faible ( $T_C = 4,6(2)$  K) et très proche de celle de l'expérience.

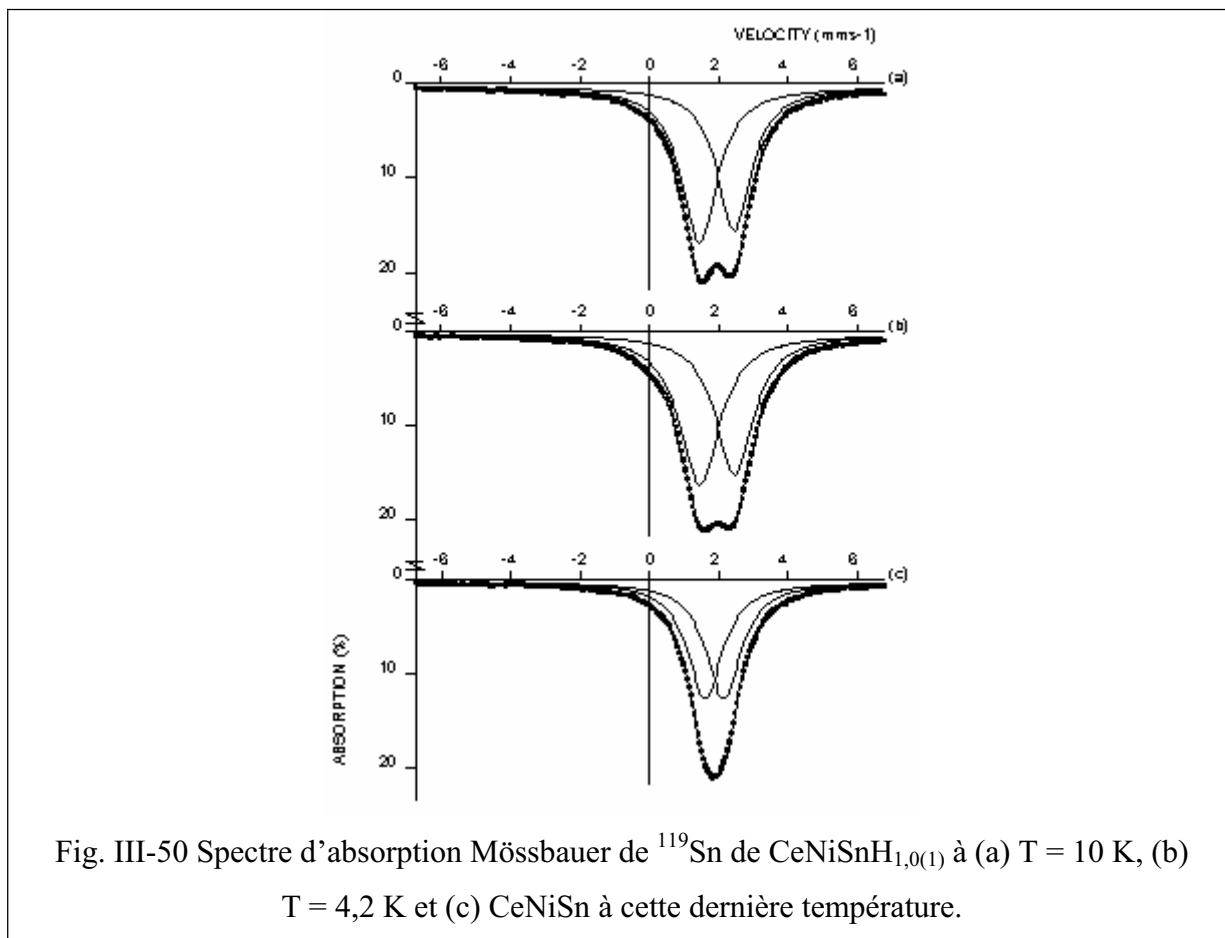


Enfin, la figure III-50 présente les spectres relatifs à l'hydrure  $\text{CeNiSnH}_{1,0(1)}$  enregistrés au-dessus et en dessous de sa température de Néel. A titre de comparaison, le spectre de  $\text{CeNiSn}$  à 4,2 K est aussi donné.

A 4,2 K, la largeur à mi-hauteur  $\Gamma_i$  du doublet asymétrique est fortement augmentée. La largeur moyenne du doublet de l'hydrure croît de 11,4 %, montrant ainsi que dans ce composé antiferromagnétique, l'étain voit un champ magnétique transféré. Ce résultat s'explique en considérant la structure magnétique du deutérure équivalent  $\text{CeNiSnD}$ , récemment déterminée par Yartys et al. [199].

Dans cette structure, les moments magnétiques du cérium forment des plans ferromagnétiques qui sont empilés antiferromagnétiquement dans la direction [010] selon la séquence + - + -. Dans ce modèle, les six moments magnétiques du cérium constituent autour

de l'étain un arrangement antiferromagnétique mais comme toutes les distances  $d_{\text{Sn-Ce}}$  sont différentes (tableau III.9), il en résulte un champ magnétique transféré au site Sn. Cette observation rend compte de l'élargissement à 4,2 K du spectre de l'hydrure  $\text{CeNiSnH}_{1,0(1)}$ .



Cette étude par spectroscopie Mössbauer a permis de détecter une distribution statistique de l'hydrogène dans les deux hydrures  $\text{CeNiSnH}_{1,0(1)}$  et  $\text{CeNiSnH}_{1,8(1)}$ , mais aussi une réduction de la liaison chimique entre Sn et ses voisins : le caractère s de l'étain est de plus en plus marqué lorsque la concentration en hydrogène augmente puisque le déplacement chimique augmente.



## III-D Augmentation de la valence du cérium par hydruration : cas de CeNiSi

### III-D-1 Structure de l'hydrure CeNiSiH<sub>y</sub>.

Selon Klepp et al. [165] et Lee et al [138], le siliciure ternaire CeNiSi cristallise dans une structure quadratique de type LaPtSi. L'analyse de notre échantillon par diffraction des rayons X sur poudre, présentée à la figure III-51, confirme ce résultat. L'affinement des paramètres de maille conduit à  $a = 4,070(2)$  Å et  $c = 14,030(5)$  Å en accord avec ceux publiés précédemment ( $a = 4,067(1)$  Å et  $c = 14,029(1)$  Å [138]).

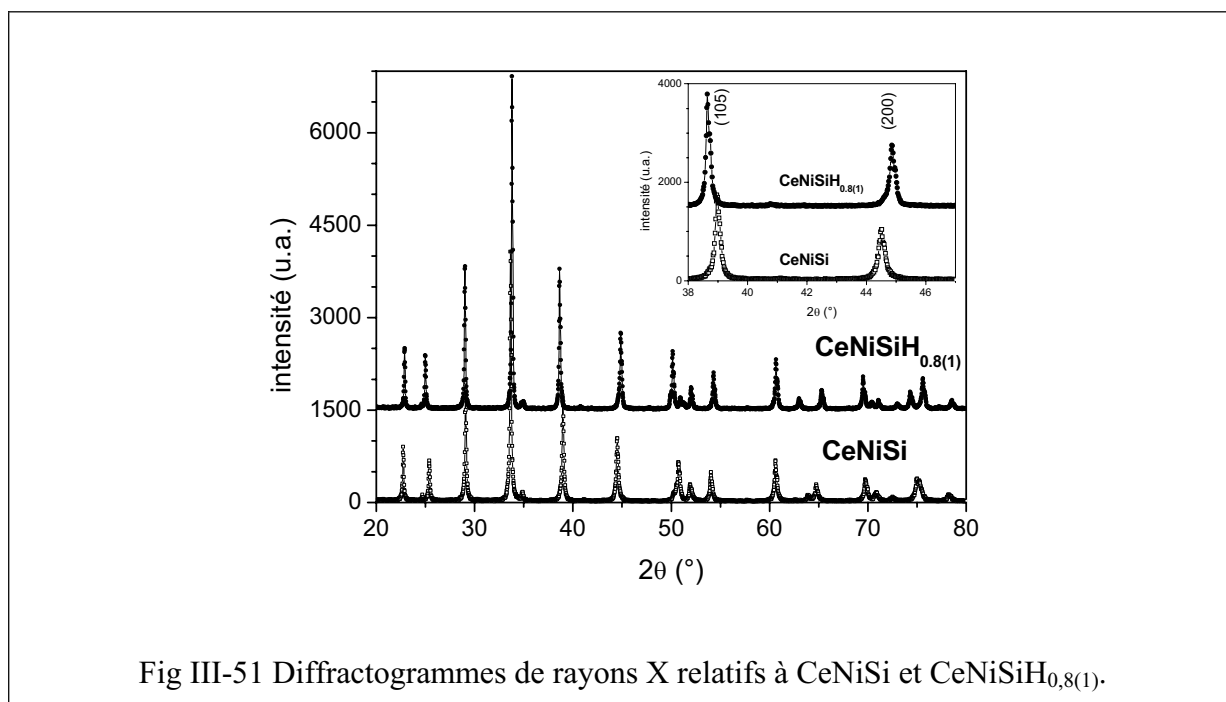


Fig III-51 Diffractogrammes de rayons X relatifs à CeNiSi et CeNiSiH<sub>0,8(1)</sub>.

L'hydrure CeNiSiH<sub>0,8(1)</sub> conserve la même structure quadratique de type LaPtSi que le composé initial, mais une variation anisotrope des paramètres de maille est observée :  $a = 4,040(1)$  Å et  $c = 14,253(4)$  Å (l'insert de la figure III-51 met en évidence une augmentation de l'angle de diffraction  $2\theta$  pour les réflexions de Bragg relatives aux plans qui dépendent du paramètre  $a$  (e.g. (200)) et une diminution de cet angle pour celles qui dépendent principalement du paramètre  $c$  (e.g. (105)). Cette variation des paramètres n'entraîne pas d'augmentation significative du volume molaire ( $V_m(\text{CeNiSi}) = 58,10(8)$  Å<sup>3</sup> et  $V_m(\text{CeNiSiH}_{0,8(1)}) = 58,16(5)$  Å<sup>3</sup>, soit  $\Delta V_m/V_m = +0,1\%$ ).

Ces observations sont inhabituelles car :

- l'hydruration des autres composés CeNiX (X = Al, Ga, In, Ge, Sn) entraîne une forte augmentation du volume molaire (au minimum + 2,6 % lors de la formation de CeNiSnH<sub>1,0(1)</sub>) ;
- l'insertion d'hydrogène dans les tétraèdres [Ce<sub>3</sub>Ni] du siliciure CeNiSi devrait se traduire par une augmentation du paramètre a (une augmentation de la hauteur du prisme trigonal [Ce<sub>6</sub>] est généralement observée lors de l'hydruration) et une diminution du paramètre c (les distances Ce-Ce situées dans le plan de base de ce prisme [Ce<sub>6</sub>] diminuent), c'est-à-dire l'inverse de ce qui est observé ici.

Cette dernière remarque suggère que l'hydrogène s'insère dans un autre site que le tétraèdre [Ce<sub>3</sub>Ni] dans CeNiSi.

Des expériences de diffraction neutronique ont donc été réalisées à température ambiante sur un échantillon deutéré afin de déterminer sa structure cristalline.

Il faut noter que lors de la deutération, la stœchiométrie en deutérium, déterminée par méthode gravimétrique, est légèrement plus grande que pour l'hydrure : CeNiSiD<sub>1,2(1)</sub>. Cette différence de composition chimique peut s'expliquer soit par une température de deutération plus élevée que celle de l'hydruration (523 K contre 373 K) soit par un temps d'exposition au gaz plus long (48 h contre quelques dizaines de minutes). Cette remarque est importante pour la justification ultérieure des résultats déduits de notre étude par diffraction neutronique.

Le diffractogramme relatif à CeNiSi (fig. III-52(a)) s'affine relativement bien en considérant la structure quadratique de type LaPtSi avec tous les atomes localisés en site 4a (00z) (tableau III-11).

		CeNiSi	CeNiSiD <sub>1,2(1)</sub>
Groupe d'espace		I4 <sub>1</sub> md (n° 109)	
Paramètres de maille		a = 4.0709(1) Å c = 14.0158(3) Å	a = 4.0411(1) Å c = 14.2353(2) Å
Positions atomiques (taux d'occupation si différent de 1)	Ce	0 0 0.000	0 0 0.000
	Ni	0 0 0.5862(3)	0 0 0.5821(6)
	Si	0 0 0.4178(4)	0 0 0.4171(4)
	D1 (8b)		0 0.0790(8) 0.8343(6) (0.48(1))
	D2 (4a)		0 0 0.1663(7) (0.27(1))
Facteurs d'agitation thermique	Ce	0.68(3) Å <sup>2</sup>	0.79(5) Å <sup>2</sup>
	Ni	0.85(2) Å <sup>2</sup>	B11 = 0.028(2) B12 = 0 B22 = 0.009(2) B13 = 0 B33 = 0.0005(4) B23 = 0
	Si	0.63(4) Å <sup>2</sup>	0.65(6) Å <sup>2</sup>
	D1		1.33(7) Å <sup>2</sup>
	D2		1.33(7) Å <sup>2</sup>
Nombre de réflexions observées		129	125
Nombre de paramètres affinés		13	31
Facteurs de confiance conventionnels.	R <sub>p</sub>	0.101	0.109
	R <sub>wp</sub>	0.100	0.108
	R <sub>e</sub>	0.0561	0.0498
	χ <sup>2</sup>	3.45	5.28
	R <sub>Bragg</sub>	0.0363	0.0409
	R <sub>f</sub>	0.0246	0.0305

Tableau III-11 Résultats de l'affinement de type Rietveld sur les diffractogrammes de neutrons de CeNiSi et CeNiSiD<sub>1,2(1)</sub>.

La localisation des atomes de deutérium dans CeNiSiD<sub>1,2(1)</sub> a été effectuée simultanément par les méthodes de Fourier différence et de recuit simulé disponibles avec le programme Fullprof [216]. Ces deux méthodes indiquent que le site occupé par le deutérium (D1, site 4a) n'est plus un tétraèdre [Ce<sub>3</sub>Ni] mais une bipyramide à base triangulaire [Ce<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>]. L'affinement du diffractogramme de CeNiSiD<sub>1,2(1)</sub> (fig. III-52(b)), basé sur cette hypothèse structurale, converge mais des différences d'intensité restent inexplicées.

Du fait de la multiplicité de ce site 4a, l'occupation totale du centre des bipyramides [Ce<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>] ne peut pas à elle seule expliquer la stœchiométrie en deutérium déterminée

expérimentalement. Après un examen de la structure de type LaPtSi, un site supplémentaire pour l'insertion des atomes de deutérium, le centre des bipyramides  $[\text{Ce}_3\text{Si}_2]$  a été supposé. Une nette amélioration de l'affinement accompagne la prise en compte de cet atome D2. Comme dans la structure de  $\text{CeNiInD}_{0,48}$  (hexagonale de type ZrNiAl), Yartys et al. [168] ont rapporté un léger déplacement des atomes de deutérium par rapport au centre des bipyramides  $[\text{Ce}_3\text{Ni}_2]$ , l'atome D1 a été autorisé à se déplacer du site 4a (0 0 z) vers un site 8b (0 y z). Ce déplacement ( $y = 0,0790(8)$ ) est du même ordre de grandeur que celui rapporté par Yartys et al.. Ainsi, les atomes D1 sont situés dans un tétraèdre  $[\text{Ce}_3\text{Ni}]$  mais très proches de la base triangulaire  $[\text{Ce}_3]$ . Evidemment, d'un point de vue des distances interatomiques, seule la moitié des positions équivalentes de ce site 8b peut être remplie (tableau III-12).

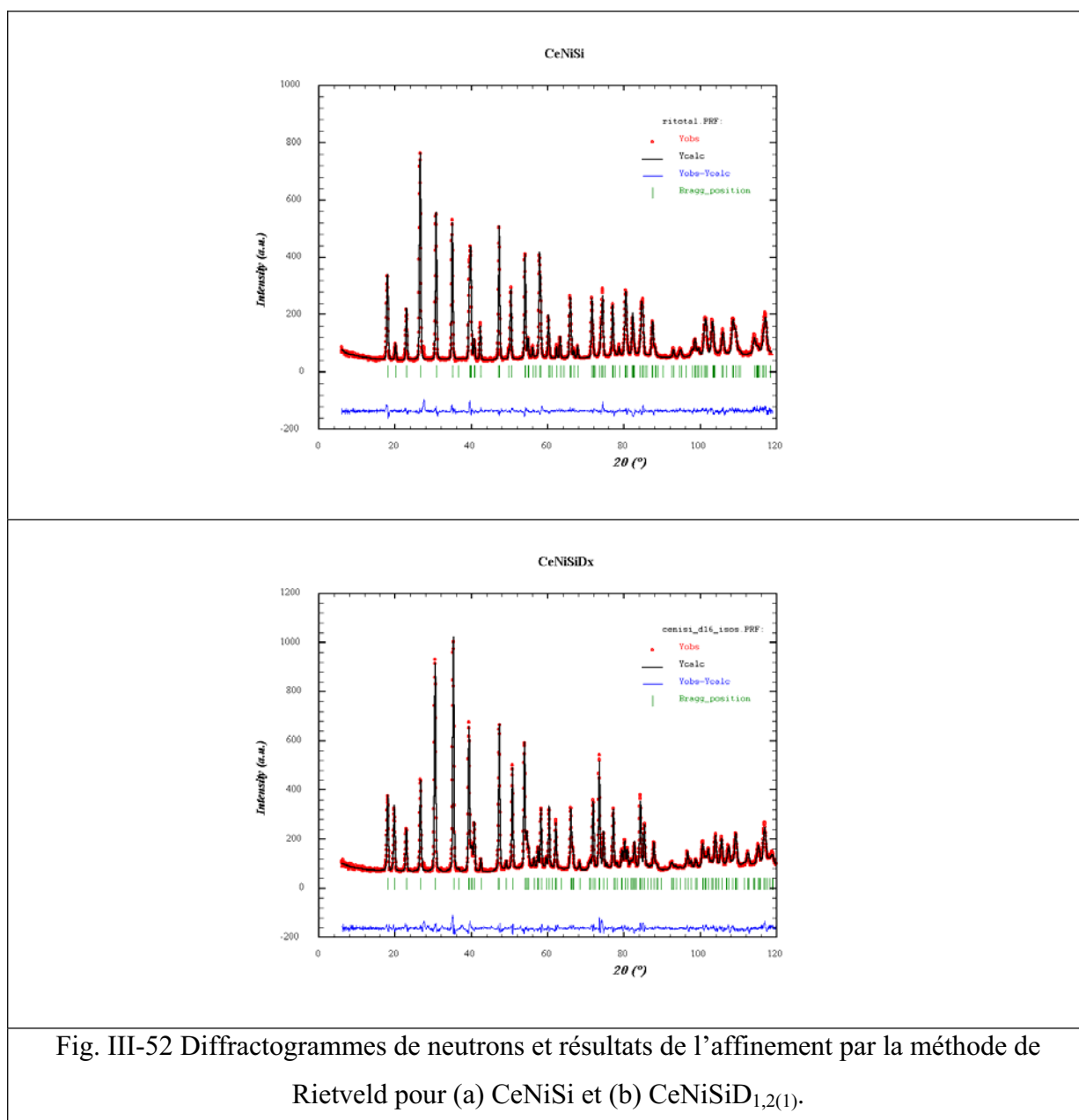


Fig. III-52 Diffractogrammes de neutrons et résultats de l'affinement par la méthode de Rietveld pour (a)  $\text{CeNiSi}$  et (b)  $\text{CeNiSiD}_{1,2(1)}$ .

D1	0 0.0790 0.8343	1/2 0.4210 0.3343	0.9210 ½ 0.0843	0.5790 0 0.5843
	0 0.9210 0.8343	1/2 0.5790 0.3343	0.0790 ½ 0.0843	0.4210 0 0.5843

Tableau III-12 Liste des positions équivalentes du site 8b occupé par D1. Les deux positions d'une même colonne ne peuvent pas être occupées simultanément.

L'affinement final de la structure (tableau III-11) a été réalisé en considérant des paramètres d'agitation anisotrope pour l'atome de nickel. Le test d'Hamilton [217] (voir annexe 1) entre cette hypothèse et celle où tous les atomes possèdent un paramètre de déplacement isotrope valide l'amélioration de l'affinement.

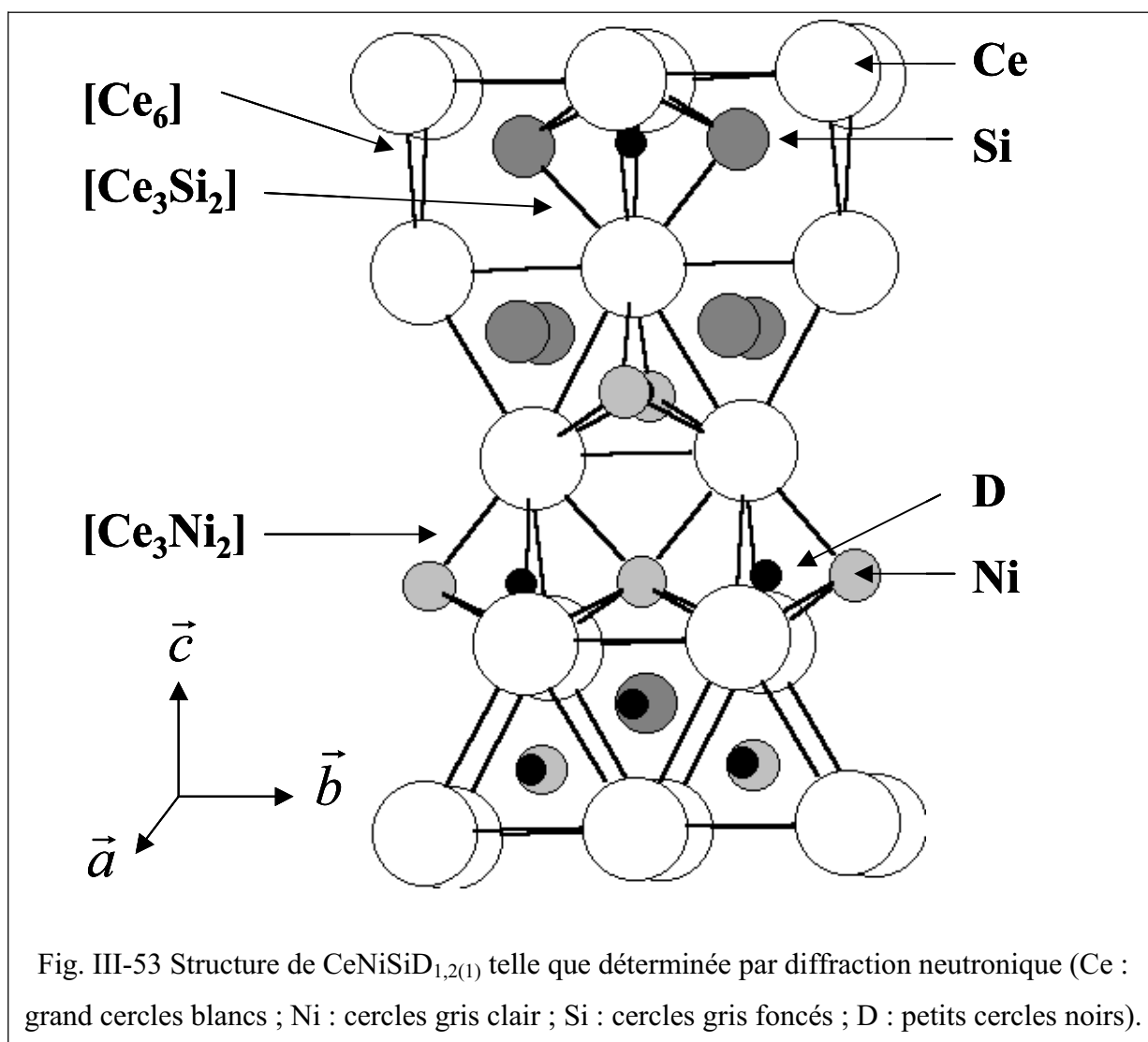


Fig. III-53 Structure de  $\text{CeNiSiD}_{1,2(1)}$  telle que déterminée par diffraction neutronique (Ce : grand cercles blancs ; Ni : cercles gris clair ; Si : cercles gris foncés ; D : petits cercles noirs).

La structure de  $\text{CeNiSiD}_{1,2(1)}$  est dessinée à la figure III-53. Elle met en évidence les sites occupés par les atomes de deutérium tels que déterminés par diffraction neutronique.

En ce qui concerne les paramètres de maille, le paramètre  $a$  des échantillons CeNiSi et CeNiSiD<sub>1,2(1)</sub> utilisés pour la diffraction neutronique est semblable à celui des échantillons CeNiSi et CeNiSiH<sub>0,8(1)</sub> utilisés pour la diffraction des rayons X ; en revanche, le paramètre  $c$  est légèrement plus petit (- 0,1 %), tant sur l'hydrure que sur le composé non-hydruré. La différence de concentration en hydrogène ou deutérium ne semble pas influencer les paramètres de maille.

Les distances interatomiques entre les atomes de cérium et de deutérium (tableau III-13) correspondent bien à celles habituellement observées dans les hydrures à base de cérium ; par exemple  $d_{\text{Ce-H}} = 2,410 \text{ \AA}$  dans CeH<sub>2</sub> [99] ou  $d_{\text{Ce-D}} = 2,371(2) \text{ \AA}$  dans Ce<sub>3</sub>Ni<sub>3</sub>In<sub>3</sub>D<sub>4</sub> [168].

La localisation de D1 en site 8b engendre l'existence de deux distances Ni-D1. La plus petite ( $d_{\text{Ni-D}} = 1,70 \text{ \AA}$ ) est de l'ordre de grandeur de celles rapportées dans les hydrures d'intermétalliques ; par exemple,  $d_{\text{Ni-D}} = 1,622 \text{ \AA}$  dans TbNiSiD<sub>1,78</sub> [167],  $d_{\text{Ni-D}} = 1,694 \text{ \AA}$  dans CeNiInD<sub>0,48</sub> [168] et  $d_{\text{Ni-D}} = 1,619 \text{ \AA}$  dans LaNiSnD<sub>2</sub> [169]. Cette localisation de D1 explique l'agitation anisotrope du nickel qui tend à stabiliser la structure en diminuant légèrement la distance Ni-D1.

		CeNiSi	CeNiSiD <sub>1,2(1)</sub>
Interatomic distances (Å)	Ce-4Ce	4.05	4.04
	Ce-4Ce	4.07	4.09
	Ce-4Si	3.10	3.09
	Ce-2Si	3.11	3.12
	Ce-4Ni	3.12	3.09
	Ce-2Ni	3.07	3.13
	Ce-2D1		2.37
	Ce-1D1		2.38
	Ce-2D2		2.35
	Ce-1D2		2.37
	Si-2D2		2.02
	Ni-2D1		1.70 Å or 2.34

Tableau III-13 Distances interatomiques dans CeNiSi et CeNiSiD<sub>1,2(1)</sub> calculées d'après les résultats donnés au tableau III-11.

En considérant les taux d'occupation des sites de D1 (0,48(1)) et D2 (0,27(1)), nous concluons que les bipyramides [Ce<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>] sont presque totalement occupées tandis que les bipyramides [Ce<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>] le sont à moins d'un tiers. La concentration en deutérium déduite de ces taux d'occupation donne CeNiSiD<sub>1,23(3)</sub>, qui est en accord avec la valeur déduite de la synthèse de ce deutérure.

### III-D-2 Hydruration des siliciures isostructuraux $\text{LaNiSi}$ et $\text{NdNiSi}$

Les composés  $\text{RENiSi}$  ( $\text{RE} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}$ ) sont isostructuraux [218-220]. Nous nous sommes intéressés à savoir si ces siliciures ternaires peuvent former des hydrures et dans l'affirmative, à étudier l'évolution de leurs propriétés structurales en fonction de l'élément RE.

Les diffractogrammes présentés à la figure III-54 confirment le type structural adopté par ces composés (tableau III-14).

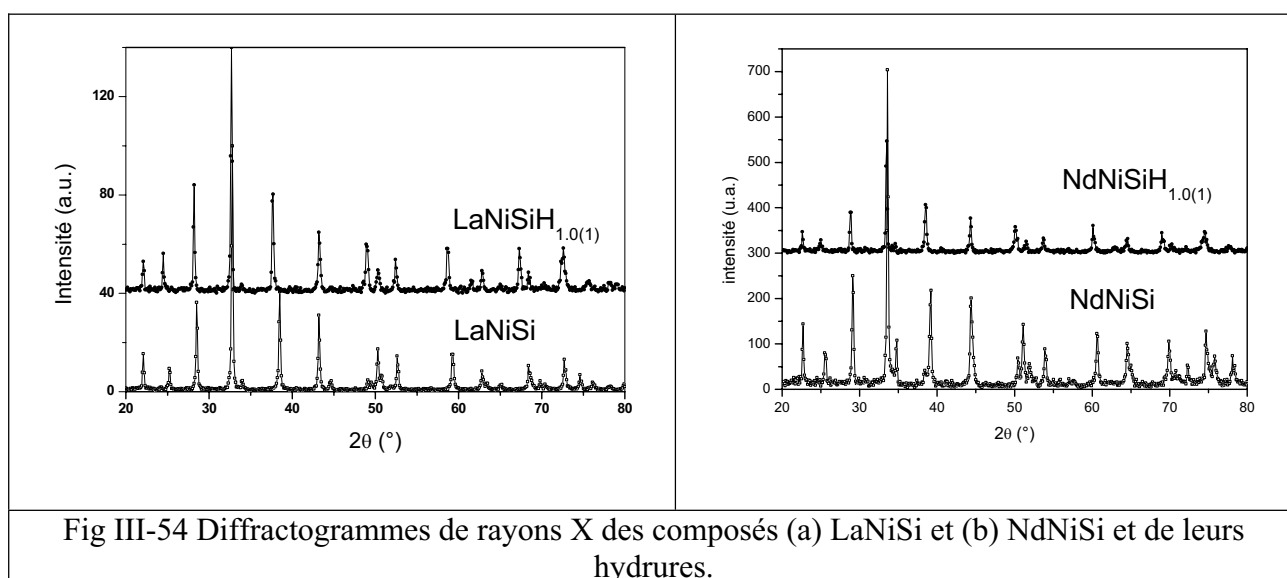


Fig III-54 Diffractogrammes de rayons X des composés (a)  $\text{LaNiSi}$  et (b)  $\text{NdNiSi}$  et de leurs hydrures.

Ces siliciures absorbent l'hydrogène dans des conditions de température et de pression ( $T = 393 \text{ K}$  et  $P(\text{H}_2) = 5 \text{ MPa}$ ) pour former les hydrures stables  $\text{LaNiSiH}_{1,0(1)}$  et  $\text{NdNiSiH}_{1,0(1)}$ . La diffraction des rayons X révèle que ces hydrures conservent la structure quadratique de type  $\text{LaPtSi}$ . Dans ces deux cas, le paramètre de maille  $a$  augmente très légèrement tandis que le paramètre  $c$  augmente fortement (+ 3,4 % pour le composé au lanthane et + 2,3 % pour le composé au néodyme) lors de l'hydruration. L'hydruration de ces deux siliciures ternaires à base de terres rares « normales » induit une augmentation significative du volume molaire (tableau III-14).

La figure III-55 résume la variation de volume molaire des siliciures  $\text{RENiSi}$  ( $\text{RE} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}$ ) et de leurs hydrures en fonction du rayon de l'ion trivalent de la terre rare  $\text{RE}^{3+}$ .

Composé	Paramètres de maille			$\Delta V_m/V_m$	Ref.	
	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$V_m$ (Å <sup>3</sup> )			
LaNiSi	4.181(1)	14.069(8)	61.48(7)	+ 3.7 %	218	
	4.176(1)	14.063(2)	61.31(4)		*	
LaNiSiH <sub>1.0(1)</sub>	4.182(1)	14.538(4)	63.56(5)		*	
CeNiSi	4.067(1)	14.029(1)	58.01(4)		+ 0.1%	138
	4.070(2)	14.030(5)	58.10(8)			*
CeNiSiH <sub>0.8(1)</sub>	4.040(1)	14.253(4)	58.16(5)			*
NdNiSi	4.078	13.878	57.70	+ 2.6%		219
	4.081(1)	13.922(4)	57.97(5)			*
NdNiSiH <sub>1.0(1)</sub>	4.087(2)	14.245(6)	59.49(9)			*

Tableau III-14 Paramètres de maille et volumes molaires des intermétalliques isostructuraux RENiSi (RE = La, Ce, Nd) et de leurs hydrures (\* ce travail).

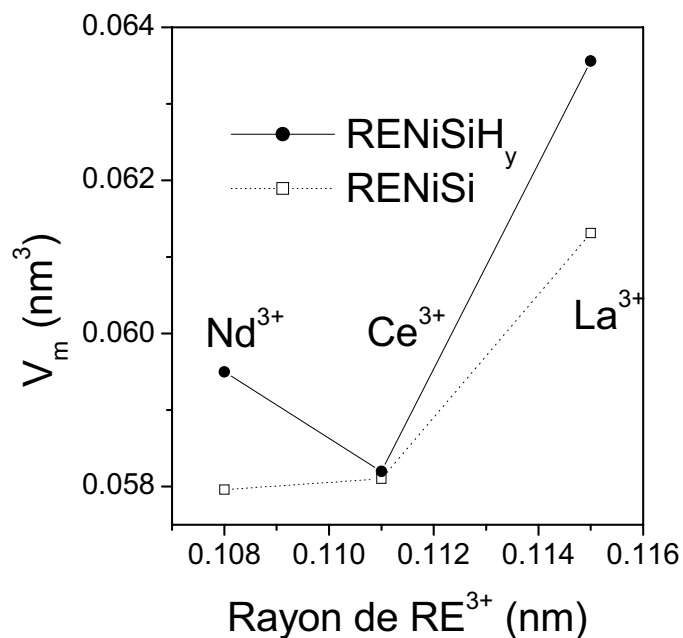


Fig. III-55 Evolution du volume molaire des siliciures LaNiSi, CeNiSi et NdNiSi et de leurs hydrures en fonction du rayon de l'ion trivalent RE<sup>3+</sup>.



Le comportement original du cérium apparaît nettement : (i) le volume molaire de CeNiSi est pratiquement égal à celui de NdNiSi ; ce résultat suggère un état de valence intermédiaire du cérium, comme cela a été mis en évidence par Lee et al. [138] grâce à des mesures de susceptibilité magnétique; (ii)  $V_m$  de CeNiSiH<sub>0,8(1)</sub> est plus petit que celui des deux autres hydrures à base de lanthane ou de néodyme. Cette anomalie pourrait correspondre à un caractère de valence intermédiaire plus marqué dans CeNiSiH<sub>0,8(1)</sub> que dans CeNiSi. Afin de vérifier cette hypothèse, les propriétés physiques de ce composé ont été étudiées.

### **III-D-3 Propriétés magnétiques de CeNiSi et CeNiSiH<sub>0,8(1)</sub>**

La dépendance thermique de la susceptibilité magnétique de CeNiSi et de son hydrure est présentée à la figure III-56.

La courbe  $\chi_m = f(T)$  relative à CeNiSi confirme les observations de Lee et al. [138] : un large maximum apparaît autour de  $T_{\max} \approx 280$  K et une augmentation brutale est visible en-dessous de 50 K. Le large maximum est caractéristique d'un comportement de valence intermédiaire du cérium. Selon le modèle proposé par Lawrence et al. [41],  $T_K$  est définie par  $T_K = C/2\chi_m(0)$  où  $C = 0,807$  uem.K.mol<sup>-1</sup> est la constante de Curie pour un ion Ce<sup>3+</sup> libre et  $\chi_m(0)$  est la susceptibilité magnétique extrapolée à  $T = 0$  K. Ce modèle prévoit que la courbe  $\chi_m = f(T)$  doit présenter un large maximum à  $T_{\max} = T_K/2$ .  $\chi_m(0)$  est obtenue en paramétrant  $\chi_m$  à basse température par l'équation  $\chi_m = \chi_m(0) + nC/T$  (fig. III-56) où  $n$  est la proportion de moments Ce<sup>3+</sup> stables. Pour CeNiSi les valeurs obtenues sont :  $n = 0,0037(5)$  Ce<sup>3+</sup>.mol<sup>-1</sup> (responsables de l'augmentation brutale de la susceptibilité à basse température) et  $\chi_m(0) = 9,4(1).10^{-4}$  uem.mol<sup>-1</sup>. La température de Kondo déduite est  $T_K = 430(10)$  K. Il faut noter que le maximum de  $\chi_m = f(T)$  n'est pas situé exactement à  $T_K/2 = 215(10)$  K, ce qui reste inexplicé à ce jour

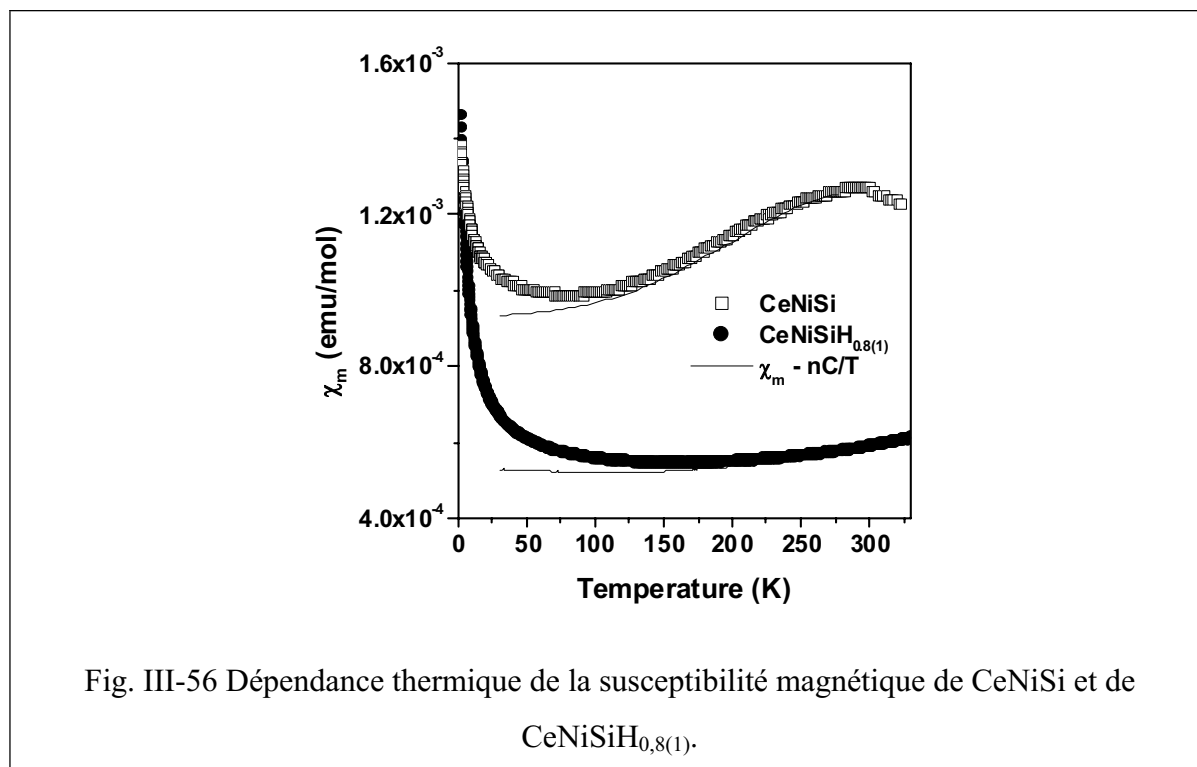


Fig. III-56 Dépendance thermique de la susceptibilité magnétique de CeNiSi et de CeNiSiH<sub>0,8(1)</sub>.

La courbe  $\chi_m = f(T)$  relative à CeNiSiH<sub>0,8(1)</sub> est inhabituelle car la susceptibilité magnétique de l'hydrure est plus faible que celle de l'intermétallique initial. Ceci signifie que l'hydruration induit une désaimantation du cérium, c'est-à-dire que la valence du cérium semble augmenter. Le paramétrage de la courbe (fig. III-56) avec le modèle précédent donne  $n = 0,0056(5) \text{ Ce}^{3+} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\chi_m(0) = 5,2(1) \cdot 10^{-4} \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $T_K = 775(10) \text{ K}$  ( $\gg 430(10) \text{ K}$  pour CeNiSi), en accord avec une augmentation de l'influence de l'effet Kondo dans cet hydrure.

Des mesures d'absorption X au seuil L<sub>III</sub> du cérium ont été effectuées sur CeNiSi et CeNiSiH<sub>0,8(1)</sub> afin de valider les hypothèses faites lors de l'étude des propriétés structurales et magnétiques de l'hydrure (fig. III-57).

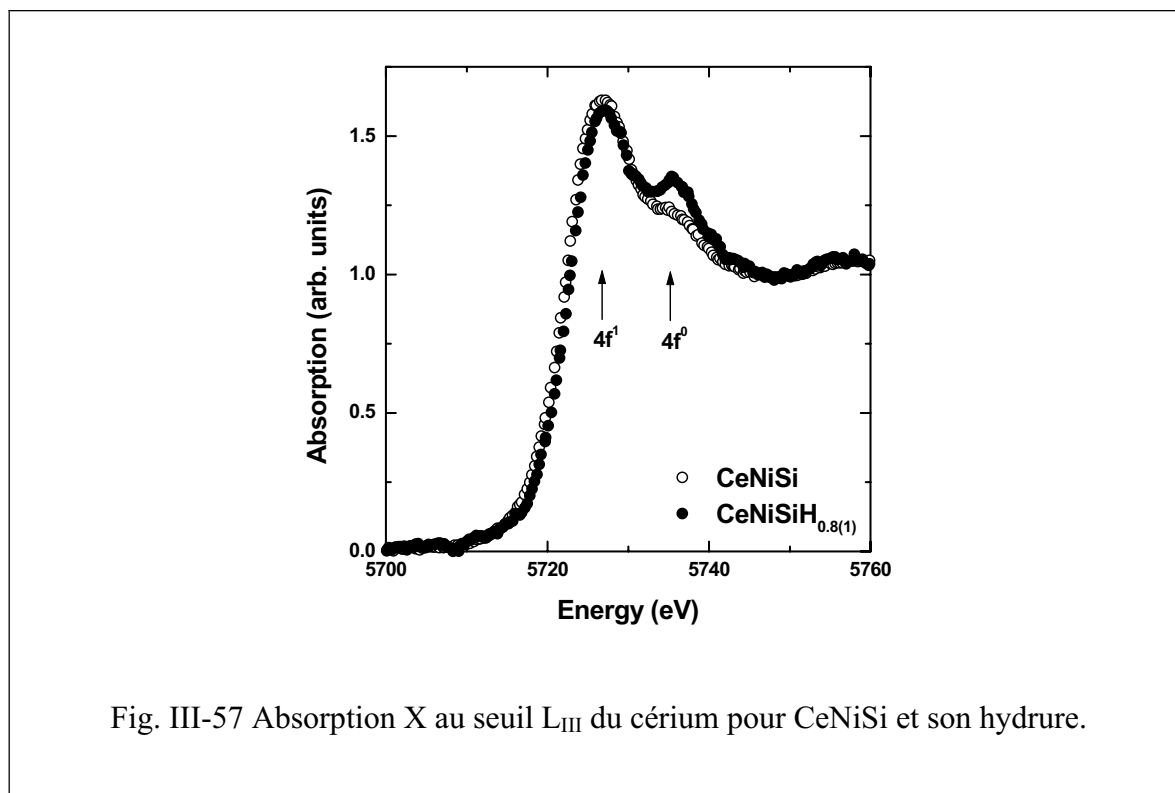


Fig. III-57 Absorption X au seuil  $L_{III}$  du cérium pour CeNiSi et son hydrure.

Les pics relatifs aux configurations  $4f^1$  (5727 eV) et  $4f^0$  (5735 eV) du cérium sont visibles pour les deux composés, confirmant l'existence d'un état de valence intermédiaire du cérium. La déconvolution des spectres [128, 178] permet de déterminer la valence du cérium :  $v = 3,13(1)$  pour CeNiSi et  $v = 3,21(1)$  pour CeNiSiH<sub>0,8(1)</sub>. Cette augmentation de valence après hydruration valide l'hypothèse que l'influence de l'effet Kondo est plus importante dans CeNiSiH<sub>0,8(1)</sub> que dans CeNiSi.

L'hypothèse émise lors de l'étude des propriétés structurales a donc bien été confirmée par les mesures magnétiques et d'absorption X : l'hydruration de CeNiSi entraîne une augmentation de l'effet Kondo dans ce composé. Ce phénomène est observé pour la première fois dans la famille CeNiX (X = Al, Ga, In, Si, Ge, Sn) et correspond à une occupation différente de site cristallographique par l'hydrogène. Ici, les atomes d'hydrogène sont situés à proximité de trois atomes de cérium et doivent donc être fortement hybridés avec ces derniers, entraînant l'augmentation de la valence du cérium. Ce résultat peut être comparé à celui obtenu par Chevalier et al. [221] lors de l'hydruration de CeCoGe où les atomes H s'insèrent dans des sites pseudo-tétraédriques [Ce<sub>4</sub>] et entraînent aussi une démagnétisation du germaniure ternaire. Quand les atomes d'hydrogène sont fortement hybridés avec ceux du cérium, l'effet chimique semble prévaloir sur l'effet de « pression négative ».

Des calculs de structure de bande devront être réalisés sur  $\text{CeNiSiH}_{0,8(1)}$  pour confirmer cette hypothèse.

### III-E Conclusion

L'étude des propriétés structurales de hydrures  $\text{CeNiXH}_y$  ( $X = \text{Al, Ga, In, Si, Ge, Sn}$ ) a révélé (tableau III-X) que :

- $\text{CeNiSiH}_{0,8(1)}$  et  $\text{CeNiInH}_{1,55(10)}$  adoptent le même type structural que l'intermétallique initial. Mais l'insertion d'hydrogène induit dans ces deux cas une dilatation anisotrope de la maille cristalline puisque le paramètre  $a$  diminue tandis que le paramètre  $c$  augmente.
- Une transition structurale du type hexagonal  $\text{ZrNiAl}$  ou orthorhombique  $\text{TiNiSi}$  vers le type hexagonal  $\text{AlB}_2$  ou  $\text{ZrBeSi}$  est mis en évidence lors de la formation de  $\text{CeNiAlH}_{1,93(5)}$ ,  $\text{CeNiGaH}_{1,1(1)}$ ,  $\text{CeNiGeH}_{1,6(1)}$  et  $\text{CeNiSnH}_{1,8(1)}$ . Il est à noter que de nombreux hydrures ou deutérures comme  $\text{CeIrAlH}_2$  [117],  $\text{CeAuAlH}_{1,4}$  [120],  $\text{CeIrGaH}_{1,7}$  [222] ou  $\text{LaNiSnD}_2$  [169] adoptent la même structure hexagonale où l'atome d'hydrogène ou de deutérium occupe le tétraèdre  $[\text{RE}_3\text{T}]$  de la structure de type  $\text{ZrBeSi}$ .
- Finalement, le volume molaire augmente après hydruration, bien que très faiblement dans le cas de  $\text{CeNiSi}$  (+ 0,1 %). Par exemple, cette augmentation est respectivement égale à + 12 %, + 16-20 % et + 24 % lors de l'insertion d'hydrogène dans  $\text{CeNiGe}$ ,  $\text{CeNiGa}$  et  $\text{CeNiAl}$ .

Composé	Structure-type	Paramètres de maille			$V_m (10^{-3} \text{nm}^3)$	$\Delta V_m / V_m$
		a (nm)	b (nm)	c (nm)		
$\text{CeNiAl}$	hexa $\text{ZrNiAl}$	0.6976		0.4021	56.5	+23,9 %
$\text{CeNiAlH}_{1,93(5)}$	hexa $\text{AlB}_2$	0.427		0.443	70.0	
$\text{CeNiGa}$ (LTF)	hexa $\text{ZrNiAl}$	0.69421	0.45308	0.39762	55.3	+ 19,3 %
$\text{CeNiGa}$ (HTF)	ortho $\text{TiNiSi}$	0.74477		0.67923	57.3	+ 15,6 %
$\text{CeNiGaH}_{1,1(1)}$	hexa $\text{AlB}_2$	0.4239		0.4258	66.3	
$\text{CeNiIn}$	hexa $\text{ZrNiAl}$	0.7522		0.3974	64.9	+ 9,7 %
$\text{CeNiInH}_{1,55(10)}$	hexa $\text{ZrNiAl}$	0.7308		0.4630	71.4	
$\text{CeNiSi}$	quadra $\text{LaPtSi}$	0.4067		1.4029	58.0	+ 0,1 %
$\text{CeNiSiH}_{1,0(1)}$	quadra $\text{LaPtSi}$	0.4038		1.4242	58.1	
$\text{CeNiGe}$	ortho $\text{TiNiSi}$	0.7242	0.4308	0.7241	56.5	+ 11,6 %
$\text{CeNiGeH}_{1,6(1)}$	hexa $\text{ZrBeSi}$	0.4190		0.8293	63.0	
$\text{CeNiSn}$	ortho $\text{TiNiSi}$	0.7544	0.4603	0.7614	66.1	+ 2,6 %
$\text{CeNiSnH}_{1,0(1)}$	ortho $\text{TiNiSi}$	0.7273	0.4411	0.8458	67.8	
$\text{CeNiSnH}_{1,8(1)}$	hexa $\text{ZrBeSi}$	0.4392		0.8543	71.4	

Tableau III-15 Récapitulatif des propriétés structurales de  $\text{CeNiX}$  ( $X = \text{Al, Ga, In, Si, Ge, Sn}$ ) et de leurs hydrures déterminées au cours de ce travail.

Il est intéressant de discuter l'évolution en fonction du rayon métallique de l'élément X des paramètres a et c des hydrures  $\text{CeNiXH}_y$  cristallisant dans le type structural  $\text{ZrBeSi}$  ou  $\text{AlB}_2$  (fig. III-58). Il est clair que le paramètre a augmente linéairement avec le rayon de X. En revanche, le paramètre c fait de même pour  $X = \text{Ge}, \text{Ga}, \text{Al}$  mais décroît pour  $X = \text{Sn}$ . Ces deux structures hexagonales sont décrites par l'empilement de plans atomiques perpendiculaires à l'axe  $\bar{c}$  suivant la séquence  $(\text{Ni},\text{X}) - \text{Ce} - (\text{Ni},\text{X}) - \text{Ce}$  (fig. III-1 et III-3). La présence du sous-réseau bidimensionnel  $(\text{Ni}-\text{X})$  perpendiculaire à l'axe  $\bar{c}$  explique l'augmentation du paramètre a avec le rayon de X. Par contre, la liaison Ce-Ni semble responsable de l'évolution du paramètre c. La distance interatomique Ce-Ni croît de 3,186 Å à 3,244 Å puis à 3,316 Å suivant la séquence  $\text{CeNiGeH}_{1,6(1)} \rightarrow \text{CeNiGaH}_{1,1(1)} \rightarrow \text{CeNiAlH}_{1,93(5)}$  puis prend une valeur identique de 3,315 Å dans  $\text{CeNiSnH}_{1,8(1)}$ . Ce comportement suggère que la liaison entre les états 4f(Ce) et 3d(Ni), qui joue un rôle primordial sur les propriétés physiques de ces intermétalliques, décroît de  $\text{CeNiGeH}_{1,6(1)}$  à  $\text{CeNiSnH}_{1,8(1)}$ .

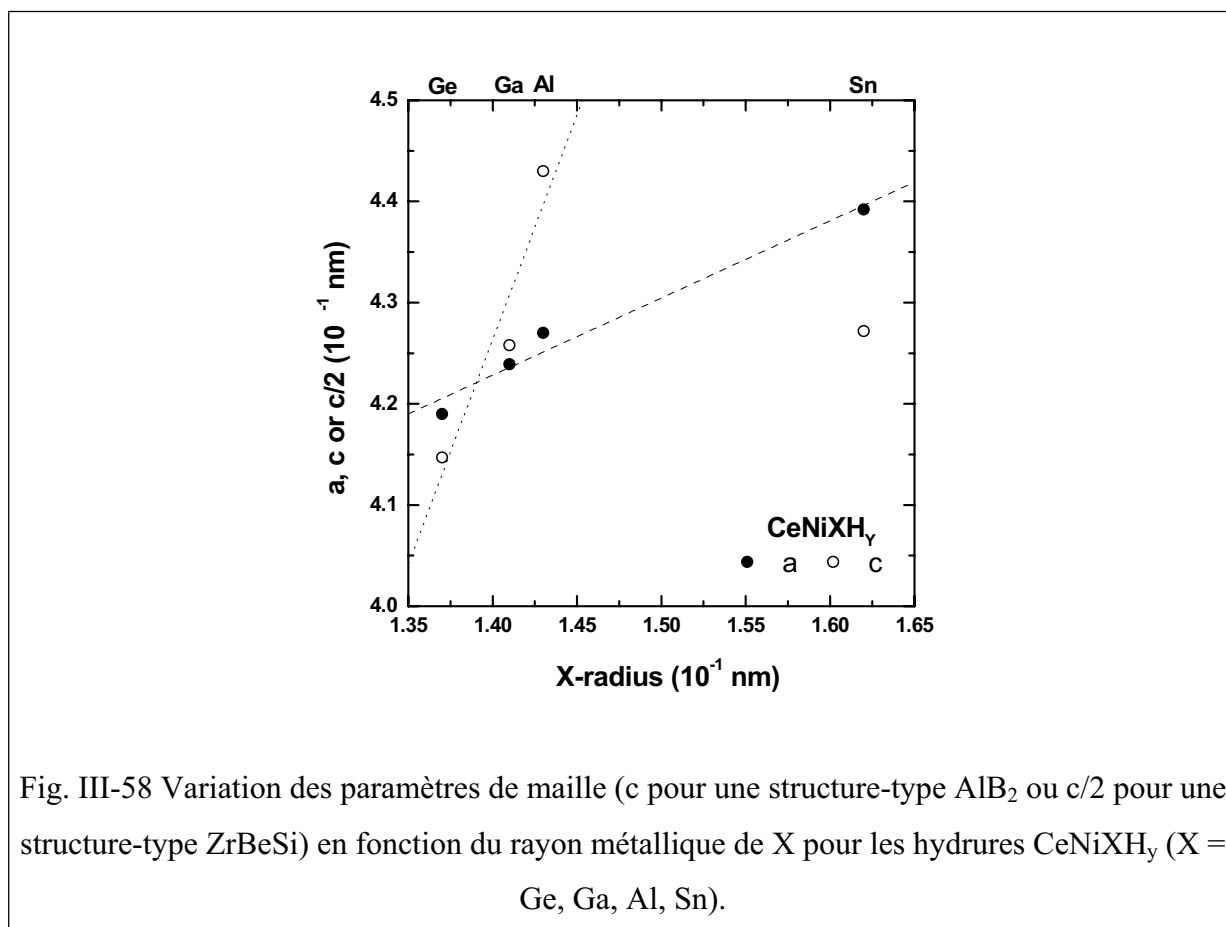


Fig. III-58 Variation des paramètres de maille (c pour une structure-type  $\text{AlB}_2$  ou  $c/2$  pour une structure-type  $\text{ZrBeSi}$ ) en fonction du rayon métallique de X pour les hydrures  $\text{CeNiXH}_y$  ( $X = \text{Ge}, \text{Ga}, \text{Al}, \text{Sn}$ ).

L'augmentation du volume molaire observée après l'hydruration de CeNiAl, CeNiGa, CeNiIn, CeNiGe et CeNiSn modifie fortement la compétition entre les interactions magnétiques (RKKY) et les interactions démagnétisantes (Kondo) qui gouvernent leurs propriétés physiques. Cette augmentation induit une décroissance de l'hybridation  $J_{cf}$  entre les électrons 4f(Ce) et ceux de la bande de conduction. En d'autres termes, l'hydruration de ces composés où l'hydrogène s'insère dans les tétraèdres  $[Ce_3Ni]$  joue le rôle de l'application d'une pression négative. Les propriétés de l'hydrure sont corrélées à celles de l'intermétallique de départ (fig. III-59) :

- si l'hybridation  $J_{cf}$  est forte, comme dans les composés dont le caractère de valence intermédiaire du cérium est très marqué et ayant donc une température de Kondo élevée ( $T_K > 600$  K pour CeNiAl, CeNiGa(LTF) et CeNiGe), l'hydrure correspondant montre une température de Kondo plus faible ( $T_K = 220(10)$  K pour CeNiGeH<sub>1,6(1)</sub>) ou un état trivalent pour le cérium (CeNiGaH<sub>1,1(1)</sub> et CeNiAlH<sub>1,93(5)</sub>). Pour ces deux derniers hydrures, des corrélations magnétiques ont été mises en évidence à basses températures.
- si l'hybridation  $J_{cf}$  est plus faible comme pour CeNiIn ( $T_K = 94$  K) et CeNiSn ( $T_K = 10$  K), l'hydrure correspondant présente un ordre magnétique à longue distance (CeNiInH<sub>1,55(10)</sub>, CeNiSnH<sub>1,0(1)</sub>, CeNiSnH<sub>1,8(1)</sub>).

L'ensemble de ces résultats montre que l'hydruration des composés ternaires à base de cérium est une voie intéressante pour obtenir de nouveaux systèmes de type Kondo.

Enfin, l'hydruration du siliciure ternaire CeNiSi a conduit à des comportements bien différents (fig. III-59). En effet, dans ce cas, l'insertion d'hydrogène n'entraîne pas un accroissement significatif du volume molaire mais en revanche une augmentation de la valence du cérium est observée. Ces résultats semblent liés à la localisation de l'hydrogène dans la bipyramide  $[Ce_3Ni_2]$ . Cette occupation donne naissance à des liaisons chimiques Ce-H qui modifient fortement l'état électronique du cérium.

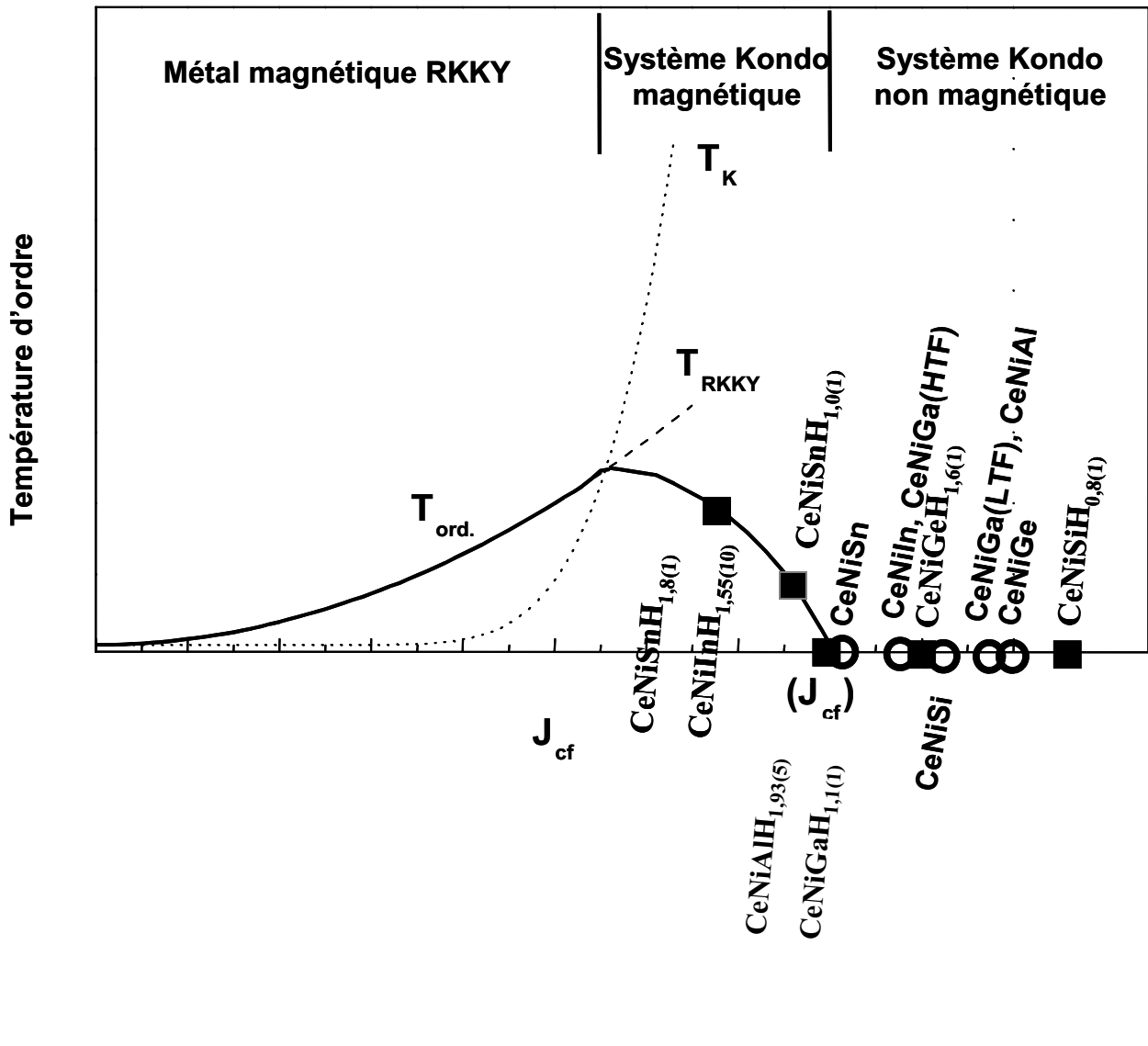


Fig. III-59 Position dans le diagramme de Doniach des composés  $CeNiX$  (●) en fonction de la nature de X (X = Al, Ga, In, Si, Ge, Sn) et évolution de ces positions parès hydruration (■). L'effet de pression négative de l'hydruration est mis en évidence pour X = Al, Ga, In, Ge, Sn ainsi que l'augmentation de l'effet Kondo pour X = Si.





## *Chapitre IV*

*Hydruration des composés présentant un caractère trivalent du cérium CeCuX (X = Ga, Si, Ge, Sn).*

Les intermétalliques à base de cuivre CeCuX (X = Ga, Si, Ge, Sn) cristallisent, comme les composés CeNiX étudiés précédemment, dans des structures qui dérivent de la structure AlB<sub>2</sub>. En effet :

- CeCuGa adopte la structure orthorhombique de type CeCu<sub>2</sub> (distribution statistique de atomes de cuivre et de gallium) [148] ;
- CeCuSi [150, 151, 153] et CeCuGe [153] présentent une structure hexagonale de type ZrBeSi ;
- enfin, les propriétés structurales de CeCuSn font l'objet de controverses : certains travaux signalent une structure hexagonale de type CaIn<sub>2</sub> (désordre Cu/Sn) [154, 155] et d'autres de type LiGaGe (ordre Cu/Sn) [153, 156].

Mais contrairement aux composés CeNiX, ces intermétalliques à base de cuivre présentent presque tous un ordre magnétique à basse température :

- un comportement de type fermion lourd a été signalé pour CeCuGa [148, 223, 224] ;
- CeCuSi et CeCuGe s'ordonnent ferromagnétiquement en dessous de T<sub>c</sub> = 15,5 K [151] et 10,2 K [153] respectivement ;
- CeCuSn montre un diagramme de phase magnétique plus complexe avec deux transitions à 8,6 K et 7,4 K [151].

Ces propriétés magnétiques résultent d'un état trivalent du cérium dans ces intermétalliques. L'interaction J<sub>cf</sub> entre les électrons 4f(Ce) et ceux de la bande de conduction est donc moins forte lorsque le cuivre se substitue au nickel. Le rayon métallique du cuivre (r<sub>Cu</sub> = 1,278 Å [158]) plus grand que celui du nickel (r<sub>Ni</sub> = 1,246 Å [158]) et l'apport d'un électron d supplémentaire dans la bande de conduction peuvent être à l'origine de la diminution de J<sub>cf</sub>.

Dans ce chapitre, l'influence de l'hydruration sur des composés qui présentent un état trivalent du cérium est étudiée. L'apparition d'ordre magnétique à longue distance étant tributaire de l'environnement des atomes de cérium, un intérêt particulier sera porté à l'influence de l'insertion d'hydrogène sur cet ordre magnétique.

Notre première intention était d'étudier tous les composés CeCuX avec X = Al, Ga, In, Si, Ge, Sn comme pour ceux à base de nickel. Mais les difficultés rencontrées lors de la synthèse de CeCuAl [147] et CeCuIn n'ont pas permis de déterminer leurs propriétés d'hydruration.

Après avoir décrit les propriétés d'absorption de l'hydrogène par les intermétalliques CeCuX (X = Ga, Si, Ge, Sn), nous discuterons dans ce chapitre les propriétés structurales, électriques et magnétiques des hydrures correspondants.

## IV-A Absorption d'hydrogène par les intermétalliques CeCuX (X = Ga, Si, Ge, Sn).

Les cinétiques d'absorption de CeCuSi, CeCuGe et CeCuSn sont présentées à la figure IV-1. Ces trois composés s'hydrurent très rapidement. En particulier, à 393 K et sous une pression d'hydrogène de 2 MPa, les hydrures CeCuSiH<sub>1,35(10)</sub> et CeCuGeH<sub>1,0(1)</sub> sont obtenus après 30 et 2 minutes respectivement. De telles cinétiques suggèrent que l'insertion d'hydrogène dans ces deux derniers composés n'engendre pas de modification structurale importante.

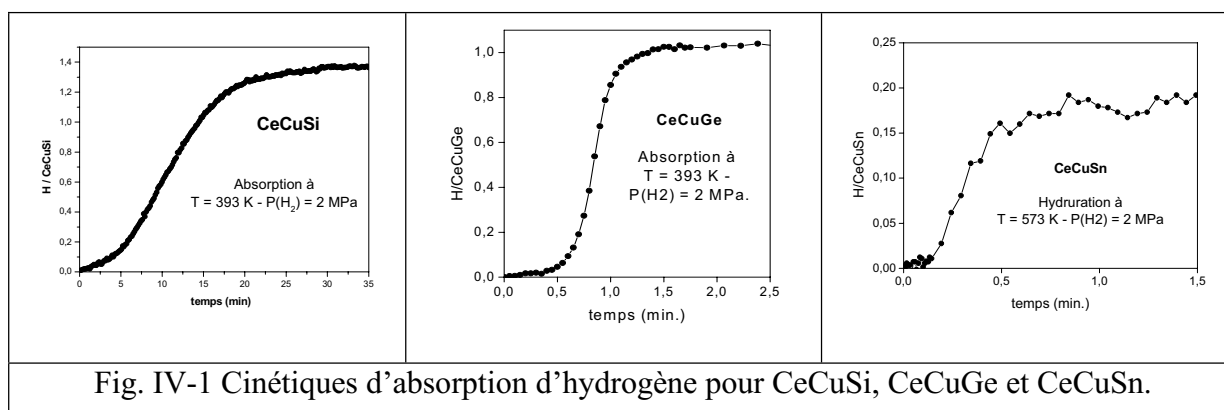


Fig. IV-1 Cinétiques d'absorption d'hydrogène pour CeCuSi, CeCuGe et CeCuSn.

Le comportement de CeCuSn vis-à-vis de l'hydrogène est différent de celui de CeCuSi et CeCuGe. En effet il est nécessaire d'une part de chauffer à 573 K pour provoquer son hydruration et d'autre part, la quantité d'hydrogène absorbée (0,2(1) H par unité formulaire) est relativement faible.

Enfin, le gallure ternaire CeCuGa a été hydruré à T = 473 K et P(H<sub>2</sub>) = 5 MPa à l'aide de l'appareillage standard décrit au chapitre II. La quantité d'hydrogène absorbée, déterminée par méthode volumétrique et gravimétrique, est de 0,8(1) H/CeCuGa.

De manière générale, les intermétalliques CeCuX à base de cuivre absorbent moins d'hydrogène que leurs homologues CeNiX à base de nickel. Cette observation est en accord

avec celle faite sur le système  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Cu}_x$  où la solubilité de l'hydrogène décroît lorsque la concentration en cuivre augmente [198].

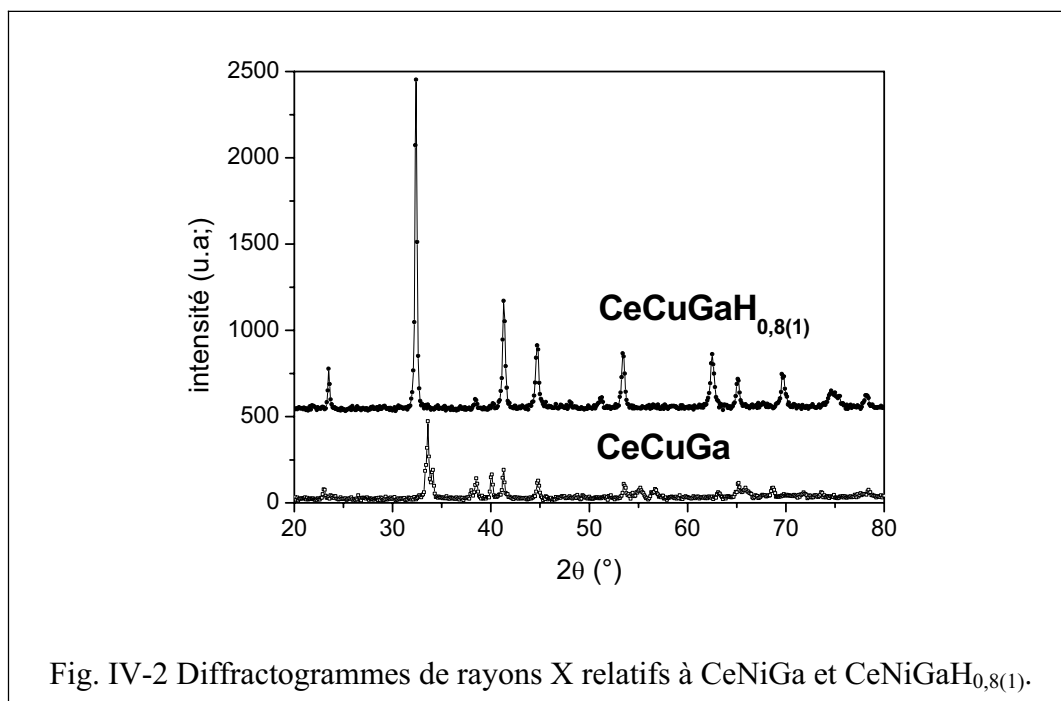
Tous ces hydrures sont stables à l'air et à la température ambiante. Leurs propriétés structurales et physiques vont donc être discutées.

## IV-B Propriétés structurales, électriques et magnétiques des hydrures $\text{CeCuXH}_y$ ( $X = \text{Ga}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ).

### IV-B-1 L'hydrure $\text{CeCuGaH}_{0,8(1)}$ .

L'analyse par diffraction des rayons X sur poudre de  $\text{CeCuGa}$  et de son hydrure (fig. IV-2) :

- confirme que  $\text{CeCuGa}$  cristallise dans la structure orthorhombique de type  $\text{CeCu}_2$  [148] avec les paramètres de maille suivants :  $a = 4,518(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 7,409(2) \text{ \AA}$  et  $c = 7,530(2) \text{ \AA}$  ;
- montre que l'hydrure  $\text{CeCuGaH}_{0,8(1)}$  adopte la structure hexagonale de type  $\text{AlB}_2$  (groupe d'espace  $P6/mmm$ ) où le cérium occupe le site 1a (0 0 0) et le cuivre et le gallium sont statistiquement distribués sur le site 2d ( $1/3 \ 2/3 \ 1/2$ ). Les paramètres de maille de cet hydrure sont  $a = 4,368(3) \text{ \AA}$  et  $c = 4,041(3) \text{ \AA}$ .



Cette transition structurale observée lors de l'hydruration de CeCuGa est comparable à celle décrite précédemment lors de l'insertion d'hydrogène dans la forme haute température de CeNiGa(HTF). Dans ce dernier cas, la transition observée est orthorhombique de type TiNiSi  $\rightarrow$  hexagonal de type AlB<sub>2</sub>. Rappelons que les deux types orthorhombiques TiNiSi et CeCu<sub>2</sub> se différencient par l'existence d'un ordre cristallographique dans le premier. Dans CeNiGa(HTF), Ni et Ga occupent chacun un site tandis que dans CeCuGa, Cu et Ga sont distribués sur le même site cristallographique. On comprend dans ces conditions que l'hydrure CeCuGaH<sub>0,8(1)</sub> adopte une structure où Cu et Ga sont aussi localisés sur le même site.

Afin d'obtenir des informations supplémentaires sur les propriétés structurales de l'hydrure CeCuGaH<sub>0,8(1)</sub>, une étude par microscopie électronique en transmission a été effectuée.

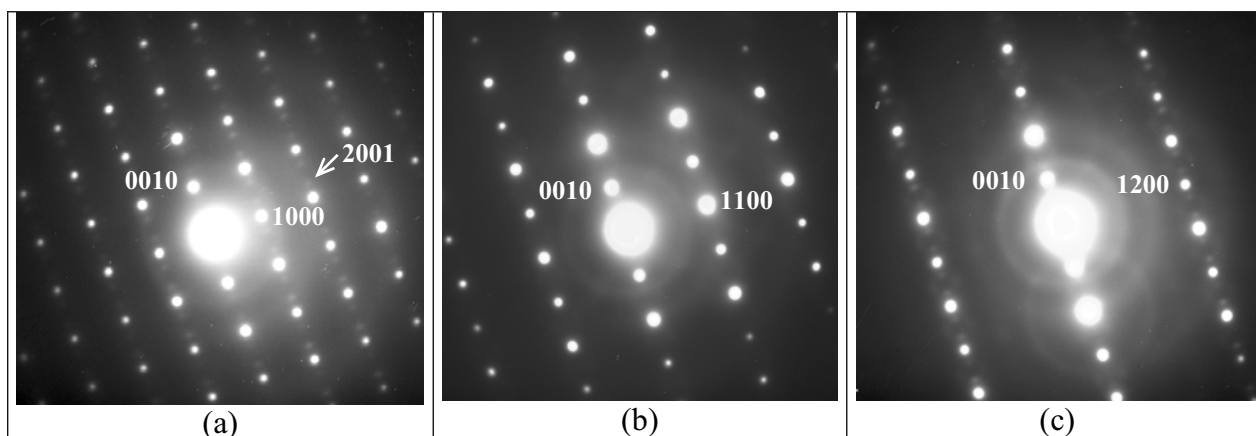


Fig. IV-3 Clichés de diffraction électronique relatifs à CeCuGaH<sub>0,8(1)</sub> selon les directions (a) [010] (b)  $[\bar{1}10]$  et (c)  $[\bar{2}10]$  de la maille moyenne P6/mmm. L'indexation hklm utilise le formalisme propre à la présence de modulation incommensurable.

Des clichés de diffraction de CeCuGaH<sub>0,8(1)</sub> sont présentés à la figure IV-3. Les tâches principales ne mettent pas d'extinction en évidence, en accord avec le groupe d'espace P6/mmm de la structure-type AlB<sub>2</sub> supposée par diffraction des rayons X.

Des tâches secondaires, de faible intensité, apparaissent sur les clichés de diffraction selon [010] et  $[\bar{2}10]$ . Elles sont alignées parallèlement à l'axe c\* et situées à égales distances de part et d'autre des spots principaux. Leur présence est le signe d'une modulation incommensurable caractérisée par le vecteur de modulation  $q^* = \gamma \cdot c^*$  avec  $\gamma = 0,29$ . Seuls les satellites d'ordre 1 ( $m = \pm 1$ ) sont visibles.

Aucune extinction de ces spots de modulation n'est visible pour les plans (holm) (fig. IV-3(a)) et hk $\ell$ m (fig. IV-3(c)). En revanche, dans les plans (hhl $\ell$ m), aucun satellite n'apparaît (fig. IV-3(b)). Cette observation conduit à penser qu'il existe, pour les plans (hhl $\ell$ m), une condition  $m = 2n$  de présence des satellites. Ces conditions de réflexion sont compatibles par exemple avec les groupes de super-espace  $P6/mmm(00\gamma)s00s$ ,  $P6mm(00\gamma)s0s$  et  $P\bar{6}2m(00\gamma)00s$ .

La diffraction des électrons met donc en évidence l'existence d'une structure incommensurable dérivant de celle de  $AlB_2$ . Un ordre cristallographique entre les atomes d'hydrogène pourrait être à l'origine de cette structure. Des mesures par diffraction neutronique sur un deutériure équivalent devront être menées afin de la déterminer.

La structure moyenne de type  $AlB_2$  de cet hydrure sera considérée pour la discussion dans la suite de ce paragraphe.

La formation de l'hydrure  $CeCuGaH_{0,8(1)}$  s'accompagne d'une augmentation du volume molaire  $\Delta V_m/V_m = + 6,0 \%$ . Ceci suggère que ses propriétés physiques sont différentes de celles de  $CeCuGa$ . La susceptibilité magnétique et la résistivité électrique de ce gallure et de son hydrure ont donc été mesurées.

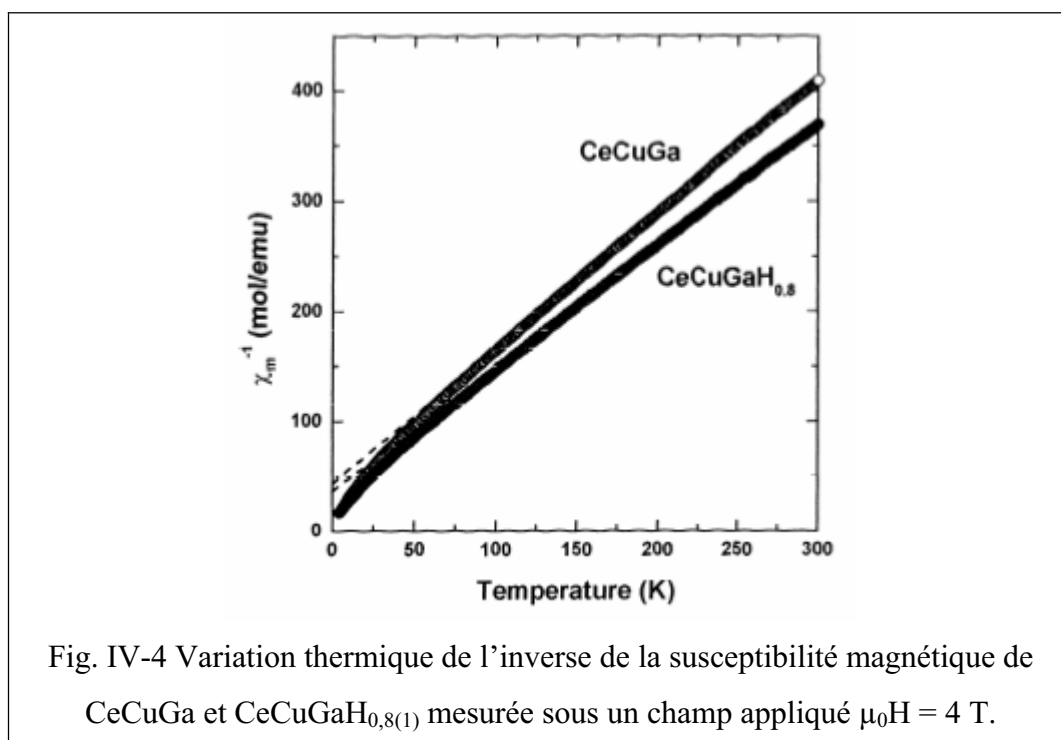


Fig. IV-4 Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique de  $CeCuGa$  et  $CeCuGaH_{0,8(1)}$  mesurée sous un champ appliqué  $\mu_0H = 4$  T.

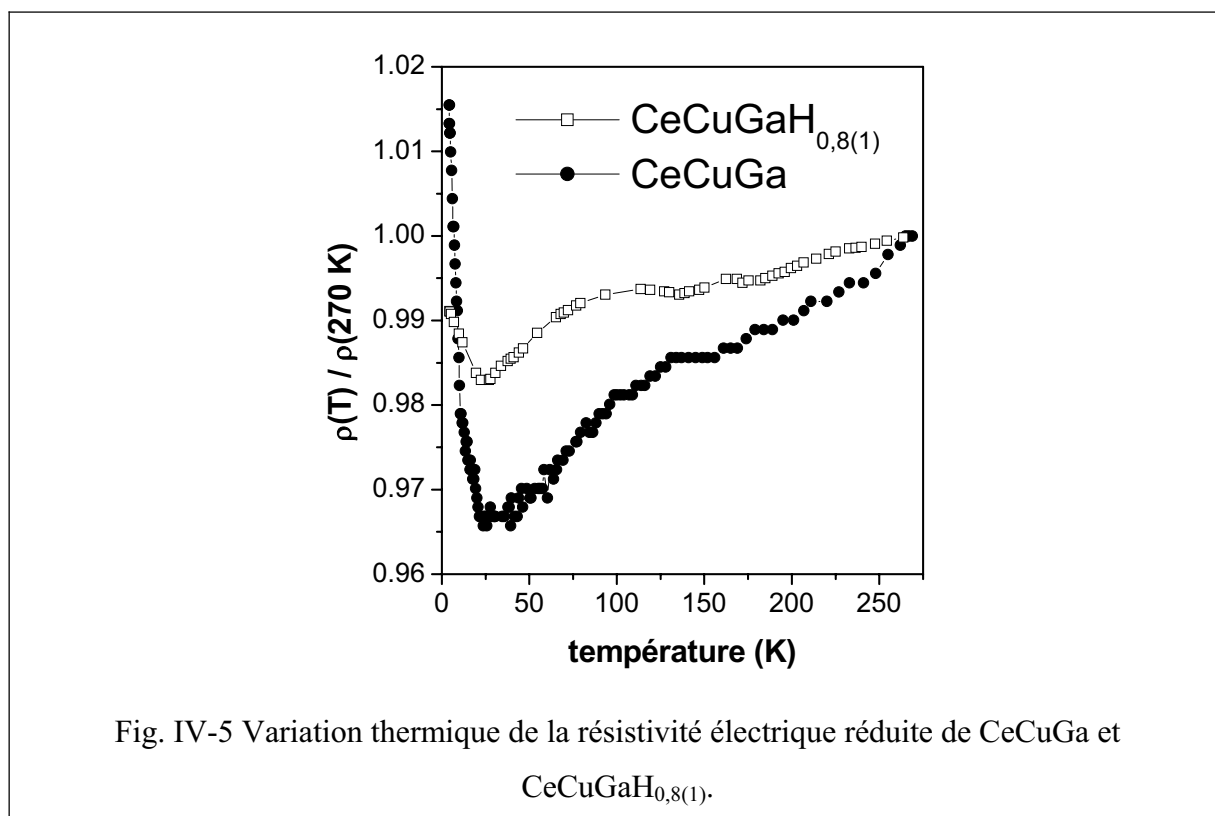
Les mesures de chaleur spécifiques de CeCuGa [148] montrent qu'il présente un ordre antiferromagnétique vers 1,8 K et possède un terme électronique  $\gamma$  relativement élevé ( $70 \text{ mJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-2}$ ).

La figure IV-4 permet de comparer la variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique de CeCuGa et de CeCuGaH<sub>0,8(1)</sub>. Au-dessus de 70 K, ces deux composés suivent une loi de Curie-Weiss  $1/\chi_m = (T-\theta_p)/C_m$  avec :

- $\theta_p = -35(2) \text{ K}$  et  $\mu_{\text{eff}} = (8C_m)^{1/2} = 2,55(5) \text{ K}$  pour CeCuGa.
- $\theta_p = -31(2) \text{ K}$  et  $\mu_{\text{eff}} = (8C_m)^{1/2} = 2,62(5) \text{ K}$  pour CeCuGaH<sub>0,8(1)</sub>.

Les valeurs du moment effectif  $\mu_{\text{eff}}$  de ces deux composés sont proches de celle attendue pour du cérium trivalent ( $\mu_{\text{eff}} = 2,54 \mu_B$ ).

En-dessous de 70 K, une déviation à la loi de Curie-Weiss est observée et peut être attribuée à l'effet du champ cristallin.



La figure IV-5 représente l'évolution de la résistivité réduite de ces deux composés en fonction de la température. Entre 270 K et 30 K, la résistivité de CeCuGa décroît très lentement. En-dessous de 30 K, une brusque remontée de cette dernière est observée, indiquant un comportement de type Kondo, en accord avec les travaux précédents [148].

La courbe relative à l'hydrure  $\text{CeCuGaH}_{0,8(1)}$  suit la même tendance mais la remontée de la résistivité en-dessous de 25 K est moins prononcée. Ceci met en évidence une diminution de l'effet Kondo après hydruration de CeCuGa.

#### IV-B-2 L'hydrure $\text{CeCuSiH}_{1,35(10)}$

Le diffractogramme de rayons X de l'échantillon CeCuSi, obtenu après un recuit d'un mois à 1023 K, s'indexe parfaitement en considérant la structure hexagonale de type ZrBeSi. Les paramètres de maille  $a = 4,238(1) \text{ \AA}$  et  $c = 8,035(3) \text{ \AA}$  sont comparables à ceux rapportés précédemment [150, 151, 153].

Le diffractogramme de rayons X relatif à l'hydrure  $\text{CeCuSiH}_{1,35(10)}$  (fig. IV-6) s'indexe avec la même structure-type hexagonale et des paramètres de maille  $a_{\text{RX}} = 4,194(1) \text{ \AA}$  et  $c_{\text{RX}} = 8,338(4) \text{ \AA}$ . L'hydruration engendre donc une dilatation anisotrope de la maille :  $a$  diminue ( $\Delta a/a = -1,0 \%$ ) tandis que  $c$  augmente fortement ( $\Delta c/c = +3,8 \%$ ). L'augmentation du volume molaire est de l'ordre de  $\Delta V_m/V_m = +1,6 \%$ .

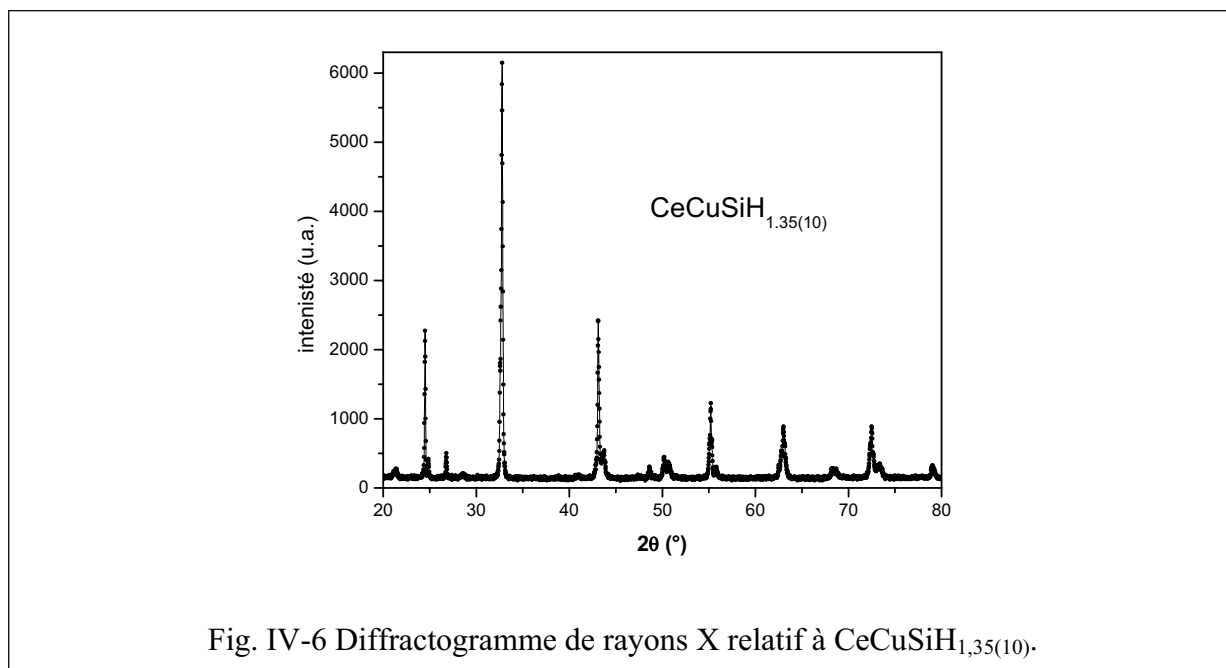
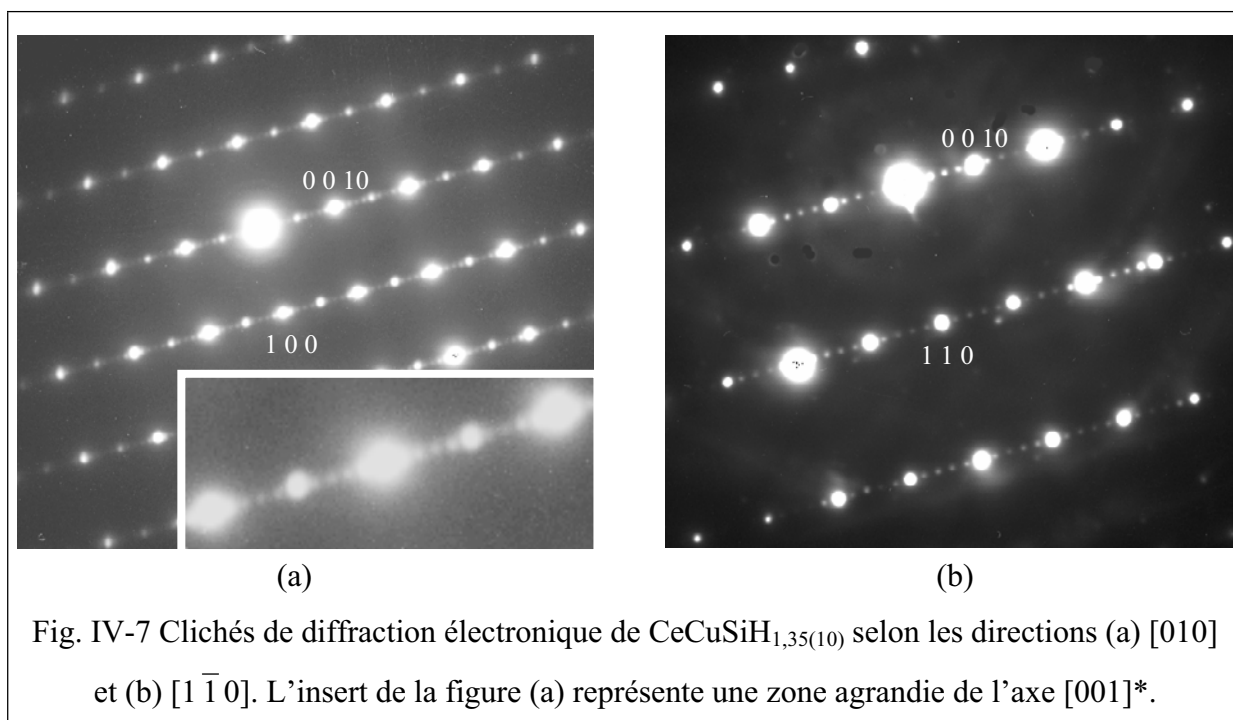


Fig. IV-6 Diffractogramme de rayons X relatif à  $\text{CeCuSiH}_{1,35(10)}$ .

Des mesures de diffraction électronique ont été réalisées sur l'hydrure  $\text{CeCuSiH}_{1,35(10)}$  et les clichés réalisés suivant les directions  $[010]$  et  $[1\bar{1}0]$  sont présentés à la figure IV-7. Les spots principaux des clichés de diffraction correspondent bien à ceux attendus pour le groupe d'espace  $P6_3/mmc$  avec des paramètres de maille conformes à ceux obtenus par diffraction



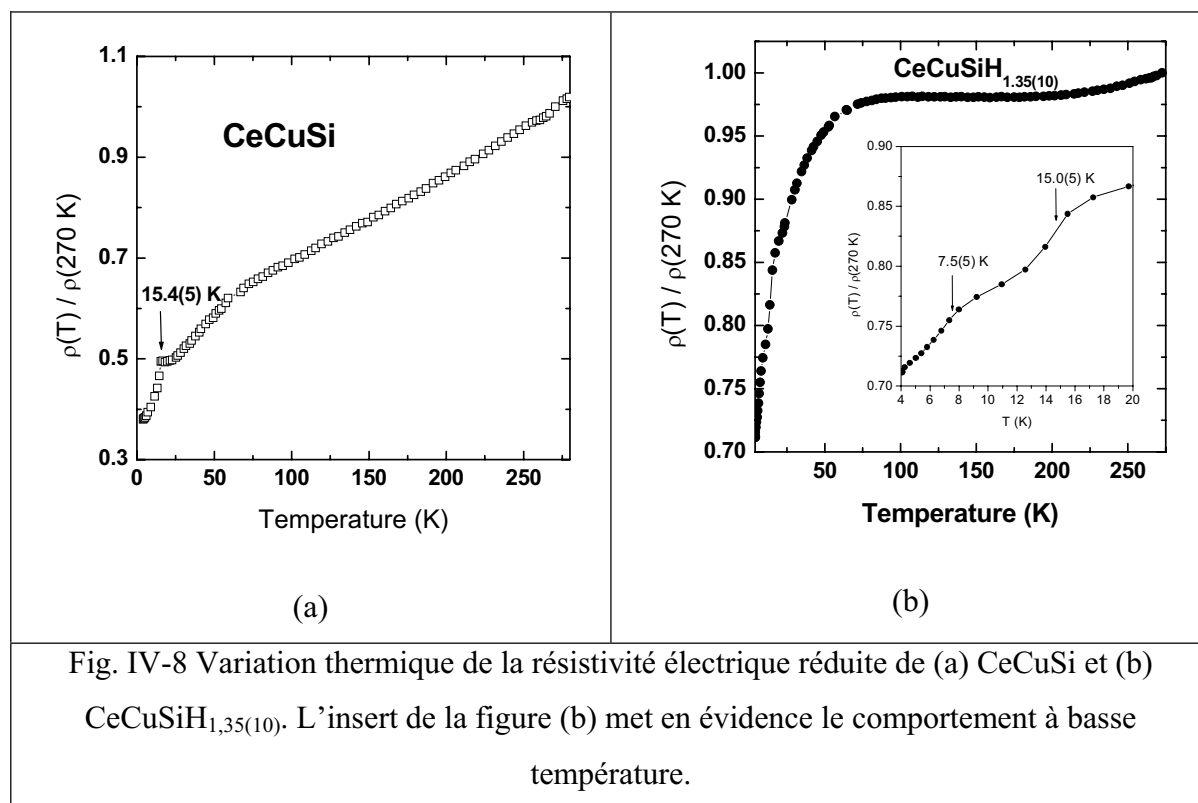
des rayons X. Mais de faibles spots de surstructure apparaissent entre ces spots principaux dans la direction  $[001]^*$  du réseau réciproque. Ces spots peuvent s'indexer en considérant une maille hexagonale mais avec des paramètres  $a = a_{RX} = 4,194(1) \text{ \AA}$  et  $c = 5c_{RX} = 41,69(2) \text{ \AA}$ . Une condition systématique de réflexion  $l = 2n$  est observée pour les plans  $(hhl)$  tandis qu'aucune condition n'est observée pour les plans  $\{h0l\}$ . Ces conditions sont compatibles avec le groupe d'espace initial  $P6_3/mmc$ . La grande valeur du paramètre  $c$  et les conditions de réflexion suggèrent que la structure de l'hydrure est obtenue en empilant cinq mailles de type  $ZrBeSi$  le long de l'axe  $c$ .



La structure de type  $ZrBeSi$  contient des tétraèdres  $[Ce_3Cu]$  qui sont favorables à l'insertion d'atomes d'hydrogène [167, 169]. Une occupation totale de ces sites conduirait à une formulation  $CeCuSiH_2$ . La composition expérimentale de l'hydrure  $CeCuSiH_{1,35(10)}$  laisse donc apparaître que certains sites sont vacants dans la structure. La surstructure observée par microscopie électronique en transmission suggère donc une mise en ordre des sites occupés par l'hydrogène et des sites vacants. Une étude par diffraction neutronique sera nécessaire pour déterminer la structure de cet hydrure.

La figure IV-8 montre la variation thermique de la résistivité électrique réduite de  $CeCuSi$  et  $CeCuSiH_{1,35(10)}$ . Celle de  $CeCuSi$  présente une forte décroissance de la résistivité à  $15,4(5) \text{ K}$ , mettant en évidence une transition magnétique. La résistivité de l'hydrure présente

un comportement différent. De 270 K à 70 K, elle diminue très légèrement avec la température. En-dessous de 70 K, la diminution avec la température est beaucoup plus marquée. Enfin, deux décroissances sont observées à 15,0(5) K et 7,5(5) K, suggérant l'existence d'au moins deux transitions magnétiques pour  $\text{CeCuSiH}_{1,35(10)}$ . Des mesures magnétiques ont donc été réalisées afin de déterminer la nature de ces transitions.



Les mesures d'aimantation en fonction de la température (fig. IV-9) réalisées sur  $\text{CeCuSi}$  montrent que :

- au-dessus de 70 K, la susceptibilité magnétique suit un loi de Curie-Weiss  $\chi^{-1} = (T - \theta_p)/C_m$  avec un moment effectif  $\mu_{\text{eff}} = 2,44(5) \mu_B \cdot \text{Ce} \cdot \text{mol}^{-1}$  et une température de Curie paramagnétique  $\theta_p = 2,0(5) \text{ K}$ . La valeur du moment effectif est très proche de celui attendu pour un état trivalent du cérium ( $2,54 \mu_B \cdot \text{Ce} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Ce résultat est en accord avec les mesures de susceptibilités de Gignoux et al. [151]. Cet état trivalent du cérium a aussi été mis en évidence par Iandelli [150] sur des considérations cristallographiques ou par Hague et al. [225] par mesures d'absorption X au seuil  $L_{\text{III}}$  du cérium.
- l'aimantation à basse température présente une forte augmentation autour de  $T_c = 15,2(2) \text{ K}$ , correspondant à l'apparition d'un ordre ferromagnétique à longue

distance. Cette température de Curie est en bon accord avec celles déterminées par Yang et al. [153] par mesure de chaleur spécifique ( $T_c = 14,9$  K) ou par Gignoux et al. [151] par des mesures d'aimantation mais aussi par diffraction neutronique ( $T_c = 15,5$  K). Celle-ci a montré que l'ordre ferromagnétique apparaît dans les plans de cérium correspondant aux plans (001) de la maille de type ZrBeSi. Les moments portés par le cérium ne sont pas colinéaires à l'axe c.

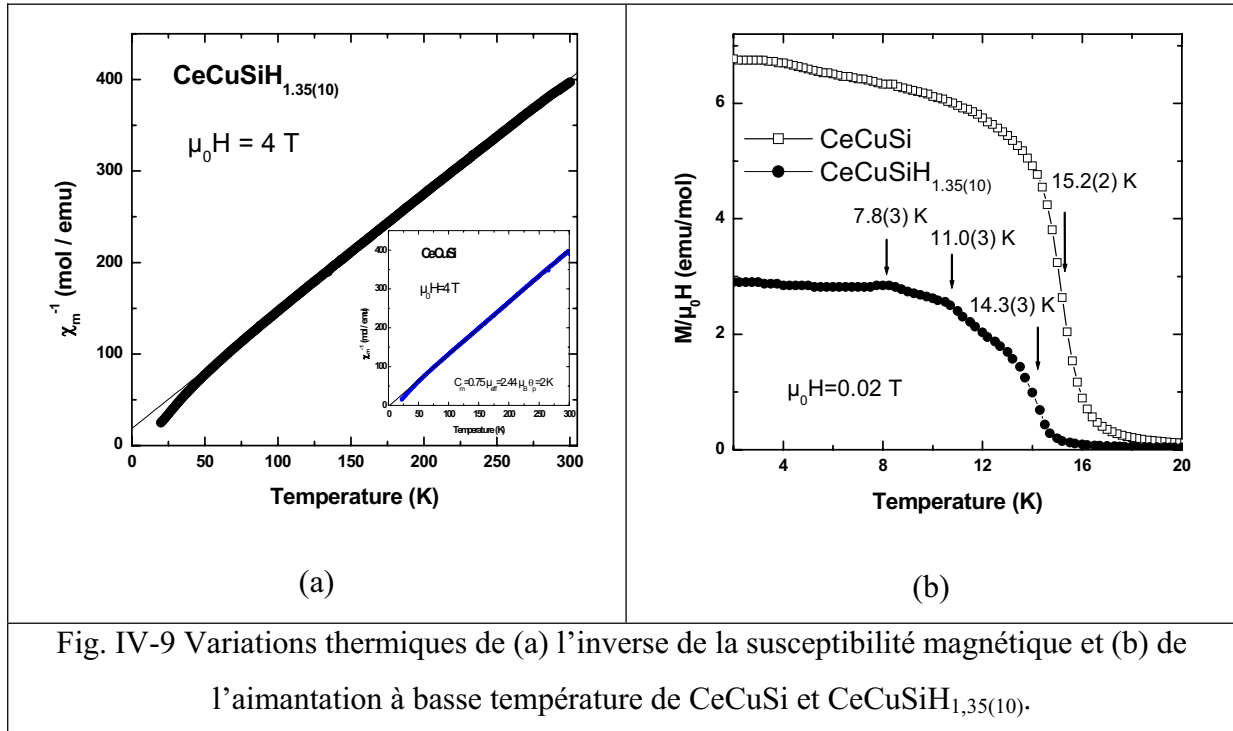
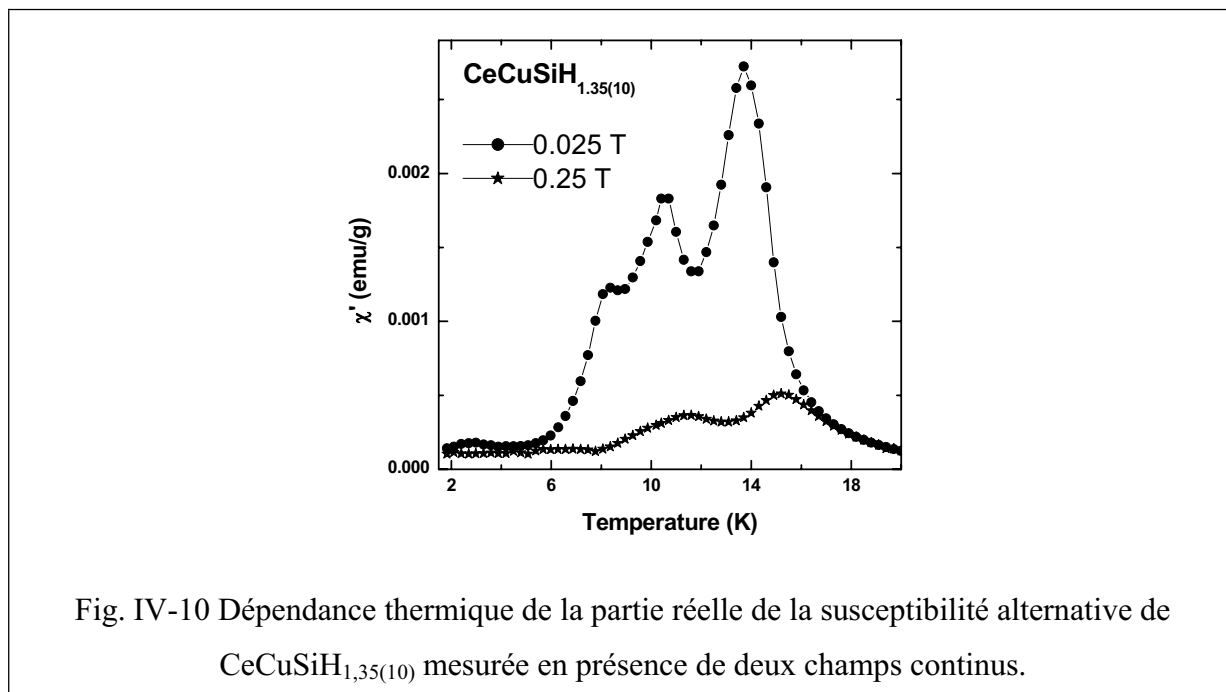


Fig. IV-9 Variations thermiques de (a) l'inverse de la susceptibilité magnétique et (b) de l'aimantation à basse température de CeCuSi et CeCuSiH<sub>1,35(10)</sub>.

L'inverse de la susceptibilité magnétique de CeCuSiH<sub>1,35(10)</sub> en fonction de la température, au-dessus de 80 K, suit aussi une loi de Curie-Weiss avec  $\theta_p = -14,5$  K et  $\mu_{\text{eff}} = 2,50(2) \mu_B \cdot \text{Ce} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Ce résultat confirme que la valence du cérium ne change pas après hydratation. Le changement de signe de  $\theta_p$  de légèrement positif (CeCuSi) à légèrement négatif peut signifier que l'hydratation induit l'apparition d'interactions antiferromagnétiques dans CeCuSiH<sub>1,35(10)</sub>.

La figure IV-9(b) montre l'évolution à basse température de l'aimantation de cet hydrure, soumis à un champ magnétique faible  $\mu_0 H = 0,02$  T. La courbe fait apparaître trois transitions magnétiques : deux augmentations successives à  $T_1 = 14,3(3)$  K et  $T_2 = 11,0(3)$  K puis un maximum à  $T_3 = 7,8(3)$  K.

Il faut noter qu'à  $T < T_3$ , l'aimantation de l'hydrure est deux fois plus faible que celle de CeCuSi soumis au même champ magnétique, indiquant que l'ordre magnétique final est différent d'un ordre purement ferromagnétique.



L'existence des trois transitions magnétiques est confirmée par les mesures de susceptibilité alternative dont l'évolution thermique de la partie réelle est présentée dans la figure IV-10.

Pour un champ continu superposé  $\mu_0 H = 0,025$  T, trois maxima apparaissent à 13,7 K, 10,6 K et 8,4 K.

Quand le champ continu superposé augmente jusqu'à  $\mu_0 H = 0,25$  T, les deux premiers maxima sont déplacés vers de plus hautes températures (respectivement 15,2(3) K et 11,6(3) K) tandis que le troisième disparaît.

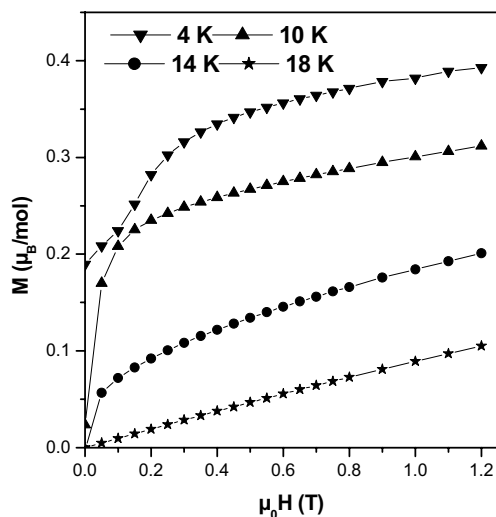


Fig. IV-11 Dépendance de l'aimantation de  $CeCuSiH_{1,35(10)}$  au champ magnétique appliqué à différentes températures. Les mesures ont été réalisées en diminuant  $\mu_0 H$ .

Afin de mieux caractériser ces trois transitions, des mesures d'aimantation en fonction du champ appliqué ont été réalisées à différentes températures (fig. IV-11). Les mesures ont été réalisées en diminuant progressivement le champ appliqué. A 18 K, soit à  $T > T_1$ , l'évolution linéaire de  $M = f(\mu_0 H)$  confirme le comportement paramagnétique. A 14 K (i.e. entre  $T_1$  et  $T_2$ ), la courbe est caractéristique d'un composé présentant un ordre magnétique mais aucune aimantation rémanente à  $\mu_0 H = 0$  T n'est observée. A l'opposé, la mesure à 10 K (entre  $T_2$  et  $T_3$ ) met en évidence (i) une aimantation plus forte à champ appliqué équivalent que celle mesurée à 14 K et (ii) l'apparition d'une aimantation rémanente à champ nul. Ces deux observations plaident en faveur de la prédominance d'interactions ferro- (ou ferri-) magnétiques à cette température. Pour des températures inférieures à  $T_3$  (courbe présentée à 4 K), une légère inflexion apparaît dans la courbe à  $\mu_0 H = 0,15$  T environ, mettant en évidence une transition métamagnétique induite par le champ dans ce domaine de température. Cette dernière observation justifie aussi la disparition de la transition  $T_3$  lors des mesures de susceptibilité alternative lorsque le champ continu superposé atteint 0,25 T. Quelque soit la température de mesure, l'aimantation n'atteint jamais la saturation, même pour des champs appliqués  $\mu_0 H = 5$  T, confirmant ainsi que la structure magnétique finale n'est pas purement ferromagnétique. Par exemple à 2 K, l'aimantation spontanée de l'hydrure peut être estimée à  $0,45 \mu_B \cdot mol^{-1}$ , ce qui est bien plus faible que la valeur obtenue pour  $CeCuSi$  ( $0,9 \mu_B \cdot mol^{-1}$ ) dans son état ferromagnétique [151].

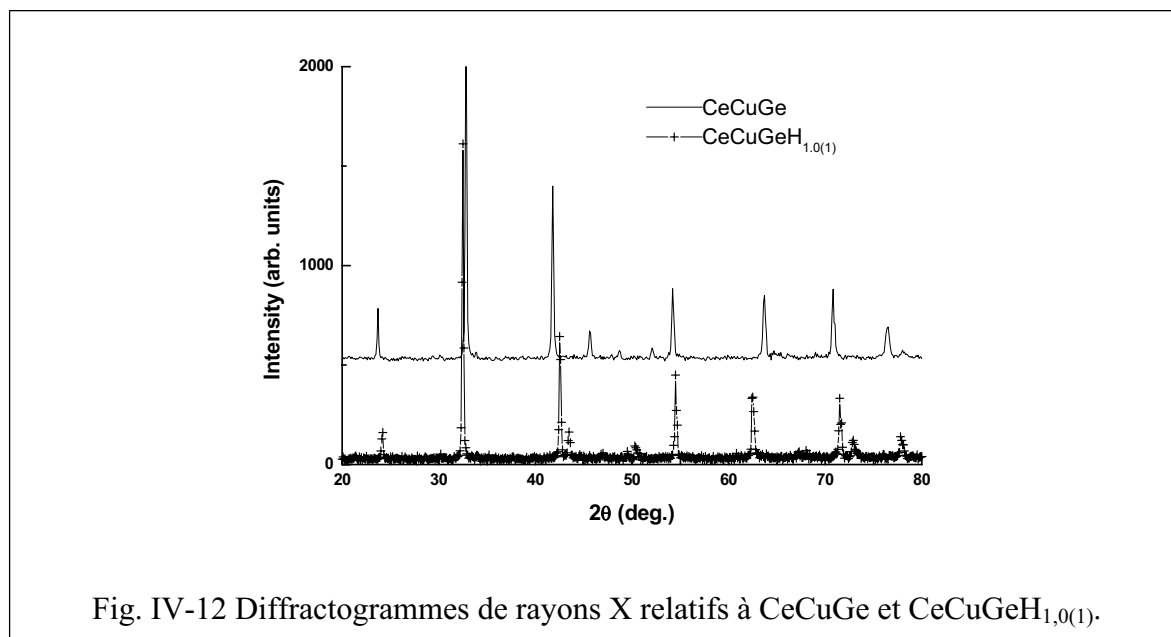
Une étude du deutérure  $\text{CeCuSiD}_{1,35(10)}$  par diffraction neutronique à basse température sera nécessaire pour déterminer l'évolution de sa structure magnétique entre chaque transition.

L'hydruration de  $\text{CeCuSi}$  modifie donc ses propriétés magnétiques : le siliciure initial présente un ordre ferromagnétique à  $T_c = 15,2(2)$  K tandis que l'hydrure présente un diagramme de phase magnétique complexe. Cette modification peut être reliée aux propriétés structurales : l'ordre existant entre les sites occupés et les sites laissés vacants par l'hydrogène engendre des environnements différents pour les atomes de cérium initialement équivalents. Ces environnements différents empêchent la mise en ordre homogène des moments portés par le cérium mais entraînent l'apparition de plusieurs types d'arrangements magnétiques.

### ***IV-B-3 L'hydrure $\text{CeCuGeH}_{1,0(1)}$ .***

Une controverse existe sur la structure cristalline de  $\text{CeCuGe}$  : tandis que Iandelli [152] rapporte une structure hexagonale de type  $\text{AlB}_2$  (distribution statistique Cu/Ge en site 2d), Yang et al. [153] suggèrent une structure hexagonale de type  $\text{ZrBeSi}$  (répartition ordonnée de Cu et Ge). Leurs échantillons étaient recuits respectivement à  $800^\circ\text{C}$  et  $750^\circ\text{C}$  pendant une semaine.

Le diffractogramme (fig. IV-12) de notre échantillon recuit à  $700^\circ\text{C}$  pendant un mois s'indexe dans la structure hexagonale de type  $\text{ZrBeSi}$ . L'occupation ordonnée des sites 2c et 2d par les atomes de cuivre et de germanium semble donc dépendre étroitement de la température et de la durée du recuit.

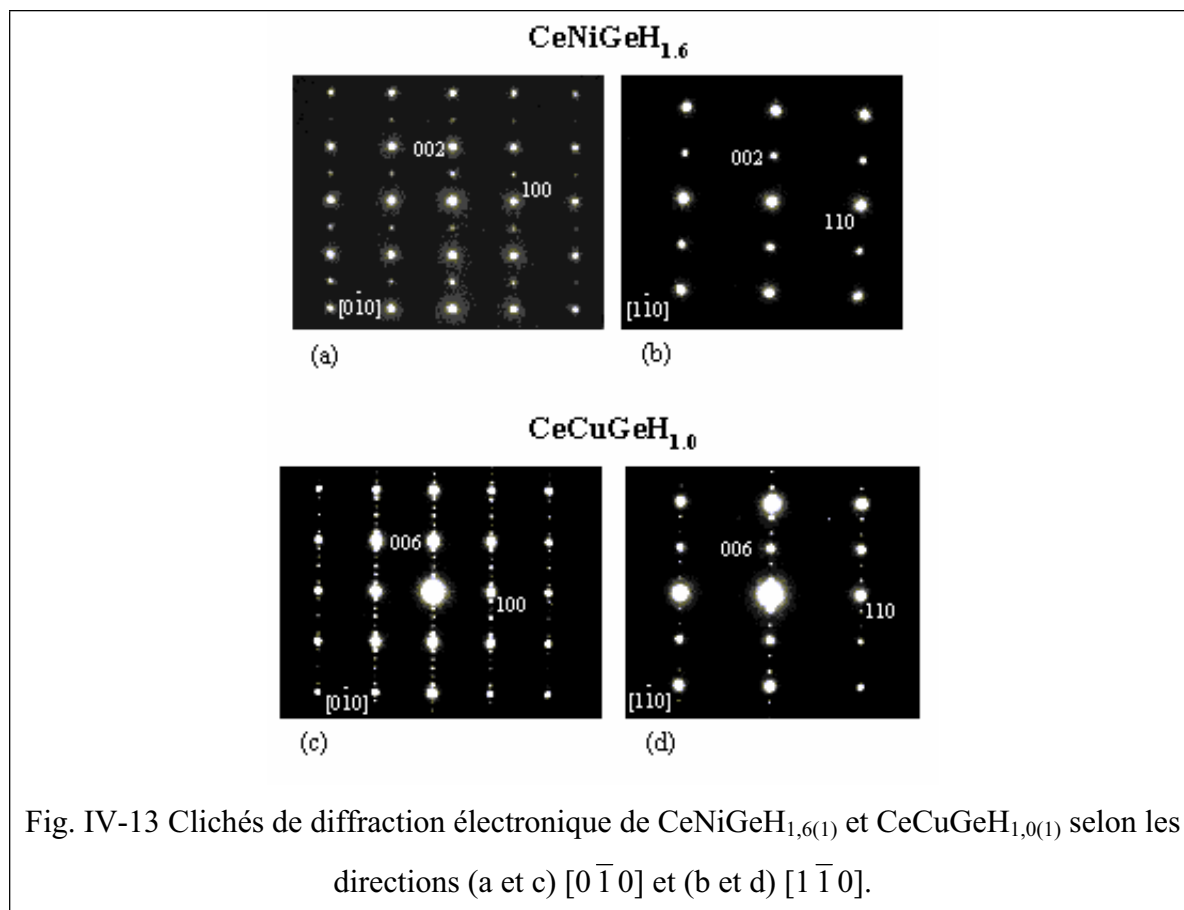


Les paramètres de maille  $a_{RX} = 4,302(1) \text{ \AA}$  et  $c_{RX} = 7,919(2) \text{ \AA}$  obtenus par affinement de la structure sont en accord avec ceux rapportés par Yang et al. ( $a = 4,311 \text{ \AA}$  et  $c = 7,933 \text{ \AA}$  [153]).

Le diffractogramme de rayons X relatif à l'hydrure CeCuGeH<sub>1,0(1)</sub> s'indexe aussi dans cette structure hexagonale de type ZrBeSi avec des paramètres de maille  $a_{RX} = 4,244(1) \text{ \AA}$  et  $c_{RX} = 8,311(2) \text{ \AA}$ .

Afin de vérifier cette hypothèse structurale pour l'hydrure, une étude par diffraction électronique a été réalisée.

Les clichés de diffraction selon les directions  $[0\bar{1}0]$  et  $[1\bar{1}0]$  sont présentés sur la figure IV-13. Pour comparaison, les clichés équivalents relatifs à l'hydrure CeNiGeH<sub>1,6(1)</sub>, qui adopte la structure hexagonale de type ZrBeSi, sont à nouveau présentés.



Ces clichés montrent qu'il existe une condition d'extinction des réflexions de type  $(hhl)$  : elles sont absentes lorsque  $l = 2n+1$ . Ceci indique la présence d'un plan de glissement  $c$  comme pour la structure hexagonale de type ZrBeSi (groupe d'espace  $P6_3/mmc$ ).

Des faibles spots de surstructure apparaissent le long de l'axe  $c^*$ . Ces spots ne peuvent pas être indexés dans l'hypothèse initiale d'une simple maille hexagonale de type ZrBeSi. En fait, le paramètre  $c$  de la maille de l'hydrure est le triple de celui déterminé par diffraction des rayons X, soit  $c = 3c_{RX} = 24,933(6)$  Å. Il faut considérer un empilement de trois mailles de type ZrBeSi le long de l'axe  $c$  pour obtenir la structure de cet hydrure. L'existence de cette surstructure peut être expliquée par l'apparition d'un ordre dans l'occupation partielle des sites  $4f$  ( $1/3$   $2/3 \approx 0,4365$ ) par les atomes d'hydrogène. En effet, une occupation intégrale de ces sites conduirait à une formulation CeCuGeH<sub>2</sub> donc le taux d'occupation du site déterminé expérimentalement n'est que de 50%. En d'autres termes, l'existence d'une surstructure pour CeCuGeH<sub>1,0(1)</sub> pourrait résulter d'une occupation ordonnée du site  $4f$  par l'hydrogène.



Une étude par diffraction neutronique doit être envisagée pour déterminer la structure de l'hydrure  $\text{CeCuGeH}_{1,0(1)}$ .

Par la suite, le raisonnement sera effectué en considérant la structure moyenne déterminée par diffraction des rayons X sur poudre.

L'hydruration de  $\text{CeCuGe}$  entraîne une dilatation anisotrope de la maille cristalline : le paramètre  $a$  décroît légèrement ( $\Delta a/a = -1,3 \%$ ) tandis que le paramètre  $c$  augmente fortement ( $\Delta c/c = +5,0 \%$ ). Cette augmentation est souvent observée lorsque l'hydrogène s'insère dans les tétraèdres  $[\text{Ce}_3\text{Cu}]$  disponibles dans ce type structural [167, 169]. L'augmentation de volume molaire associée à cette hydruration est relativement modérée ( $\Delta V_m/V_m = +2,1 \%$ ) et laisse donc supposer une absence de changement de valence pour le cérium après hydruration. Des mesures magnétiques et électriques ont donc été effectuées pour déterminer l'influence de l'hydruration sur  $\text{CeCuGe}$ .

Dans le domaine paramagnétique, les susceptibilités magnétiques de  $\text{CeCuGe}$  et  $\text{CeCuGeH}_{1,0(1)}$  suivent une loi de Curie-Weiss  $1/\chi_m = (T - \theta_p)/C_m$  en fonction de la température (fig. IV-14). Le paramétrage de ces courbes  $\chi_m^{-1} = f(T)$  conduit à :

- ▶  $\theta_p = 2(1) \text{ K}$  et  $\mu_{\text{eff}} = (8C_m)^{1/2} = 2,56(5) \mu_B \cdot \text{Ce} \cdot \text{mol}^{-1}$  pour  $\text{CeCuGe}$ .
- ▶  $\theta_p = -14(1) \text{ K}$  et  $\mu_{\text{eff}} = 2,50(5) \mu_B \cdot \text{Ce} \cdot \text{mol}^{-1}$  pour  $\text{CeCuGeH}_{1,0(1)}$ .

Les valeurs des moments effectifs  $\mu_{\text{eff}}$  sont très proches de celle de l'ion libre  $\text{Ce}^{3+}$  (i.e.  $2,54 \mu_B$ ), mettant en évidence le caractère trivalent du cérium dans ces deux composés. Le changement de signe de la température de Curie paramagnétique  $\theta_p$  suggère un changement de comportement magnétique après hydruration de  $\text{CeCuGe}$ .

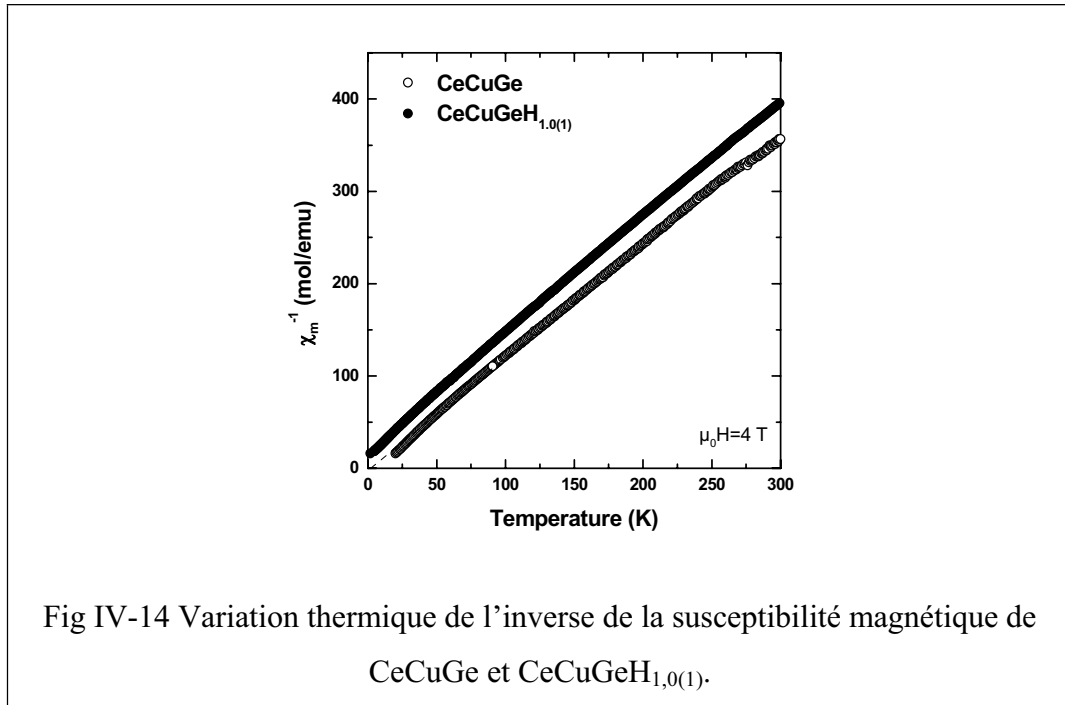


Fig IV-14 Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique de CeCuGe et CeCuGeH<sub>1,0(1)</sub>.

La figure IV-15(a) représente l'évolution thermique de l'aimantation de CeCuGe à basse température, mesurée sous un champ appliqué  $\mu_0 H = 0,025$  T. La forte augmentation de l'aimantation observée est caractéristique de l'apparition d'un ordre ferromagnétique. La température de Curie est déterminée par le point d'inflexion de la courbe  $M = f(T)$  :  $T_C = 10,0(2)$  K. Cette valeur est en parfait accord avec celle déterminée par Yang et al. ( $T_C = 10,2$  K) [153] par des mesures de chaleur spécifique.

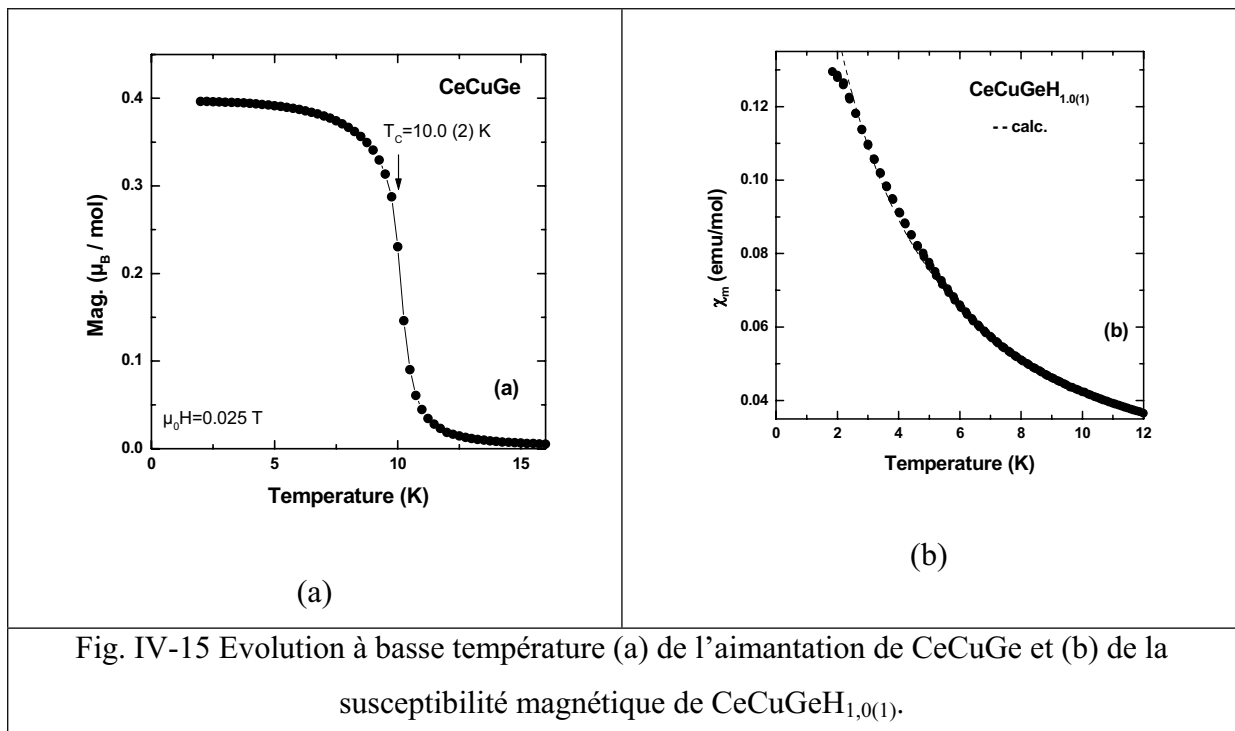


Fig. IV-15 Evolution à basse température (a) de l'aimantation de CeCuGe et (b) de la susceptibilité magnétique de CeCuGeH<sub>1,0(1)</sub>.

En revanche, aucun ordre magnétique n'est observé sur la courbe de dépendance thermique de la susceptibilité magnétique à basse température de  $\text{CeCuGeH}_{1,0(1)}$  (fig. IV-15(b)). Entre 1,8 K et 12 K, cette dernière suit une loi de Curie-Weiss avec  $\theta_p = 1,5(5)$  K et  $\mu_{\text{eff}} = 1,98(5) \mu_B \cdot \text{Ce} \cdot \text{mol}^{-1}$  (en pointillés sur la figure).

La disparition de l'ordre magnétique après hydruration est confirmée par les mesures de résistivité électrique (fig. IV-16). La courbe relative à  $\text{CeCuGe}$  présente une diminution brutale de la résistivité électrique au voisinage de 10,5(5)K, en accord avec l'apparition de l'ordre ferromagnétique.

La courbe relative à l'hydrure présente une allure totalement différente. La résistivité augmente de façon quasi linéaire en fonction de  $\log T$  lorsque la température diminue de 270 K à environ 60 K. Ce comportement est caractéristique de l'influence des effets de champ cristallin [59]. Ensuite un épaulement apparaît autour de 60 K puis la résistivité augmente légèrement en-dessous de 15 K. Cette légère augmentation traduit une absence de cohérence qui pourrait s'expliquer par une distribution des interactions magnétiques induite par la répartition entre les sites occupés par l'hydrogène et ceux laissés vacants ; ceci entraîne des environnements de cérium différents et donc l'impossibilité d'obtenir un ordre magnétique à longue distance. Une hypothèse pourrait être l'existence d'un état magnétique frustré pour cet hydrure.

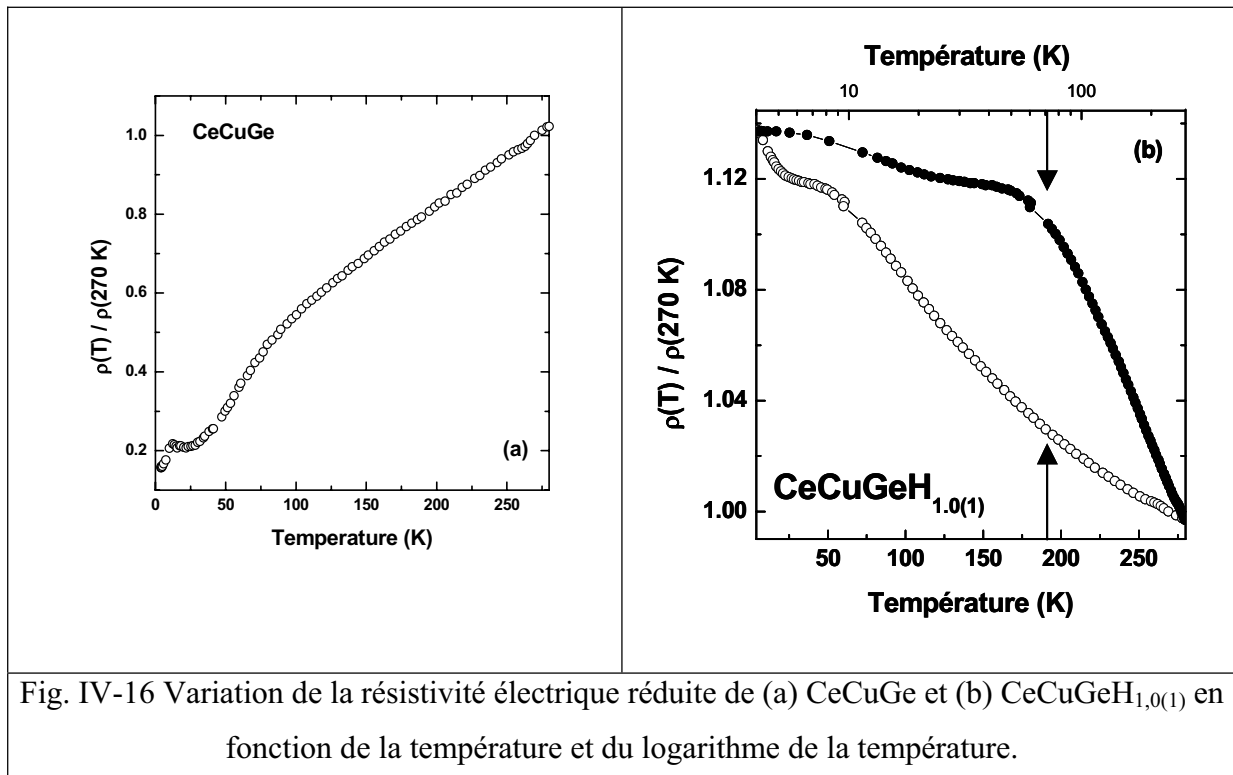
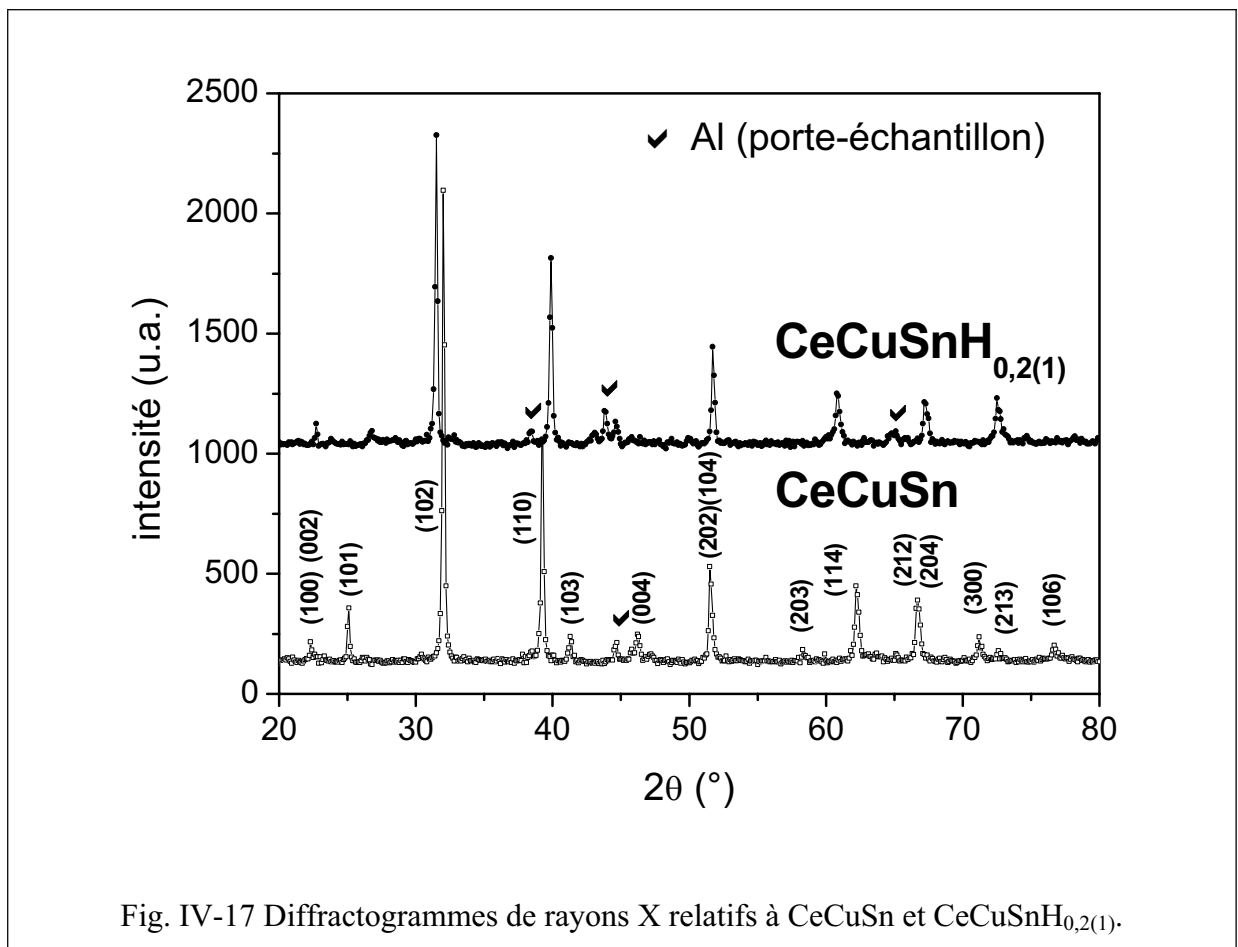


Fig. IV-16 Variation de la résistivité électrique réduite de (a)  $\text{CeCuGe}$  et (b)  $\text{CeCuGeH}_{1,0(1)}$  en fonction de la température et du logarithme de la température.

### IV-B-4 L'hydrure $\text{CeCuSnH}_{0,2(1)}$ .

#### IV-B-4-a Propriétés cristallographiques

La structure cristallographique de  $\text{CeCuSn}$  est très controversée : Dwight [154] et Riani et al. [155] attribuent une structure hexagonale désordonnée de type  $\text{CaIn}_2$  (distribution statistique de Cu et Sn dans un site 4f) tandis que Yang et al. [153] et Adroja et al. [156] privilégient une structure hexagonale ordonnée de type  $\text{LiGaGe}$  (distribution ordonnée de Cu et Sn). Sakurai et al. [226] émettent l'hypothèse de l'existence de deux variétés allotropiques.



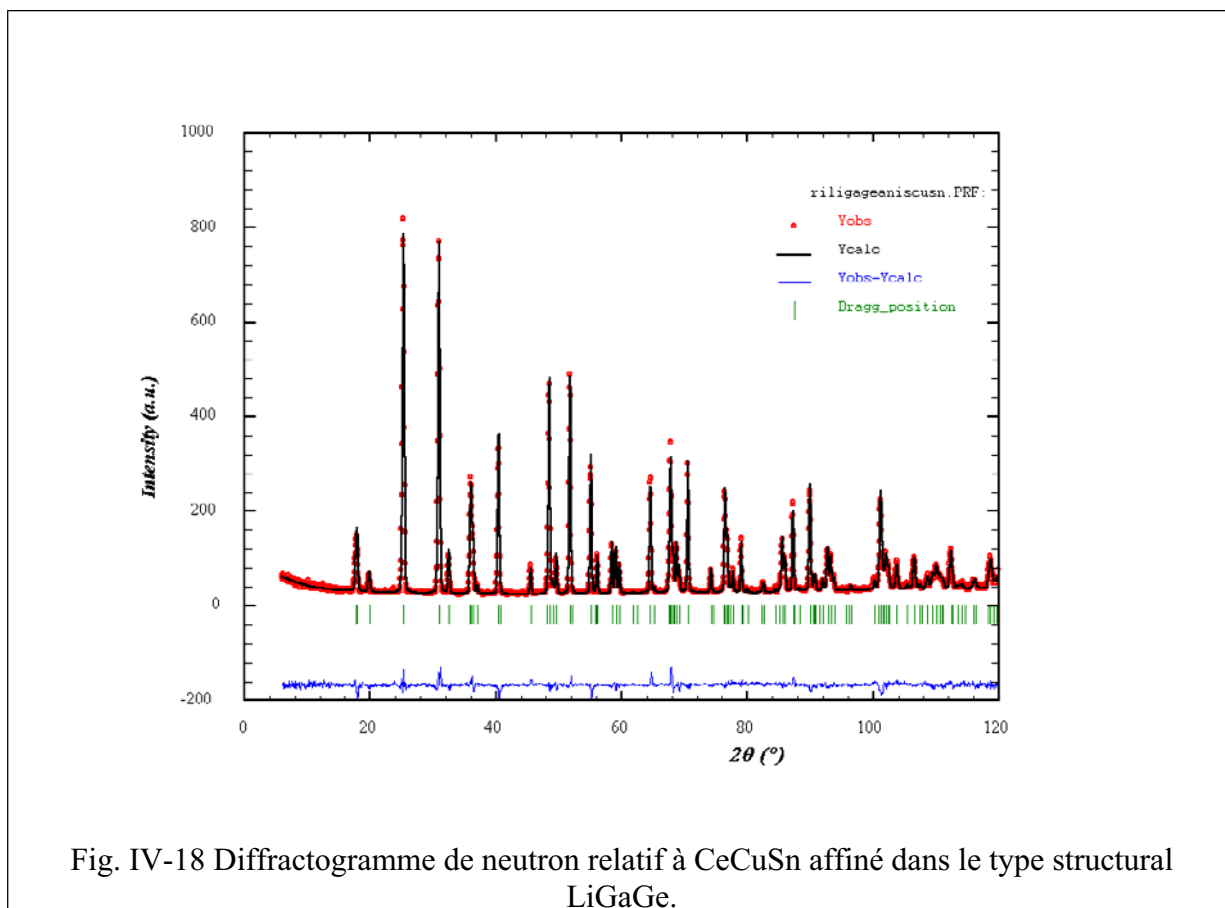
L'affinement du diffractogramme de rayons X (fig. IV-17), ainsi que celui de neutrons (fig. V-B) est sensiblement meilleur en considérant la structure de type  $\text{LiGaGe}$  (tableau IV-1). Le test de Hamilton (annexe 1, [207]) appliqué entre ces deux hypothèses permet de valider l'amélioration des facteurs de confiance, la probabilité que la structure de type  $\text{LiGaGe}$  ne soit pas la bonne étant au maximum de 10 %.

Des clichés de diffraction électronique réalisés sur cet intermétallique sont présentés à la figure IV-19(a) et (b). Aucune extinction n'est observée sur les plans (h0l) tandis qu'une extinction systématique apparaît sur les plans (hhl) pour  $l \neq 2n$ . Trois groupes d'espace sont compatibles avec ces conditions de réflexion :  $P6_3mc$  (LiGaGe),  $P\bar{6}2c$  et  $P6_3/mmc$  (CaIn<sub>2</sub>).

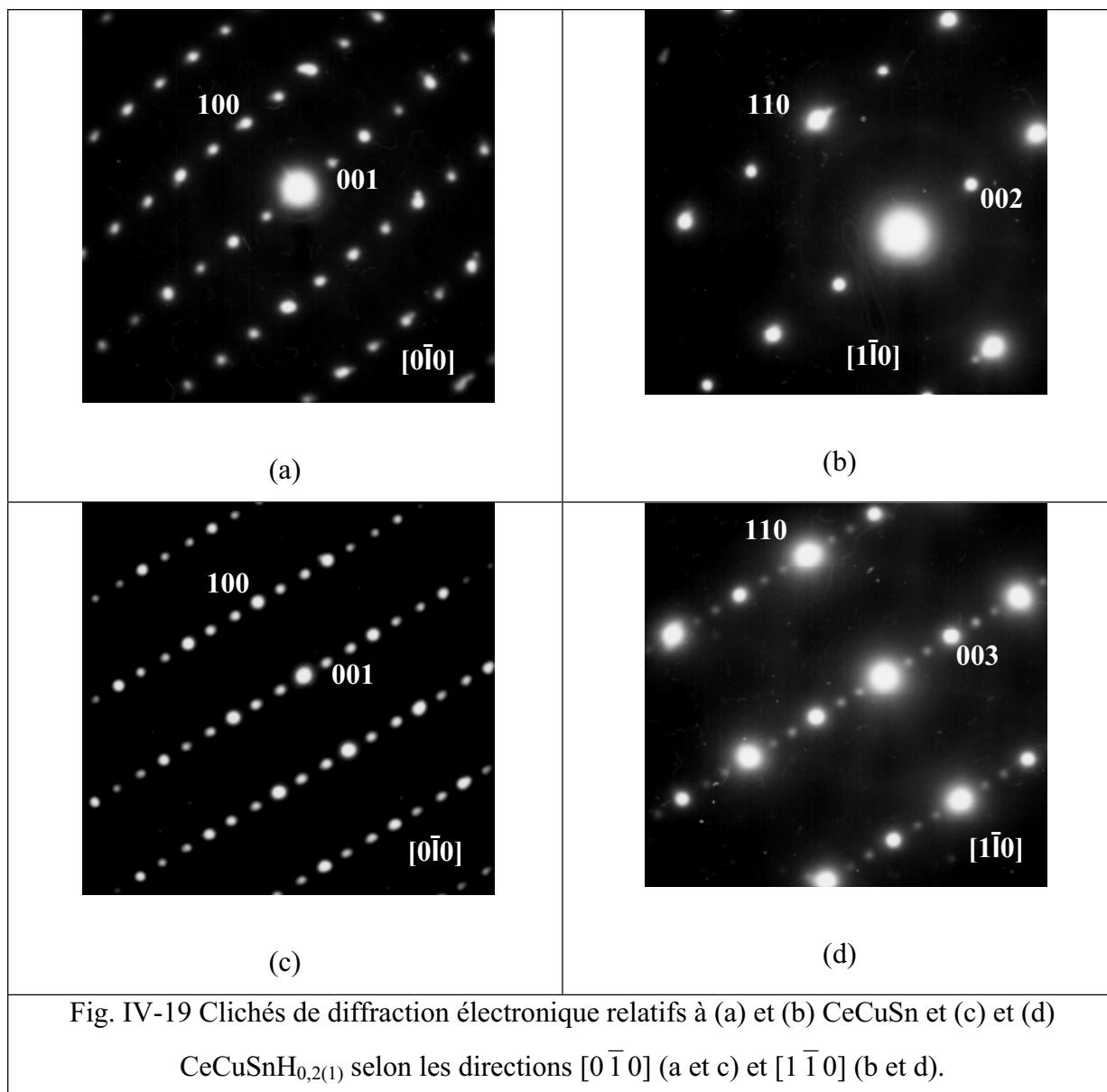
Structure-type		CaIn <sub>2</sub>	LiGaGe
Groupe d'espace		$P6_3/mmc$	$P6_3mc$
Paramètres de maille		a = 4,5858(1) Å c = 7,8485(2) Å	
Positions atomiques (taux d'occupation)	Ce	0 0 ¼ (1)	0 0 ¼ (1)
	Cu	1/3 2/3 0,4768(1) (0,5)	1/3 2/3 0,023(1) (1)
	Sn	1/3 2/3 0,4768(1) (0,5)	1/3 2/3 0,478(1) (1)
Facteurs d'agitation thermique	Ce	0,70(3) Å <sup>2</sup>	0,72(3) Å <sup>2</sup>
	Cu	B11 = 0,00633	B11 = 0,00648
		B22 = 0,00633	B22 = 0,00648
		B33 = 0,01005	B33 = 0,00783
	Sn	B12 = 0,00317	B12 = 0,00324
		B11 = 0,00633	B11 = 0,00831
B22 = 0,00633		B22 = 0,00831	
Nombre de réflexions		115	115
Nombre de paramètres affinés		14	17
Facteurs de reliabilité conventionnels	R <sub>p</sub>	0,117	0,115
	R <sub>wp</sub>	0,112	0,108
	R <sub>exp</sub>	0,06	0,06
	R <sub>B</sub>	0,0553	0,0535
	R <sub>f</sub>	0,0444	0,0411
	χ <sup>2</sup>	3,75	3,53

Tableau IV-1 Comparaison de l'affinement de la structure de CeCuSn (diffraction des neutrons) dans les structures hexagonales de type CaIn<sub>2</sub> et LiGaGe.

Les paramètres de maille obtenus par affinement de type Rietveld sont respectivement en accord (a = 4,5858(1) Å) et sensiblement plus petit (c = 7,8485(2) Å) que ceux rapportés précédemment par Dwight [154] (a = 4,58 Å et c = 7,91 Å) et Yang et al. [153] (a = 4,583 Å et c = 7,865 Å).



Le diffractogramme de CeCuSnH<sub>0,2(1)</sub>, présenté à la figure IV-17, ne s'indexe plus dans ce type structural. En effet, outre le déplacement en  $2\theta$  de la position des raies de diffraction dû à la variation des paramètres de maille, une extinction des raies (hkl) pour  $l = 2n+1$  est observée. Des expériences de diffraction électronique ont été réalisées et les clichés représentatifs sont montrés à la figure IV-19(c) et (d). Ces clichés s'indexeraient dans une maille hexagonale avec des paramètres  $a = 4,509(1) \text{ \AA}$  et  $c = 12,363(1) \text{ \AA}$ . Dans ce cas de figure, aucune extinction n'est observée, en accord avec un groupe d'espace tel que P6/mmm. La valeur du paramètre  $c$  implique une structure constituée par l'empilement de 3 couches de prismes trigonaux [Ce<sub>6</sub>] parallèlement à l'axe  $c$ . Or, compte-tenu de la structure hexagonale de type LiGaGe initiale (empilement de 2 couches de prismes trigonaux), seule une profonde modification de la structure des atomes lourds peut justifier cette observation. Des mesures par diffraction neutronique et par diffraction des rayons X en comptage long ( $0,02^\circ/\text{pas} - 100 \text{ s/pas}$ ) sur le deutériure équivalent sont en cours d'exploitation afin de résoudre la structure cristalline de cet hydrure.



#### IV-B-4-b Propriétés magnétiques

Malgré la méconnaissance de la structure cristalline de CeCuSnH<sub>0,2(1)</sub>, l'étude de ses propriétés magnétiques a été menée. En effet, l'intermétallique CeCuSn a été le sujet de nombreuses études [151, 156, 226-229] car il présente l'apparition d'un ordre magnétique complexe à basse température. Nakotte et al. [148] ont établi un diagramme de phase magnétique présentant trois phases antiferromagnétiques en-dessous de  $T_N = 8,6$  K et  $B = 4,5$  T.

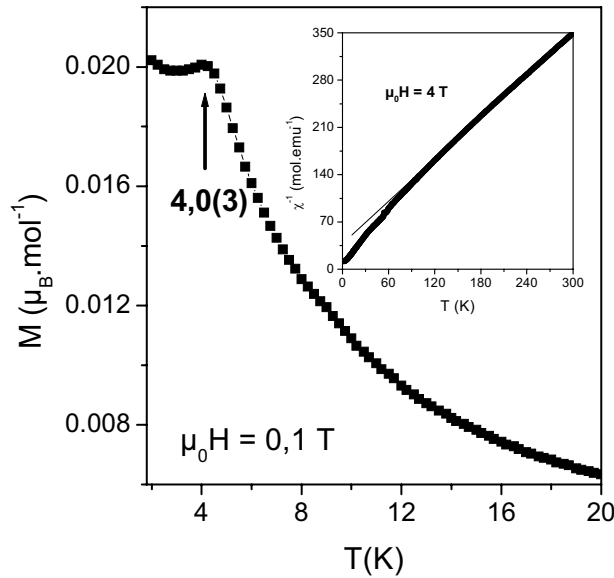


Fig. IV-20 Dépendance thermique de l'aimantation de  $\text{CeCuSnH}_{0,2(1)}$  à basse température. L'insert met en évidence le comportement de l'inverse de la susceptibilité magnétique de cet hydrure dans le domaine paramagnétique.

Les variations d'aimantation et d'inverse de susceptibilité magnétique de  $\text{CeCuSnH}_{0,2(1)}$  en fonction de la température sont présentées à la figure IV-20. La susceptibilité magnétique sous fort champ magnétique ( $\mu_0 H = 4 \text{ T}$ ) suit une loi de Curie-Weiss  $1/\chi = (T - \theta_p)/C_m$  au-dessus de 70 K. L'exploitation de la courbe permet d'obtenir la température de Curie paramagnétique  $\theta_p = -28(5) \text{ K}$ , la constante de Curie  $C_m = 0,876 \text{ uem} \cdot \text{mol}^{-1}$  et le moment magnétique effectif  $\mu_{\text{eff}} = 2,65 \mu_B \cdot \text{Ce} \cdot \text{mol}^{-1}$ , proche de celui attendu pour un cérium trivalent.

L'aimantation de cet hydrure à basse température, soumis à un champ  $\mu_0 H = 0,1 \text{ T}$ , présente un maximum à  $T_N = 4,0(3) \text{ K}$  caractéristique d'une transition antiferromagnétique. Un très léger épaulement apparaît sur la courbe aux environs de 9 K. La présence de traces de composé non hydruré pourrait expliquer cette observation car cette température correspond à l'apparition d'un ordre sur  $\text{CeCuSn}$ .



En conclusion, l'hydruration de CeCuSn, qui conduit à la formation de CeCuSnH<sub>0,2(1)</sub>, entraîne :

- une modification profonde de la structure cristallographique de cet intermétallique ;
- une diminution de la température d'ordre magnétique.

Des problèmes de frustration magnétique, liée aux différents environnements des atomes de cérium dans cet hydrure, pourraient expliquer la diminution de la température de Néel. Une telle diminution de la température d'ordre a été identifiée après hydruration de CeCuSiH<sub>1,35(10)</sub> et CeCuGeH<sub>1,0(1)</sub> présentant eux-aussi des surstructures le long de l'axe c.

## IV-C Conclusion

Les hydrures CeCuX (X = Ga, Si, Ge, Sn) cristallisent dans des structures dérivant de celle hexagonale de type AlB<sub>2</sub>. Les analyses par diffraction des rayons X et des électrons ont montré que :

- CeCuGaH<sub>0,8(1)</sub> cristallise dans une structure incommensurable (le vecteur de modulation est colinéaire à l'axe c) dérivant de la maille hexagonale de type AlB<sub>2</sub> ;
- CeCuSiH<sub>1,35(10)</sub> et CeCuGeH<sub>1,0(1)</sub> adoptent une surstructure de la maille hexagonale de type ZrBeSi, pouvant être décrite en empilant respectivement 5 et 3 mailles moyennes de ce type le long de l'axe c ;
- la structure de CeCuSnH<sub>0,2(1)</sub> est encore indéterminée mais semble aussi nécessiter la prise en compte d'un paramètre c très supérieur à celui de la maille hexagonale de type LiGaGe de CeCuSn.

L'hydruration de CeCuSi et CeCuGe engendre une dilatation anisotrope (a diminue tandis que c augmente) de la maille moyenne. Cette évolution des paramètres de maille est attendue lorsque l'hydrogène s'insère dans les sites tétraédriques [Ce<sub>3</sub>Cu] disponibles dans ces structures. Toutefois, la stœchiométrie en hydrogène déterminée expérimentalement pour les quatre hydrures CeCuXH<sub>y</sub> est très inférieure à celle maximale (y = 2) qui pourrait être théoriquement obtenue.

L'obtention des surstructures cristallographiques pourrait donc être expliquée par l'apparition d'un ordre entre les sites  $[\text{Ce}_3\text{Cu}]$  occupés par l'hydrogène et ceux laissés vacants. Un tel ordre H/lacunes aurait pour conséquence la création d'environnements différents pour les atomes de cérium dans ces structures et les comportements physiques de ces composés devraient s'en trouver affectés.

Les mesures magnétiques et électriques ont permis de mettre en évidence une diminution des températures d'ordre magnétique ou une disparition de cet ordre après hydruration :

- d'un ordre ferromagnétique à 15,2(2) K pour CeCuSi à un ordre magnétique complexe avec des transitions à 14,3(3), 11,0(3) et 7,8(3) K pour CeCuSiH<sub>1,35(10)</sub> ;
- d'un ordre ferromagnétique à 10,0(2) K pour CeCuGe à l'absence d'ordre magnétique pour CeCuGeH<sub>1,0(1)</sub> ;
- d'un ordre magnétique complexe avec des transitions à 8,6 K et 7,35 K pour CeCuSn à un ordre antiferromagnétique à  $T_N = 4,0(3)$  K pour CeCuSnH<sub>0,2(1)</sub>.

Cette diminution de la température d'ordre pourrait être expliquée par des phénomènes de frustration magnétique liés aux environnements différents des atomes de cérium dans ces hydrures.

Des mesures de diffraction neutronique sont donc indispensables pour résoudre les structures cristallographiques et magnétiques de ces hydrures.

*Chapitre V*  
*Hydruration des composés CeMnSi et CeMnGe*  
*crystallisant dans une structure quadratique de type*  
*CeFeSi.*

Contrairement au nickel dans les intermétalliques CeNiX (X = Al, Ga, In, Si, Ge, Sn) et au cuivre dans les composés CeCuX, le manganèse peut présenter un ordre magnétique dans les phases CeMnX. En effet, les transferts électroniques, en particulier ceux attribuables au cérium, ne sont pas suffisants pour remplir sa bande 3d. Dans ces conditions, le manganèse est porteur d'un moment magnétique. Par exemple, Welter et al. ont montré par diffraction neutronique que les moments portés par le manganèse s'ordonnent antiferromagnétiquement dans CeMnSi [230] et CeMnGe [231] à  $T_N = 240\text{K}$  et  $415\text{K}$  respectivement.

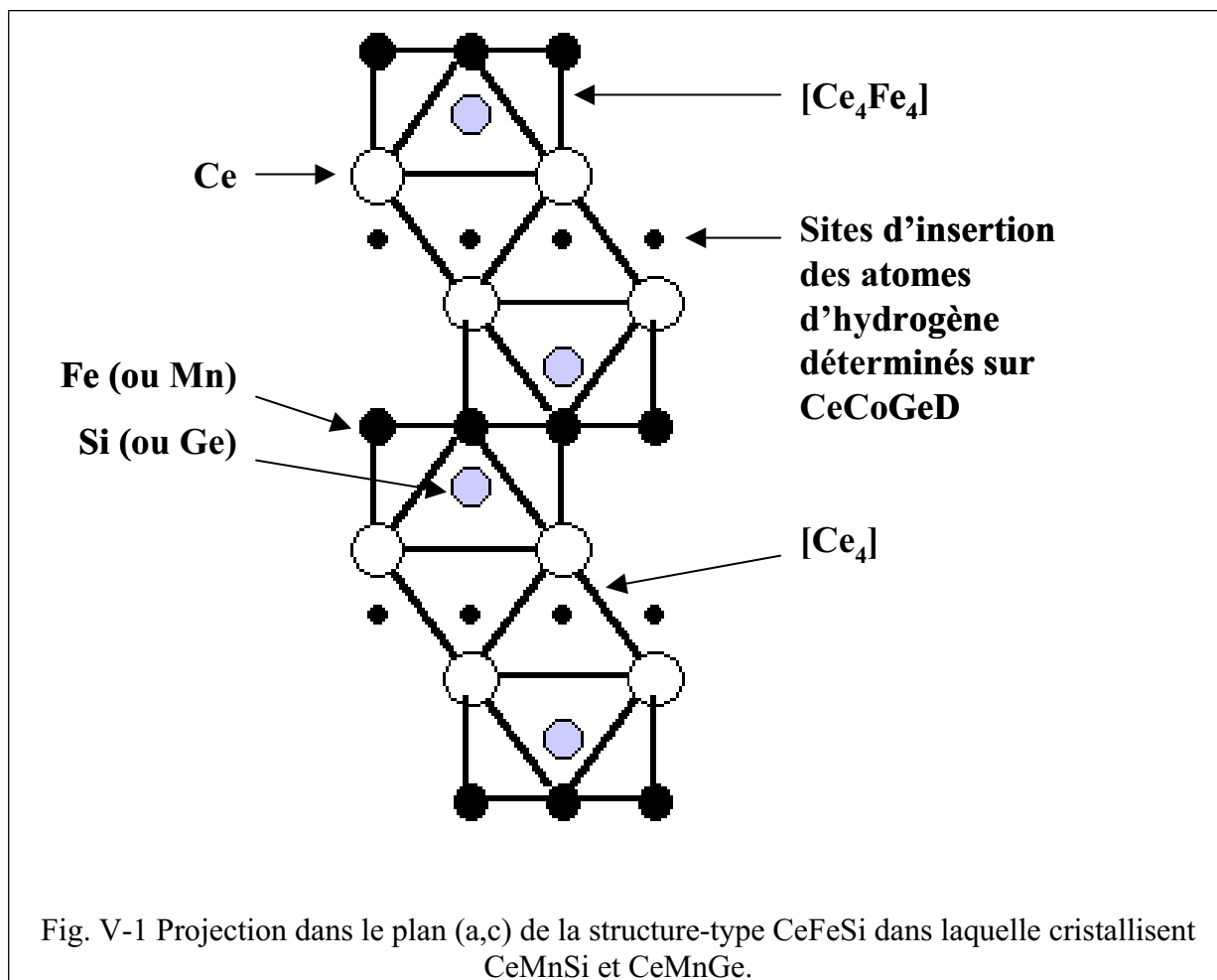
Après avoir étudié l'influence de l'hydruration sur les composés de valence intermédiaire CeNiX puis sur les composés où le cérium est trivalent CeCuX, nous nous sommes intéressés à l'hydruration des composés CeMnSi et CeMnGe qui présentent un ordre magnétique de l'élément de transition.

Contrairement aux composés à base de nickel ou de cuivre, ces deux intermétalliques ne cristallisent pas dans une structure dérivant de  $\text{AlB}_2$  mais dans celle quadratique de type CeFeSi. La première partie de ce chapitre sera consacrée à la description de ce type structural.

Ensuite, nous présenterons et discuterons des propriétés d'absorption d'hydrogène de CeMnSi et CeMnGe, de l'influence de cette hydruration sur leurs propriétés cristallographiques et magnétiques.

## **V-A La structure-type CeFeSi**

CeFeSi cristallise dans une maille quadratique (groupe d'espace  $P4/nmm$ , n° 129) où les atomes de cérium occupent le site 2c ( $\frac{1}{4} \frac{1}{4} 0,67$ ), ceux de fer le site 2a ( $\frac{3}{4} \frac{1}{4} 0$ ) et ceux de silicium le site 2c ( $\frac{1}{4} \frac{1}{4} 0,17$ ) [232]. Ces coordonnées sont données en considérant un groupe d'espace centro-symétrique. Cette structure (fig. V-1) peut être décrite comme un empilement le long de l'axe c de deux couches formées d'antiprismes  $[\text{Ce}_4\text{Fe}_4]$  et séparées par une couche formée de pseudo-tétraèdres  $[\text{Ce}_4]$ . Les atomes de silicium occupent le centre des antiprismes  $[\text{Ce}_4\text{Fe}_4]$ . Les sites pseudo-tétraédriques  $[\text{Ce}_4]$  permettent d'insérer des atomes d'hydrogène comme cela a été montré sur le composé isostructural CeCoGeD [221], et des sites similaires permettent de former  $\text{CeH}_2$  [99]



Selon Welter et al., les intermétalliques CeMnSi [230, 233] et CeMnGe [231, 233] cristallisent dans ce type structural où les atomes de manganèse se substituent à ceux de fer et les atomes de germanium à ceux de silicium.

## V-B Hydruration de CeMnGe

### V-B-1 Cinétique d'hydruration.

La courbe de première absorption d'hydrogène par CeMnGe à  $T = 523 \text{ K}$  et  $P(\text{H}_2) = 2 \text{ MPa}$  est présentée à la figure V-2. Cet intermétallique absorbe très lentement l'hydrogène (saturation atteinte après environ 20 h) pour former l'hydrure  $\text{CeMnGeH}_{1,1(1)}$ . Cet hydrure est stable à  $673 \text{ K}$  sous une faible pression de dihydrogène ( $P(\text{H}_2) = 5 \text{ kPa}$ ), ainsi qu'à température ambiante lorsqu'il est exposé à l'air.

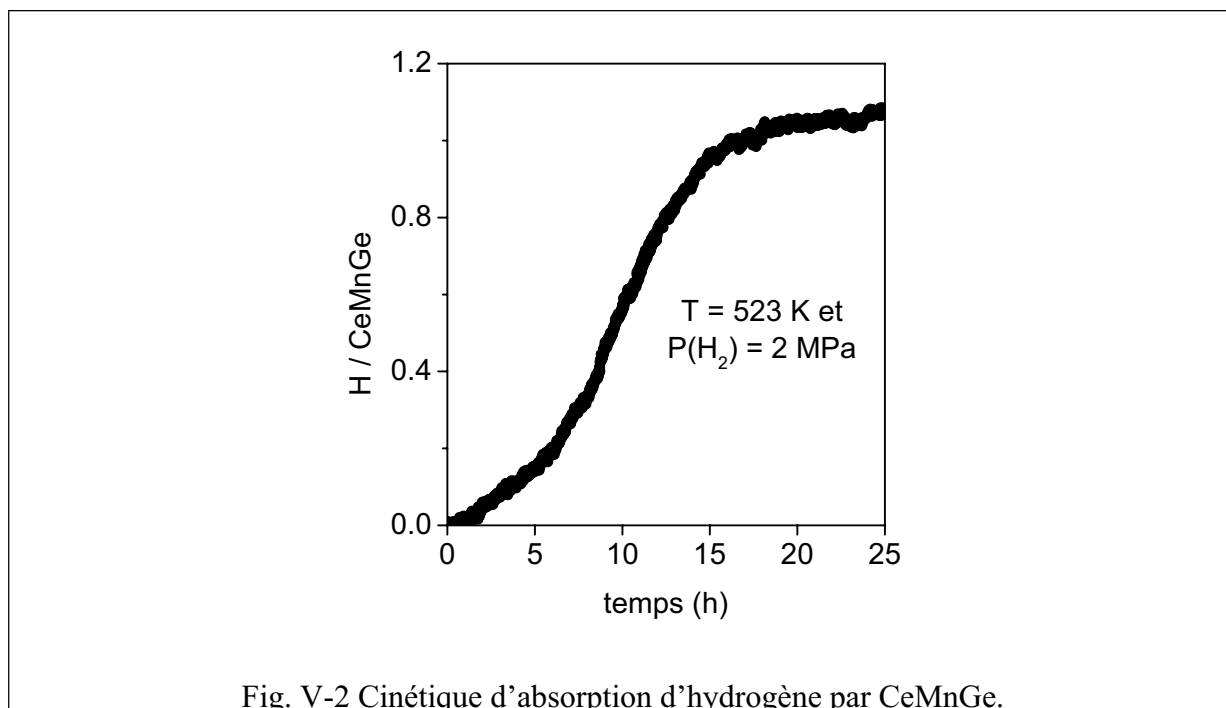


Fig. V-2 Cinétique d'absorption d'hydrogène par CeMnGe.

Pour les composés CeNiX et CeCuX, une cinétique d'absorption d'hydrogène aussi lente signifiait un changement de la structure des atomes métalliques après hydruration. L'étude cristallographique suivante va permettre de déterminer si cette cinétique lente est due à un changement structural ou à la nature des sites disponibles pour l'insertion d'hydrogène ([Ce<sub>4</sub>] au lieu de [Ce<sub>3</sub>T]).

### **V-B-2 Propriétés cristallographiques de CeMnGe et CeMnGeH<sub>1,1(1)</sub>.**

La structure cristalline de CeMnGe a été déterminée par Welter et al. par diffraction neutronique sur poudre [231] et diffraction des rayons X sur monocristal [233]. Ce germaniure ternaire cristallise dans la structure quadratique de type CeFeSi. Ce type structural permet d'indexer les diffractogrammes de rayons X sur poudre de nos échantillons avec des paramètres de maille  $a = 4,223(1) \text{ \AA}$  et  $c = 7,351(1) \text{ \AA}$  et des positions atomiques Ce ( $\frac{1}{4} \frac{1}{4} 0,6586(2)$ ), Mn ( $\frac{3}{4} \frac{1}{4} 0$ ) et Ge ( $\frac{1}{4} \frac{1}{4} 0,2180(3)$ ) en bon accord avec ceux publiés par ailleurs.

Le diffractogramme de rayons X sur poudre relatif à l'hydrure CeMnGeH<sub>1,1(1)</sub> (fig. V-3) s'indexe aussi dans ce type structural. Les paramètres de maille affinés ( $a = 4,141(1) \text{ \AA}$  et  $c = 7,940(1) \text{ \AA}$ ) mettent en évidence une dilatation anisotrope de la maille :  $\Delta V_m/V_m = + 3,8 \%$  avec  $\Delta a/a = - 2,0 \%$  et  $\Delta c/c = + 8,0 \%$ . Une telle dilatation a été mise en évidence lors de la

deutération de CeCoGe [221]. Une étude par diffraction neutronique sur CeCoGeD a montré que les atomes de deutérium s'insèrent dans les pseudo-tétraèdres [Ce<sub>4</sub>] (site 2b ( $\frac{1}{4}$   $\frac{3}{4}$   $\frac{1}{2}$ )) disponibles dans cette structure (fig. V-1). L'évolution des paramètres de maille entre CeMnGe et CeMnGeH<sub>1,1(1)</sub> laisse supposer une occupation identique des sites cristallographiques par les atomes d'hydrogène dans ce germaniure ternaire. La multiplicité 2 de ce site implique une insertion maximale d'un atome d'hydrogène par unité formulaire. L'incertitude sur les mesures permet de justifier l'écart entre les valeurs expérimentales (CeMnGeH<sub>1,1(1)</sub>) et théorique (CeMnGeH).

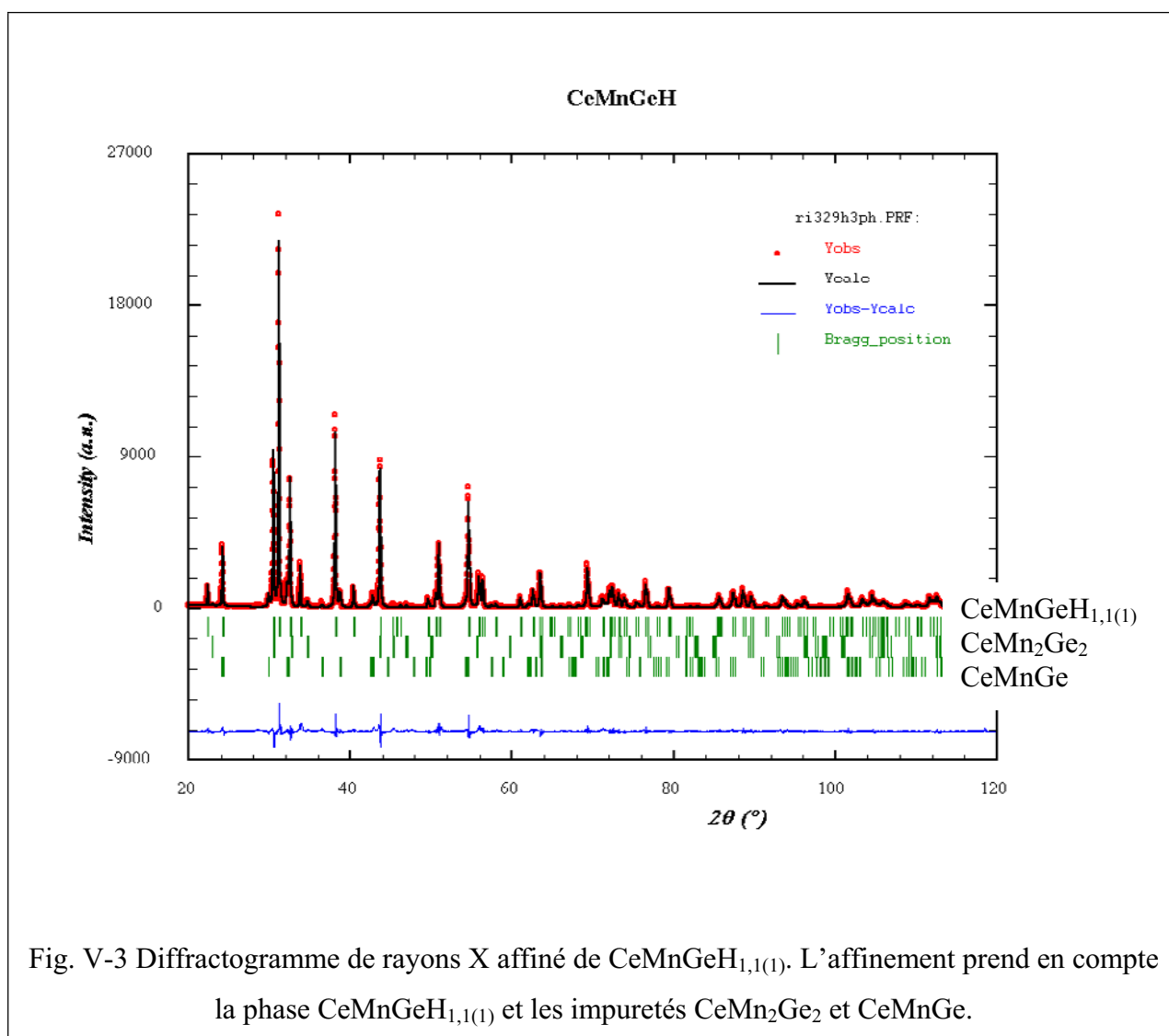


Fig. V-3 Diffractogramme de rayons X affiné de CeMnGeH<sub>1,1(1)</sub>. L'affinement prend en compte la phase CeMnGeH<sub>1,1(1)</sub> et les impuretés CeMn<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> et CeMnGe.

Il faut noter qu'une faible quantité de phase  $\text{CeMn}_2\text{Ge}_2$  (moins de 5 % massique) a été identifiée par analyse microsonde et par diffraction des rayons X dans le composé initial ainsi que dans l'hydrure. Des résidus de composé non-hydruré (moins de 10 % massique) sont aussi observés par diffraction des rayons X sur  $\text{CeMnGeH}_{1,1(1)}$ .

Les propriétés magnétiques de  $\text{CeMnGe}$  et  $\text{CeMnGeH}_{1,1(1)}$  ont été étudiées afin de déterminer l'influence de l'hydruration :

- sur le sous-réseau de cérium suite à l'insertion supposée des atomes d'hydrogène dans les sites  $[\text{Ce}_4]$  ;
- sur le sous-réseau de manganèse suite à la forte diminution des distances Mn-Mn dans les plans (001).

### ***V-B-3 Suppression de l'ordre magnétique du cérium et modification de l'ordre du manganèse par hydruration de CeMnGe***

La figure V-4 présente la dépendance thermique de l'aimantation de  $\text{CeMnGe}$  et  $\text{CeMnGeH}_{1,1(1)}$  entre 2 K et 340 K, soumis à un champ magnétique  $\mu_0 H = 0,1$  T.

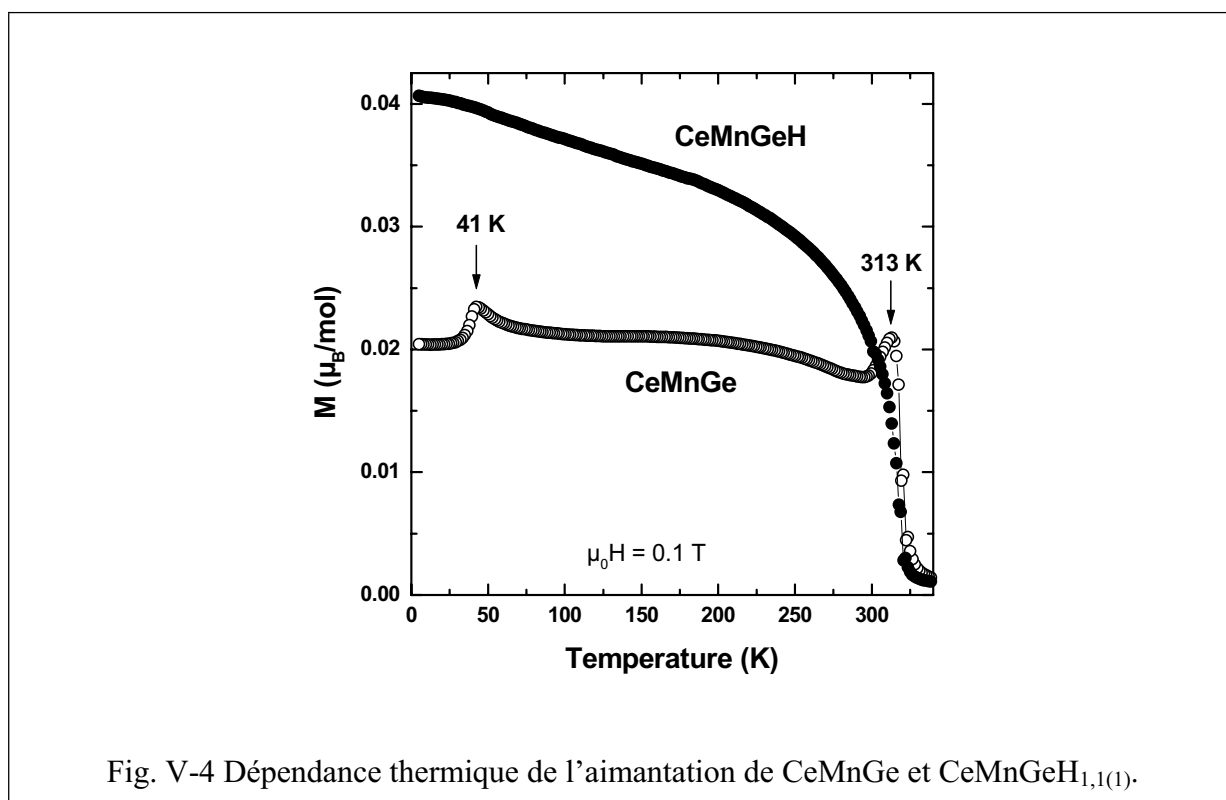


Fig. V-4 Dépendance thermique de l'aimantation de  $\text{CeMnGe}$  et  $\text{CeMnGeH}_{1,1(1)}$ .



Deux pics caractéristiques de l'apparition d'ordres antiferromagnétiques sont clairement distingués à  $T_{N1} = 313(2)$  K et  $T_{N2} = 41(2)$  K sur la courbe  $M = f(T)$  relative à CeMnGe. Ces résultats sont en accord avec la structure magnétique de CeMnGe déterminée par Welter et al. [231] par des mesures de diffraction neutronique :

- le pic à  $T_{N1}$  met en évidence l'arrangement antiferromagnétique du sous-réseau de manganèse ;
- le pic à  $T_{N2}$  correspond à l'apparition d'ordre magnétique du sous-réseau de cérium. Les moments portés par le cérium sont couplés de façon ferromagnétique à l'intérieur des pseudo-tétraèdres  $[Ce_4]$  et de façon antiferromagnétique à l'intérieur des antiprismes  $[Ce_4Mn_4]$ . Il faut souligner que ces transitions qui se produisent sur les sous-réseaux de Mn et Ce n'avaient pas été observées précédemment par les mesures d'aimantation [231].

Entre  $T_{N1}$  et  $T_{N2}$ , l'aimantation de CeMnGe augmente de façon quasi linéaire avec le champ magnétique appliqué (figure V-5). En revanche, en dessous de  $T_{N2}$  (par exemple à  $T = 6$  K), l'aimantation augmente rapidement autour de  $\mu_0 H = 2$  T. L'allure de la courbe est caractéristique d'une transition métamagnétique, probablement due à un retournement de spin des moments portés par les atomes de cérium.

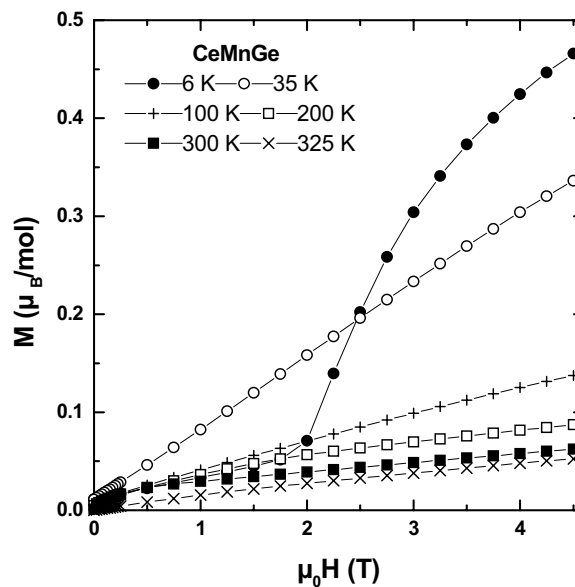


Fig. V-5 Dépendance de l'aimantation de CeMnGe au champ magnétique appliqué à différentes températures.

La dépendance thermique de l'aimantation de l'hydrure  $\text{CeMnGeH}_{1,1(1)}$  est caractéristique d'un système ferro- ou ferrimagnétique ou d'un système canté (fig. V-4) :

- $M$  augmente fortement à  $T_C = 316(2)$  K (température déduite du point d'inflexion de la courbe  $M = f(T)$ ) ;
- En-dessous de  $T_C$ ,  $M$  tend vers une saturation. Aucune anomalie imputable à l'apparition d'un ordre magnétique des moments portés par le cérium n'est détectée jusqu'à 2 K. La courbe  $M = f(T)$  ressemble à celle obtenue pour  $\text{CeMn}_2\text{Ge}_2$  [234] où le cérium ne s'ordonne pas au-dessus de 1,6 K.

Une telle perte d'ordre magnétique du cérium a déjà été observée par hydratation du composé isostructural  $\text{CeCoGe}$  [8]. Des calculs de structure électronique [235] ont permis d'attribuer cette perte d'ordre magnétique à la modification de la densité d'états au niveau de Fermi induite par l'insertion d'hydrogène. En effet, l'hydrogène situé dans les sites pseudo-tétraédriques  $[\text{Ce}_4]$  est fortement hybridé avec les atomes de cérium et cet effet chimique prévaut sur l'effet de pression négative (qui tend à favoriser l'apparition d'ordre magnétique en diminuant  $J_{cf}$ ). Ce résultat conforte l'hypothèse émise pour justifier l'augmentation de la valence du cérium lors de l'hydratation de  $\text{CeNiSi}$  (voir paragraphe III-D).

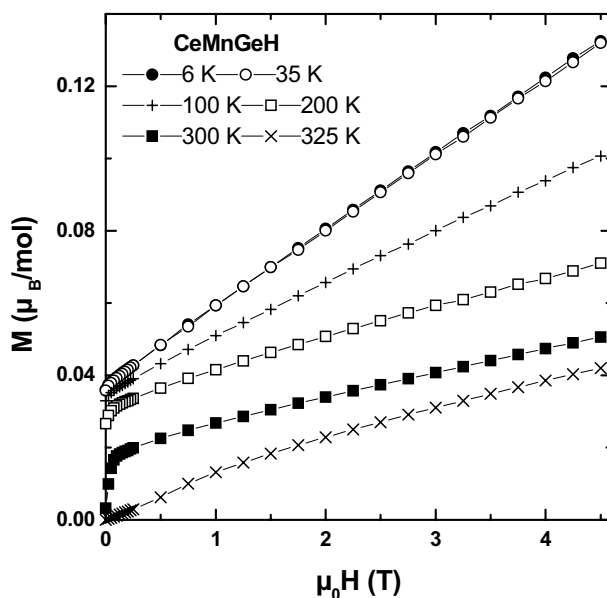


Fig. V-6 Dépendance de l'aimantation de  $\text{CeMnGeH}_{1,1(1)}$  au champ magnétique appliqué à différentes températures.

Les courbes présentant l'évolution de l'aimantation de  $\text{CeMnGeH}_{1,1(1)}$  en fonction du champ appliqué (fig. V-6) montrent la prédominance des interactions antiferromagnétiques en dessous de  $T_C = 316(2)$  K : au-dessus de  $\mu_0 H = 0,2$  T,  $M$  augmente de façon quasiment linéaire avec le champ magnétique appliqué. L'augmentation brutale de l'aimantation aux faibles champs indique la présence d'une composante ferromagnétique à  $T < T_C$ . Ces résultats suggèrent que  $\text{CeMnGeH}_{1,1(1)}$  présente un ordre magnétique canté du sous-réseau de manganèse. En d'autres termes, lors de l'hydruration de  $\text{CeMnGe}$ , les interactions Mn-Mn existant dans les antiprismes  $[\text{Ce}_4\text{Mn}_4]$  semblent changer d'une structure purement antiferromagnétique vers une structure antiferromagnétique non-colinéaire. Cette transition peut être corrélée à une diminution des distances Mn-Mn dans une même couche ( $2,986 \text{ \AA} \rightarrow 2,928 \text{ \AA}$ ) observée après hydruration de  $\text{CeMnGe}$ . Il est bien connu que dans la famille des intermétalliques cristallisant dans une structure de type  $\text{CeFeSi}$ , la diminution de la distance entre atomes de manganèse augmente le caractère ferromagnétique de ce sous-réseau [231]. Les distances Mn-Mn déterminées dans  $\text{CeMnGeH}_{1,1(1)}$  ( $2,928 \text{ \AA}$ ) sont comparables à celles observées dans  $\text{CeMn}_2\text{Ge}_2$  ( $2,932 \text{ \AA}$ ) qui présente une structure magnétique conique [234].

## V-C Hydruration de $\text{CeMnSi}$

### **V-C-1 Propriétés cristallographiques de $\text{CeMnSi}$ et $\text{CeMnSiH}_{1,0(1)}$ .**

$\text{CeMnSi}$  cristallise dans la structure quadratique de type  $\text{CeFeSi}$  [230, 233, 236]. Le diffractogramme de rayons X relatif à notre échantillon (fig. V-7) s'indexe dans ce type structural avec des paramètres de maille  $a = 4,131(1) \text{ \AA}$  et  $c = 7,282(1) \text{ \AA}$ . Ces derniers sont en bon accord avec ceux publiés précédemment (e.g.  $a = 4,125(1) \text{ \AA}$  et  $c = 7,285(2)$  pour Welter et al. [230]). La présence d'une phase parasite  $\text{CeMn}_2\text{Si}_2$  (moins de 10 % massique) a été détectée par analyse microsonde électronique et diffraction des rayons X. Quelques pics de très faible intensité, ne correspondant ni à  $\text{CeMnSi}$ , ni à  $\text{CeMn}_2\text{Si}_2$ , apparaissent sur le diffractogramme X. La phase à laquelle ils correspondent n'a toutefois pas pu être identifiée.

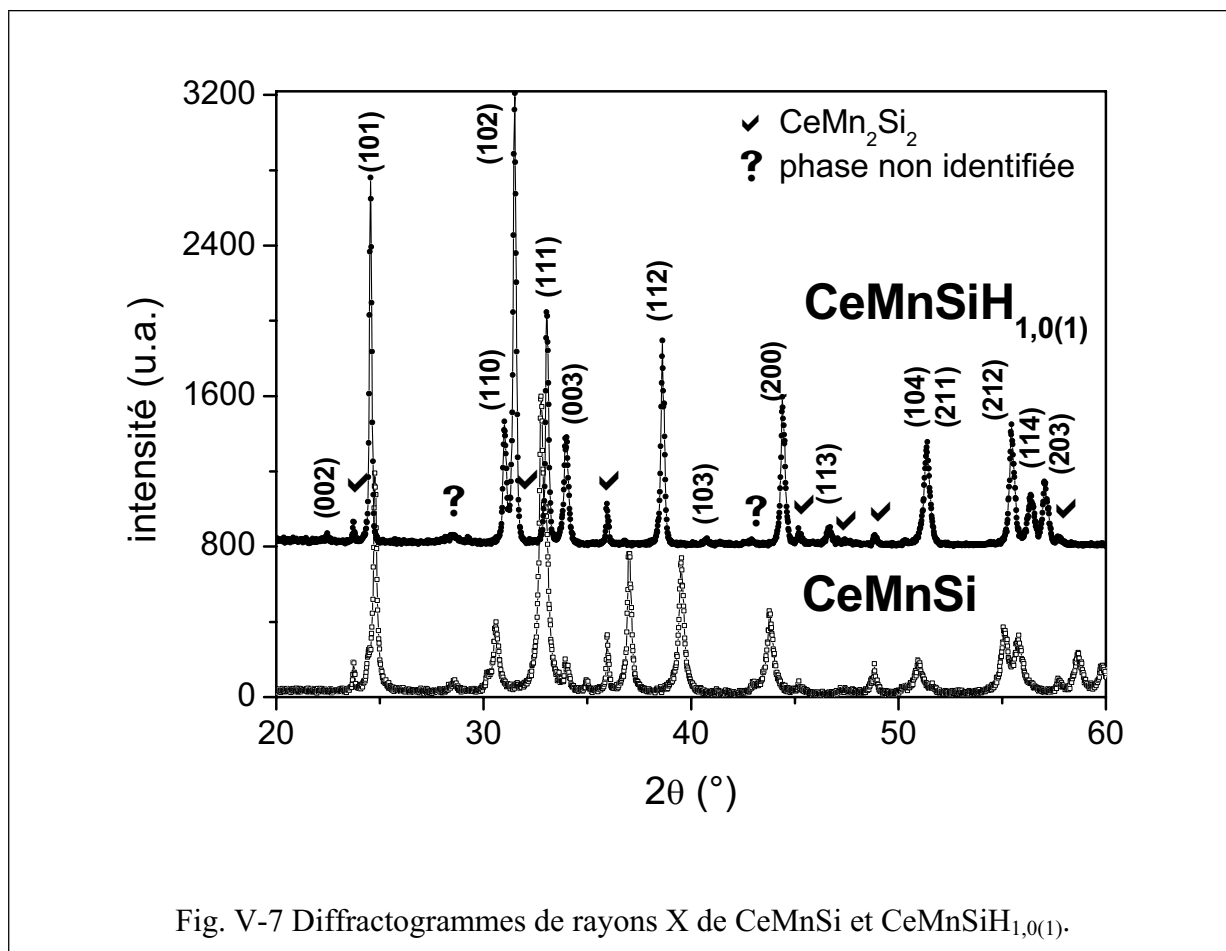


Fig. V-7 Diffractogrammes de rayons X de CeMnSi et CeMnSiH<sub>1,0(1)</sub>.

Cet intermétallique, soumis à une pression de dihydrogène  $P(\text{H}_2) = 2 \text{ MPa}$  à 523 K pendant 48h, forme l'hydruce CeMnSiH<sub>1,0(1)</sub> (déterminé par méthodes volumétrique et gravimétrique). Le diffractogramme de rayons X relatif à cet hydruce est présenté à la figure V-7. La structure quadratique de type CeFeSi est conservée après hydruration. Les paramètres de maille de CeMnSiH<sub>1,0(1)</sub> sont  $a = 4,077(1) \text{ \AA}$  et  $c = 7,917(1) \text{ \AA}$ . L'hydruration engendre donc, comme attendu pour une structure de type CeFeSi, une dilatation anisotrope de la maille :  $\Delta V_m/V_m = + 5,9 \%$  avec  $\Delta a/a = - 1,3 \%$  et  $\Delta c/c = + 8,7 \%$ . L'insertion des atomes d'hydrogène dans les sites pseudo-tétraédriques [Ce<sub>4</sub>] est donc très probable.

Les propriétés magnétique de CeMnSi et CeMnSiH<sub>1,0(1)</sub> ont donc été étudiées afin de déterminer l'influence de la variation des distances interatomiques et de la densité d'états au niveau de Fermi sur les sous-réseaux du cérium et du manganèse.

### ***V-C-2 Modification de l'ordre magnétique du manganèse par hydruration de CeMnSi***

Welter et al. [230] ont déterminé la structure magnétique de CeMnSi par diffraction neutronique :

- en-dessous de  $T_{N1} \approx 250$  K, les moments portés par les atomes de manganèse s'alignent de façon antiferromagnétique à l'intérieur des plans (001) de la maille quadratique ;
- en-dessous de  $T_{N2} \approx 175$  K, une faible contribution magnétique des moments portés par le cérium trivalent doit être considérée. Les moments de  $Ce^{3+}$  s'alignent de façon antiferromagnétique à l'intérieur des pseudo-tétraèdres  $[Ce_4]$ .

Les mesures d'aimantation en fonction de la température (fig. V-8(a)) réalisées sur nos échantillons confirment ces transitions :

- un très léger maximum est observé sur la courbe  $M = f(T)$  à  $T_{N1} = 243(2)$  K et correspond à l'arrangement antiferromagnétique des moments portés par les atomes de manganèse ;
- en-dessous de 200 K, l'aimantation de CeMnSi augmente lorsque la température diminue. Aucune saturation et aucun maximum n'est observé à  $T \geq 5$  K. Ces observations confirment celles de Welter et al. : en dessous de  $T_{N2} \approx 175$  K, la contribution magnétique du sous-réseau de cérium au diffractogramme de neutrons augmente sans atteindre une saturation,
- un très léger épaulement inexplicable apparaît à  $T_2 = 15(2)$  K. La présence d'impuretés magnétiques (phase non identifiée) pourraient être à l'origine de cette anomalie.

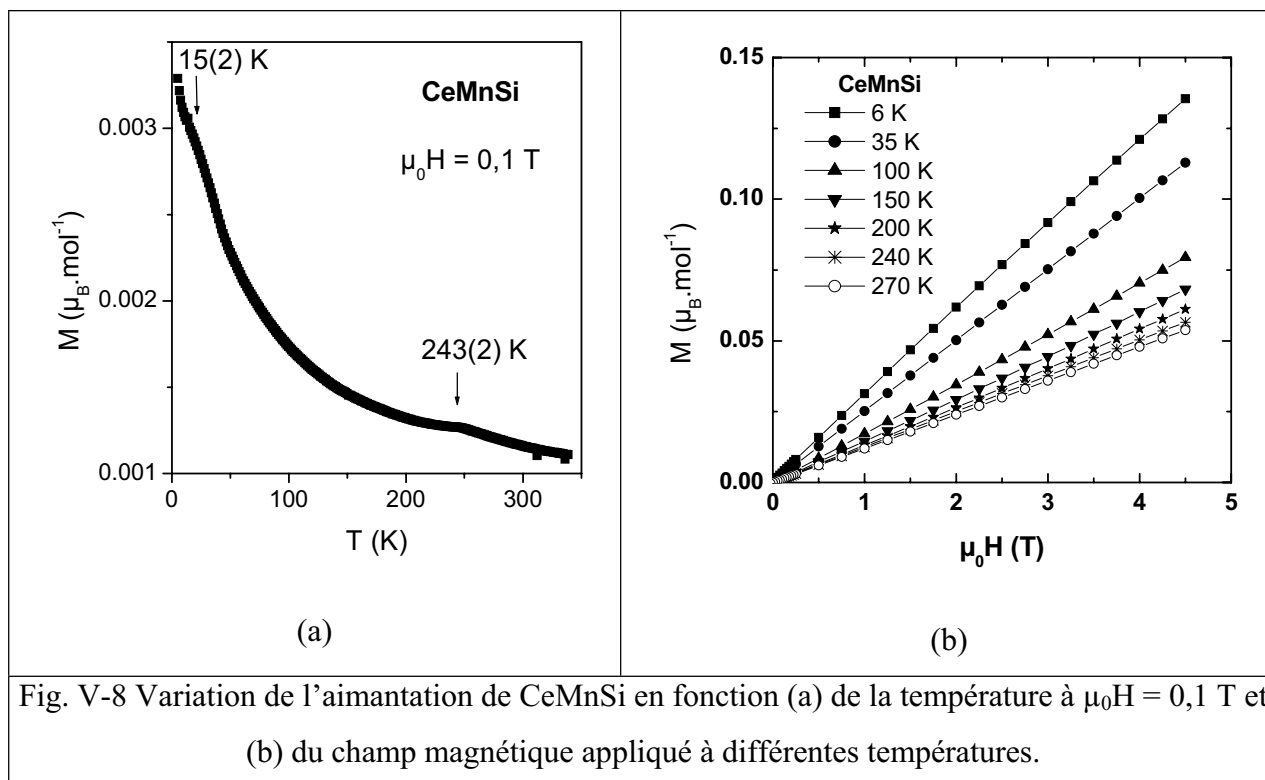


Fig. V-8 Variation de l'aimantation de CeMnSi en fonction (a) de la température à  $\mu_0 H = 0,1$  T et (b) du champ magnétique appliqué à différentes températures.

Les mesures d'aimantation en fonction du champ appliqué (fig. V-8(b)) présentent un comportement linéaire de  $M = f(\mu_0 H)$  quelque soit la température (entre 6 K et 240 K) et pour des champs atteignant 4,5 T.

Ces mesures, réalisées en diminuant le champ appliqué, mettent en évidence l'absence d'aimantation rémanente. Ce comportement est caractéristique d'un état antiferromagnétique.

Une éventuelle contribution de  $\text{CeMn}_2\text{Si}_2$  est négligée compte-tenu de la faible proportion relative de cette impureté et de l'absence de transition magnétique dans le domaine de température étudié [237, 238].

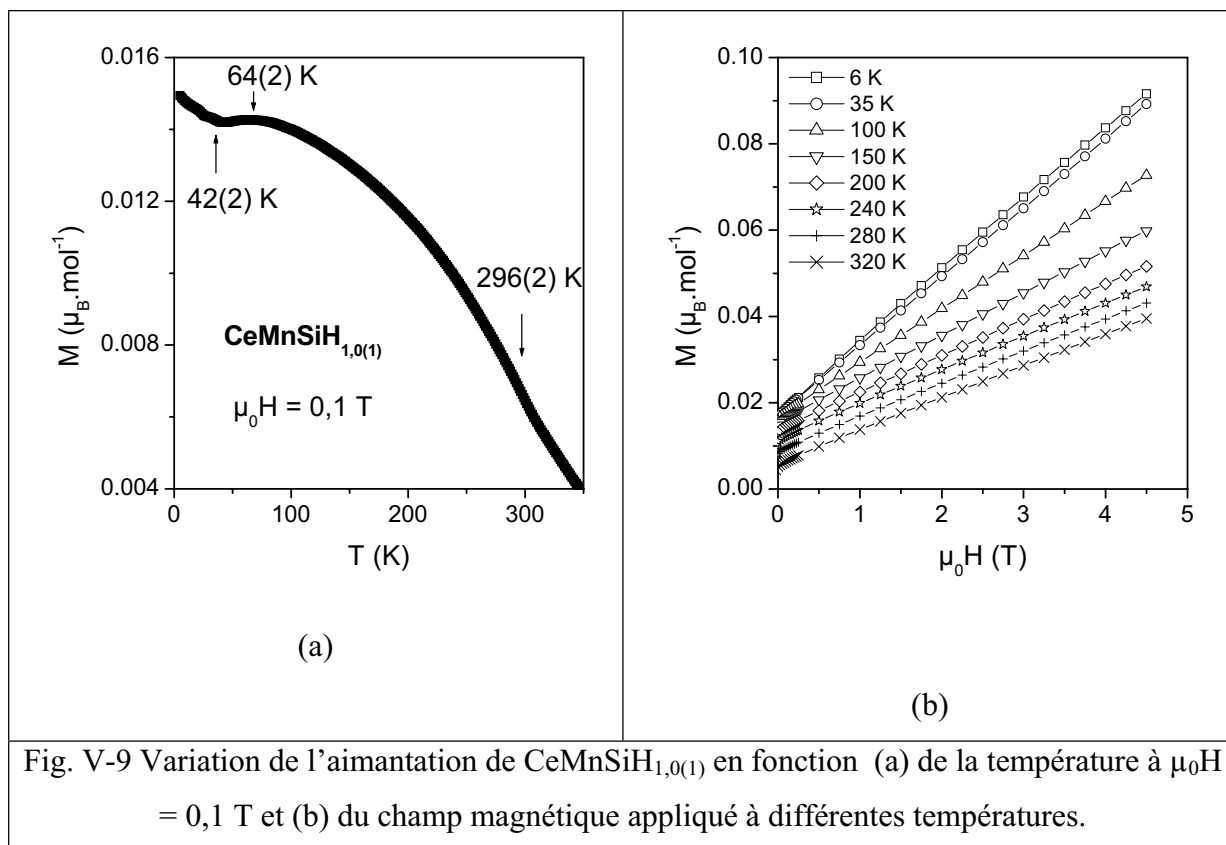


Fig. V-9 Variation de l'aimantation de  $\text{CeMnSiH}_{1,0(1)}$  en fonction (a) de la température à  $\mu_0 H = 0,1 \text{ T}$  et (b) du champ magnétique appliqué à différentes températures.

L'allure des courbes  $M = f(T)$  et  $M = f(\mu_0 H)$  relatives à  $\text{CeMnSiH}_{1,0(1)}$  (fig. V-9) est très différente.

L'aimantation de  $\text{CeMnSiH}_{1,0(1)}$  augmente progressivement et de manière prononcée lorsque la température diminue de 270 K à 64(2) K. Ensuite, elle tend à saturer jusqu'à 42(2) K puis augmente à nouveau en dessous de cette température. A haute température, l'allure de la courbe est caractéristique d'un comportement ferrimagnétique ( $T_c = 296 \text{ K}$ , déterminée par le point d'inflexion de la courbe) du sous-réseau de manganèse.

La variation de l'aimantation suit une fonction linéaire du champ magnétique pour  $0,3 \text{ T} \leq \mu_0 H \leq 4,5 \text{ T}$ , quelle que soit la température. Ce comportement met en évidence la prédominance d'interactions de type antiferromagnétique dans cet hydrure en-dessous de 320 K. La présence d'une aimantation rémanente à  $\mu_0 H = 0 \text{ T}$  indique la présence d'une composante ferromagnétique dans l'aimantation du sous-réseau du manganèse.

Les différentes mesures réalisées ne permettent pas de conclure sur le comportement magnétique du sous-réseau de cérium dans cet hydrure. En effet, l'augmentation de l'aimantation à  $T < 42(2) \text{ K}$  observée sur la courbe  $M = f(T)$  ne peut être attribuée avec certitude ni à l'apparition d'un ordre sur le sous-réseau de cérium, ni à la présence d'une impureté magnétique.

Des mesures par diffraction neutronique sont indispensables pour déterminer avec précision la structure magnétique de  $\text{CeMnSiH}_{1,0(1)}$ .

## V-D Conclusion

Les intermétalliques  $\text{CeMnSi}$  et  $\text{CeMnGe}$  présentent un ordre magnétique du sous-réseau de manganèse à haute température. L'insertion d'hydrogène dans les sites pseudo-tétraédriques  $[\text{Ce}_4]$ , disponibles dans la structure quadratique de type  $\text{CeFeSi}$ , se traduit par une diminution des distances entre les atomes de manganèse dans les plans (001) et par une modification de l'ordre magnétique de ce sous-réseau : l'arrangement des moments portés par les atomes de manganèse, purement antiferromagnétique dans  $\text{CeMnSi}$  et  $\text{CeMnGe}$ , présente une composante ferromagnétique dans leurs hydrures.

Les mesures magnétiques sur  $\text{CeMnGe}$  ont confirmé l'apparition d'un ordre antiferromagnétique sur le sous-réseau de cérium à basse température. Après hydruration, aucune transition magnétique n'est observée à basse température. Cette disparition d'ordre magnétique pourrait s'expliquer par une forte hybridation entre les orbitales des atomes de cérium et celles des atomes d'hydrogène lorsque ce dernier s'insère dans les sites tétraédriques  $[\text{Ce}_4]$ .

Dans le cas de  $\text{CeMnSiH}_{1,0(1)}$ , la contribution du sous-réseau de manganèse à l'aimantation masque celle du sous-réseau de cérium et ne permet donc pas de conclure si l'arrangement antiferromagnétique des atomes de cérium est perturbé par l'hydruration.

Des mesures par diffraction neutronique à différentes températures sont indispensables pour identifier clairement la structure magnétique de ces deux hydrures.



## *Conclusions et perspectives*

Ce travail a été consacré à l'étude expérimentale de l'hydruration des familles d'intermétalliques CeNiX (X = Al, Ga, In, Si, Ge, Sn), CeCuX (X = Ga, Si, Ge, Sn) et CeMnX (Si, Ge). L'objectif était de déterminer l'influence de l'insertion d'hydrogène sur les propriétés structurales, électriques et magnétiques de ces composés et d'en déduire des tendances générales sur la prédominance de l'effet de « pression négative » ou de l'effet « chimique » de l'hydruration.

Les composés CeTX présentent une grande variété de comportements cristallographiques et physiques. Leur hydruration engendre donc diverses modifications de ces propriétés.

D'un point de vue cristallographique :

- les hydrures CeNiInH<sub>1,55(10)</sub>, CeNiSiH<sub>0,8(1)</sub>, CeMnSiH<sub>1,0(1)</sub> et CeMnGeH<sub>1,1(1)</sub> adoptent le même type structural que l'intermétallique initial mais avec une dilatation anistropie de la maille : le paramètre a diminue tandis que le paramètre c augmente ;
- une transition structurale du type hexagonal ZrNiAl ou orthorhombique TiNiSi ou CeCu<sub>2</sub> vers des structures hexagonales de type AlB<sub>2</sub> ou ZrBeSi est observée lors de la formation de CeNiAlH<sub>1,93(5)</sub>, CeNiGaH<sub>1,1(1)</sub>, CeNiGeH<sub>1,6(1)</sub>, CeNiSnH<sub>1,8(1)</sub> et CeCuGaH<sub>0,8(1)</sub> ;
- les hydrures CeCuSiH<sub>1,35(10)</sub>, CeCuGeH<sub>1,0(1)</sub> et CeCuSnH<sub>0,2(1)</sub> présentent des surstructures cristallographiques, parallèlement à l'axe c de la maille hexagonale de type ZrBeSi ou LiGaGe du composé initial et dérivant de ces types structuraux. L'obtention d'un ordre entre les sites tétraédriques [Ce<sub>3</sub>Cu] occupés par l'hydrogène et ceux laissés vacants pourrait expliquer l'apparition de ces surstructures, ainsi que la structure incommensurable de CeCuGaH<sub>0,8(1)</sub>.

Les cinétiques d'hydruration semblent dépendre fortement de ces propriétés cristallographiques : lorsqu'un changement du type structural est observé (CeNiGeH<sub>1,6(1)</sub>, CeNiSnH<sub>1,8(1)</sub>), l'hydrure se forme lentement (respectivement 15 h et 4 h environ) tandis que l'absence de changement structural permet des absorptions rapides (1 min pour CeNiSiH<sub>0,8(1)</sub>, et CeCuSnH<sub>0,2(1)</sub>; 2 min pour CeCuGeH<sub>1,0(1)</sub>; 5 min pour CeNiInH<sub>1,55(10)</sub>; 30 min pour CeCuSiH<sub>1,35(10)</sub>). La cinétique d'absorption lente et nécessitant une température élevée (523 K) de CeMnGe et CeMnSiH n'est pas attribuable à un changement de structure mais à la

différence de la nature des sites disponibles pour l'insertion d'hydrogène ([Ce<sub>4</sub>] au lieu de [Ce<sub>3</sub>Ni]).

Les modifications structurales engendrent aussi une modification des distances interatomiques, de la coordination et de la densité d'états au niveau de Fermi dans ces intermétalliques. La constante de couplage  $J_{cf}$  entre les électrons 4f(Ce) et ceux de conduction est donc influencée et leurs propriétés physiques sont modifiées. Trois grandes catégories de comportements ont été observés.

Tout d'abord, lorsque l'hydrogène s'insère au centre des tétraèdres [Ce<sub>3</sub>Ni], comme cela a été mis en évidence par des expériences de diffraction neutronique ou comme cela a été supposé par l'évolution des distances interatomiques (diminution des distances Ce-Ce dans les tétraèdres [Ce<sub>3</sub>Ni] et augmentation de la hauteur entre l'atome Ni et le plan [Ce<sub>3</sub>]) :

- pour les composés de valence intermédiaire et présentant une température de Kondo élevée ( $J_{cf}$  forte : CeNiGe, CeNiAl et CeNiGa(LTF)), l'hydruration entraîne une température de Kondo plus faible (CeNiGeH<sub>1,6(1)</sub>) voire un état trivalent pour le cérium avec existence de corrélations magnétiques (CeNiAlH<sub>1,93(5)</sub> et CeNiGaH<sub>1,1(1)</sub>). Ces changements de valence s'accompagnent des plus fortes augmentations de volume molaires observées (respectivement +11,6 %, +19,3 % et +23,9 %);
- pour les composés de valence intermédiaire mais présentant des températures de Kondo plus basses ( $J_{cf}$  faible : CeNiIn et CeNiSn), l'hydruration entraîne une transition vers un état trivalent du cérium et l'apparition d'un ordre magnétique du cérium à longue distance.

Ensuite, lorsque l'hydrogène s'insère au centre des tétraèdres [Ce<sub>3</sub>Cu] mais avec apparition de surstructures potentiellement liées à un ordre entre les sites occupés et les sites vacants, l'ordre magnétique du cérium à longue distance disparaît (CeCuGeH<sub>1,0(1)</sub>) ou peut être conservé mais avec une température d'ordre plus basse (CeCuSiH<sub>1,35(10)</sub>, CeCuSnH<sub>0,2(1)</sub>). Ces observations pourraient être expliquées par des phénomènes de frustration magnétique : les environnements différents des atomes de cérium gênent l'apparition de l'ordre magnétique qui nécessite donc des températures plus basses.

Enfin, dans le cas de CeNiSi, CeMnSi et CeMnGe, où l'hydrogène s'insère dans des sites [Ce<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>] ou [Ce<sub>4</sub>], c'est-à-dire à proximité des atomes de cérium, une démagnétisation

(sur le cérium) de l'hydruure par rapport à l'intermétallique initial est observée. Il faut noter que pour ces deux composés au manganèse, la diminution des distances Mn-Mn dans les plans (001) de la structure quadratique engendre une réorientation des spins portés par les atomes de manganèse.

Il semble donc que le site d'insertion de l'hydrogène joue un rôle important sur la modification des propriétés physiques de ces composés :

- si l'hydrogène s'insère dans des tétraèdres  $[Ce_3T]$ , alors l'hybridation entre les atomes d'hydrogène et de cérium est relativement faible et l'effet de pression négative semble prépondérant :  $J_{cf}$  diminue;
- si l'hydrogène est plus hybridé avec le cérium (sites  $[Ce_3Ni_2]$  et  $[Ce_4]$ ), alors l'effet chimique semble prépondérant et une démagnétisation du cérium se produit :  $J_{cf}$  augmente.

Afin de vérifier ces hypothèses, des calculs de structure de bande sur tous ces hydruures sont nécessaires. Les premiers résultats obtenus sur  $CeNiInH_y$  et  $CeCoGeH_y$  semblent confirmer ces déductions expérimentales.

Des expériences de diffraction neutronique sur les deutérures issus de ces intermétalliques seront aussi intéressantes pour résoudre les structures cristallographiques (notamment les surstructures ou les structures incommensurables de  $CeCuXH_y$ ) mais aussi les structures magnétiques de ces composés.

La recherche bibliographique d'autres composés  $CeTX$  ( $T =$  élément de transition ;  $X =$  élément  $np^1$  ou  $np^2$ ) cristallisant dans des structures hydruurables (par exemple  $CeMnAl$  ou  $CeMnGa$  qui adoptent une structure de type  $MgCu_2$  ou des sites  $[Ce_2Mn_2]$  semblent favorables à l'insertion d'hydrogène) est aussi à envisager afin d'approfondir la corrélation entre l'environnement des atomes d'hydrogène, la force de l'hybridation avec les atomes de cérium et l'évolution de  $J_{cf}$ .

## *Références*

- [1] T. Graham, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 156 (1866) 399.
- [2] “Hydride Information Center”, *site de Sandia National Laboratories* [En ligne]. <http://hydpark.ca.sandia.gov> (page consultée le 28 mai 2004).
- [3] G.G. Libowitz, “*The Solid State Chemistry of Binary Metal Hydrides*”, Ed. W.A. Benjamin, Inc, New-York (1965).
- [4] T.R.P. Gibb Jr., “*Primary Solid Hydrides, Progress in Inorg. Chem.*”, Ed. Interscience Publishers, Inc, New-York (1965).
- [5] D.A. Robins, *J. Less-Common Met.*, 1 (1959) 396.
- [6] A.C. Switendick, *J. Less-Common Met.*, 74 (1980) 199.
- [7] T. Takeshita, K.A. Gschneidner Jr., D.K. Thome, O.D. McMasters, *Phys. Rev. B*, 21 (1980) 5636.
- [8] C.E. Lundin, F.E. Lynch, C.B. Magee, *J. Less-Common Met.*, 56 (1977) 19.
- [9] H.H. Van Mal, K.H.J. Buschow, A.R. Miedema, *J. Less-Common Met.*, 35 (1974) 65.
- [10] J. Shinar, I. Jacob, D. Davidov, D. Shaltiel, *Proceeding of International Symposium on Hydrides for Energy Storage, Geilo*, Ed. A.J. Andresen, A.J. Maeland, Pergamon, Oxford (1978) 235.
- [11] D.P. Shoemaker, C.B. Shoemaker, *J. Less-Common Met.*, 68 (1979) 43.
- [12] D.G. Westlake, *J. Less-Common Met.*, 90 (1983) 251.
- [13] D.G. Westlake, *J. Less-Common Met.*, 91 (1983) 1.
- [14] P. Vajeeston, P. Ravindran, R. Vidya, A. Kjekhus, H. Fjellvag, V.A. Yartys, *Phys. Rev. B*, 67 (2003) 014101.
- [15] M.Y. Song, « *Etude cinétique et caractéristiques d’hydruration de l’alliage Mg<sub>2</sub>Ni et du mélange mécano-chimique 2Mg + Ni.* », thèse de doctorat n° 354 de l’université Bordeaux 1, **25 juin 1984**.
- [16] P.C.P. Bouten, A.R. Miedema, *J. Less-Common Met.*, 71 (1980) 147.
- [17] G.G. Libowitz, *J. Phys. Chem.*, 62 (1958) 296.
- [18] N.A. Schultus, W.K. Hall, *J. Chem. Phys.*, 36 (1963) 868.
- [19] J.R. Lacher, *Proc. R. Soc. London. Ser. A.*, 161 (1937) 525.
- [20] E.M. Gray, C.E. Buckley, E.H. Kisi, *Z. Phys. Chem.*, 179 (1993) 85.
- [21] N.E. Paton, B.S. Hickman, D.H. Leslie, *Metall. Trans.*, 2 (1971) 2791.
- [22] G. Sandrock, *J. Alloys Compd.*, 293-295 (1999) 877.
- [23] F.J. Castro, J.-L. Bobet, *J. Alloys Compd.*, 366(1-2) (2004) 303.
- [24] G. Barkhordarian, T. Klassen, R. Bormann, *J. Alloys Compd.*, 364(1-2) (2004) 242.
- [25] J. Huot, M.-L. Tremblay, R. Schulz, *J. Alloys Compd.*, 356-357 (2003) 603.

- [26] L. Zaluski, A. Zaluska, P. Tessier, J.O. Ström-Olsen, R. Schulz, *J. Alloys Compd.*, 227 (1995) 53.
- [27] V. Paul-Boncour, F. Bourée-Vigneron, S.M. Filipek, I. Marchuk, I. Jacob, A. Percheron-Guégan, *J. Alloys Compd.*, 356-357 (2003) 69.
- [28] R. Baddour-Hadjean, J.P. Pereira-Ramos, M. Latroche, A. Percheron-Guégan, *Electrochimica Acta*, 48 (2003) 2813.
- [29] Y.Q. Lei, Y.M. Wu, Q.M. Yang, J. Wu, Q.D. Wang, *Z. Phys. Chem.* 183 (1994) 379.
- [30] S. Orimo, H. Fujii, K. Ikeda, Y. Fujikawa, Y. Kitano, *J. Alloys Compd.*, 253-254 (1997) 94.
- [31] Y. Zhang, S.K. Zhang, L.X. Chen, Y.Q. Lei, Q.D. Wang, *Int. J. Hyd. Energy*, 26 (2001) 801.
- [32] H. Ye, Y.Q. Lei, L.S. Chen, H. Zhang, *J. Alloys Compd.*, 311 (2000) 194.
- [33] T. Abe, *J. Alloys Compd.*, 349 (2003) 279.
- [34] M. Pasturel, J.-L. Bobet, B. Chevalier, *J. Alloys Compd.*, 356-357 (2003) 764.
- [35] S. Ruggeri, L. Rouè, J. Huot, R. Schulz, L. Aymard, J.-M. Tarascon, *J. Power Sources*, 112 (2002) 547.
- [36] R. Garriga, V. Pessey, F. Weill, B. Chevalier, J. Etourneau, F. Cansell, *J. Supercrit. Fluids*, 20 (2001) 55.
- [37] R.G. Leisure, K. Foster, J.E. Hightower, D.S. Agosta, *J. Alloys Compd.*, 356-357 (2003) 283.
- [38] A. Fabre, E. Finot, J. Demoment, S. Contreras, *J. Alloys Compd.*, 356-357 (2003) 372 ;
- [39] M. Uno, K. Yamada, T. Maruyama, H. Muta, S. Yamanaka, *J. Alloys Compd.*, 366 (2004) 101.
- [40] F. Askri, A. Jemni, S. Ben Nasrallah, *Int. J. Hyd. Energy*, 29 (2004) 635.
- [41] J.M. Lawrence, P.S. Riseborough, R.D. Parks, *Rep. Prog. Phys.*, 44 (1981) 1.
- [42] A. Remhof, R.J. Wijngaarden, R. Griessen, *J. Alloys Compd.*, 356-357 (2003) 300.
- [43] J. Kondo, *Progress of Theoretical Physics*, 32(1) (1964) 37.
- [44] M.H. Rudermann, C. Kittel, *Phys. Rev.*, 96 (1954) 99.
- [45] K. Yosida, *Phys. Rev.*, 106 (1957) 893.
- [46] T. Kasuya, *Prog. Theoret. Phys.*, 16 (1956) 45.
- [47] A.S. Edelstein, *J. Magn. Magn. Mater.*, 256 (2003) 430.
- [48] D. Wohlleben, J. Röhler, *J. Appl. Phys.*, 55(6) (1984) 1904.
- [49] P.W. Anderson, *Phys. Rev. B.*, 124 (1961) 41.

- [50] K.D. Schotte, U. Schotte, *Phys. Lett. A*, 55(1) (1975) 38.
- [51] L. Dumoulin, E. Guyon, P. Nedellec, *Phys. Rev. B.*, 16 (1977) 1086.
- [52] N. Andrei, *Phys. Rev. Lett.*, 45 (1980) 379.
- [53] A.S. Edelstein, *Phys. Rev. Lett.*, 20 (1968) 1348.
- [54] B. Coqblin, A. Blandin, *Adv. Phys.*, 17 (1968) 281.
- [55] J.M. Lock, *Proc. Phys. Soc. (London)* B70 (1957) 566.
- [56] S. Doniach, *Physica B*, 91 (1977) 231.
- [57] T. Fujita, T. Suzuki, S. Nishigori, T. Takabatake, H. Fujii, J. Sakurai, *J. Magn. Magn. Mater.*, 108 (1992) 35.
- [58] J.R. Iglesias, C. Lacroix, B. Coqblin, *Phys. Rev. B*, 56(18) (1997) 11820.
- [59] B. Cornut, B. Coqblin, *Phys. Rev. B*, 5(11) (1972) 4541.
- [60] E. Borchì, S. De Gennaro, *Phys. Rev. B*, 14(5) (1976) 1989.
- [61] N.B. Brandt, V.V. Moschalkov *Adv. Phys.*, 33(5) (1984) 373.
- [62] D.D. Koelling, B.D. Dunlap, G.W. Crabtree, *Phys. Rev. B*, 31(8) (1985) 4966.
- [63] S.M.M. Evans, A.K. Bhattacharjee, B. Coqblin, *Physica B*, 171 (1991) 293.
- [64] G.R. Stewart, *Rev. Mod. Phys.*, 73(4) (2001) 797.
- [65] J.C. Gomez Sal, J.I. Espeso, J. Rodriguez Fernandez, N. Marcano, J.A. Blanco; *J. Magn. Magn. Mater.*, 242-245 (2002) 125.
- [66] C. Kittel, “*Physique de l’état solide 7<sup>ème</sup> édition*”, Ed. Dunod, Paris (1998).
- [67] G.R. Stewart, Z. Fisk, M.S. Wire, *Phys. Rev. B*, 30 (1984) 482.
- [68] G.R. Stewart, *Rev. Mod. Phys.*, 56 (1984) 755.
- [69] E.D. Bauer, E.J. Freeman, C. Sirvent, M.B. Maple, *J. Phys.:Condens. Matter*, 13 (2001) 5675.
- [70] J.S. Kim, B. Andraka, G. Fraunberger, G.R. Stewart, *Phys. Rev. B*, 41 (1990) 541.
- [71] K.A. Gschneidner Jr., R. Smoluschowski, *J. Less-Common Met.* (1963) 374. (insérer numéro de volume)
- [72] S. Andenwalla, S.W. Lin, Q.Z. Ran, Z. Zhus, J.B. Ketterson, J.A. Sauls, L. Taillefer, D.G. Hinks, M. Levy, B.K. Sarma, *Phys. Rev. Lett.*, 65 (1990) 2298.
- [73] F. Steglich, J. Aarts, C.D. Bredl, W. Lieke, D. Meschede, W. Franz, H. Schäfer, *Phys. Rev. Lett.*, 43 (1979) 1892.
- [74] J. Bardeen, L.N. Cooper, J.R. Schrieffer, *Phys. Rev.*, 106 (1957) 162 et *Phys. Rev.*, 108 (1957) 1175.
- [75] H.R. Ott, H. Rudigier, T.M. Rice, K. Ueda, Z. Fisk, J.L. Smith, *Phys. Rev. Lett.*, 52 (1984) 1915.



- [76] G. Aeppli, E. Bucher, C. Broholm, J.K. Kjems, J. Baumann, J. Hufnagl, *Phys. Rev. Lett.*, 60 (1988) 615.
- [77] N.D. Mathur, F.M. Grosche, S.R. Julian, I.R. Walker, D.M. Freye, R.K.W. Haselwinner, G.G. Lonzarich, *Nature*, 394 (1998) 615.
- [78] P. Monthoux, G.G. Lonzarich, *Phys. Rev. B*, 63 (2001) 0545291.
- [79] G. Aeppli, Z. Fisk, *Comm. Condens. Matter Phys.*, 16 (1992) 155
- [80] Z. Fisk, J.L. Sarrao, J.D. thompson, D. Mandrus, M.F. Hundley, A. Miglori, B. Bucher, Z. Schlesinger, G. Aeppli, E. Bucher, J.F. DiTusa, C.S. Oglesby, H.-R. Ott, P.C. Canfield, S.E. Brown, *Physica B*, 206-207 (1995) 798.
- [81] L.D. Landau, *Sov. Phys. JETP*, 3 (1957) 920.
- [82] P. Estrela, A. de Visser, F.R. de Boer, G.J. Nieuwenhuys, L.C.J. Pereira, M. Almeida, *Physica B*, 259-261 (1999) 409.
- [83] H.v. Löhneysen, A. Schröder, O. Stockert, *J. Alloys Compd.*, 303-304 (2000) 480.
- [84] M.A. Continentino, *Z. Phys. B*, 101 (1996) 197.
- [85] H.v. Löhneysen, T. Pietrus, G. Portisch, H.G. Schlager, A. Schröder, M. Sieck, T. Trappmann, *Phys. Rev. Lett.*, 72(20) (1994) 3262.
- [86] P. Coleman, *Physica B*, 259-261 (1999) 353.
- [87] O.O. Bernal, D.E. MacLaughlin, H.G. Lukefar, B. Andraka, *Phys. Rev. Lett.*, 75 (1995) 2023.
- [88] E. Miranda, V. Dobrosavljevic, G. Kotliar, *Phys. Rev. Lett*, 78 (1997) 290.
- [89] M.A. Continentino, G.M. Japiassu, A. Troper, *Phys. Rev. B*, 39 (1989) 9734.
- [90] D.C. Koskenmaki, K.A. Gschneidner Jr., N.T. Pancusis, *J. Cryst. Growth*, 22 (1974) 225.
- [91] Ch. Fiez, P. Donzé, J. Sierro, *J. Magn. Magn. Mater.*, 63-64 (1987) 560.
- [92] D.C. Koskenmaki, K.A. Gschneidner Jr., “*Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*”, Ed. K.A. Gschneidner, L. Eyring, Amsterdam, North-Holland (1978) 337.
- [93] O.I. Sumbaev, *Sov. Phys.-Usp*, 21 (1978) 9.
- [94] E. Wuilloud, H.R. Moser, W.-D. Schneider, Y. Baer, *Phys. Rev. B*, 28(12) (1983) 7354.
- [95] J. Osterwalder, H.R. Ott, L. Schlapbach, J. Schefer, P. Fischer, *J. Less-Common Met.*, 94 (1983) 129.
- [96] I.G. Ratishvili, P. Vajda, N.Z. Namoradze, *J. Alloys Compd.*, 231 (1995) 115.
- [97] P. Vajda, *Physica B*, 289-290 (2000) 435.

- [98] A.K. Cheetham, B.E. Fender, *J. Phys. C*, 5 (1972) L35.
- [99] P. Knappe, H. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 487 (1982) 63.
- [100] G.G. Libowitz, J.G. Pack, W.P. Binnie, *Phys. Rev. B*, 6(12) (1972) 4540.
- [101] L. Schlapbach, J. Osterwalder, *Solid State Commun.*, 42 (1982) 271.
- [102] A. Fujimori, N. Tsuda, *Phys. Stat. Sol. B*, 114 (1982) K139.
- [103] I.G. Ratishvili, P. Vajda, *J. Alloys Compd.*, 253-254 (1997) 171.
- [104] M. Wilhem, B. Hillenbrand, *Physica*, 55 (1971) 608.
- [105] B. Hillenbrand, M. Wilhem, *Physics Letters A*, 41(5) (1972) 419.
- [106] S. Miraglia, M. Anne, H. Vincent, D. Fruchart, J.M. Laurant, M. Rossignol, *J. Less-Common Met.*, 153 (1989) 51.
- [107] J.C. Fuggle, F.U. Hillebrecht, Z. Zolnierok, R. Lässer, Ch. Freiburg, O. Gunnarsson, K. Schönhammer, *Phys. Rev. B*, 27(12) (1983) 7330.
- [108] D. Shaltiel, I. Jacob, D. Davidov, *J. Less-Common Met.*, 53 (1977) 117.
- [109] D. Fruchart, F. Vaillant, E. Roudaut, A. Nemoz, X.G. Tessema, *Phys. Stat. Sol. A*, 65 (1981) K19.
- [110] J. Osterwalder, T. Riesterer, L. Schlapbach, F. Vaillant, D. Fruchart, *Phys. Rev. B*, 31(12) (1985) 8311.
- [111] J. Chaboy, J. Garcia, A. Marcelli, *J. Magn. Magn. Mater.*, 104-107 (1992) 661.
- [112] R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen, *Z. Kristallogr.*, 216 (2001) 127.
- [113] W.H. Lee, H.C. Ku, R.N. Shelton, *Phys. Rev. B*, 36(10) (1987) 5739.
- [114] Mita Sen, Saurav Giri, K. Ghoshray, B. Bandyopadhyay, A. Ghoshray, N. Chatterjee, *Solid State Commun.*, 89(4) (1994) 327.
- [115] P. Spatz, K. Gross, A. Züttel, F. Fauth, P. Fischer, L. Schlapbach, *J. Alloys Compd.*, 261 (1997) 263.
- [116] I.I. Bulyk, V.A. Yartys, R.V. Denys, Ya.M. Kalychak, I.R. Harris, *J. Alloys Compd.*, 284 (1999) 256.
- [117] S.K. Malik, P. Raj, A. Sathyamoorthy, K. Shashikala, N. Harish Kumar, Latika Menon, *Phys. Rev. B*, 63 (2001) 172418
- [118] J.-L. Bobet, B. Chevalier, B. Darriet, M. Nakhl, F. Weill, J. Etourneau, *J. Alloys Compd.*, 317-318 (2001) 67.
- [119] J.-L. Bobet, B. Chevalier, F. Weill, J. Etourneau, *J. Alloys Compd.*, 330-332 (2002) 373.
- [120] B. Chevalier, J.-L. Bobet, M.L. Kahn, F. Weill, J. Etourneau, *J. Alloys Compd.*, 334 (2002) 20.

- [121] “*Handbook of Chemistry and Physics*”, 84<sup>th</sup> edition, Ed. D.R. Lide, CRC Press **(2003- 2004)**.
- [122] J.-L. Martin, A. George, “*Traité des matériaux 3 : Caractérisation expérimentale des matériaux II*”, Ed. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes **(1998)**.
- [123] J.-P. Eberhart, “*Analyse structurale et chimique des matériaux*“, Ed. Dunod, Paris **(1997)**.
- [124] J. Rodriguez-Carvajal, *Powder diffraction*, in “*Satellite Meeting of the 15<sup>th</sup> Congress of IUCr*”, Toulouse **(1997)** 127.
- [125] L. Durivault, “Influence de la composition chimique sur le comportement physique des germaniures ternaires appartenant au système Ce-Ni-Ge. Détermination des structures magnétiques », thèse de doctorat n° 2578 de l’université Bordeaux 1, **4 novembre 2002**.
- [126] L. B. VALDES – « Resistivity measurements on germanium for transistors », *Proceedings of the I.R.E.*, 42 **(1954)** 420.
- [127] F. M. Smits – « Measurement of sheet resistivities with the four-point probe », *Bell System Technical Journal* 37(3) **(1958)** 711.
- [128] O. Isnard, S. Miraglia and J. Buschow, *J. Synchrotron Radiat.*, 6 **(1999)** 703.
- [129] A. San Miguel, *Physica B*, 208-209 **(1995)** 177.
- [130] Yu.N. Grin, K. Hiebl, P. Rogl, *J. Less-Comm. Met.*, 110 **(1985)** 299.
- [131] Latika Menon, Aalok Agarwal, S.K. Malik, *Physica B*, 230-232 **(1997)** 201.
- [132] H. Fujii, T. Inoue, Y. Andoh, T. Takabatake, K. Satoh, Y. Maeno, T. Fujita, J. Sakurai, Y. Yamaguchi, *Phys. Rev. B*, 39(10) **(1989)** 6840.
- [133] M. Kurisu, T. Takabatake, H. Fujii, *J. Magn. Magn. Mater.*, 90-91 **(1990)** 469.
- [134] J.P. Kuang, H.J. Cui, J.Y. Li, F.M. Yang, H. Nakotte, E. Brück, F.R. de Boer, *J. Magn. Magn. Mater.*, 104-107 **(1992)** 1475.
- [135] P. Salamakha, M. Konyk, O. Sologub, O. Bodak, *J. Alloys Compd.*, 236 **(1996)** 206.
- [136] B. Chevalier, J. Etourneau, *J. Magn. Magn. Mater.*, 196-197 **(1999)** 880.
- [137] J. Sakurai, D. Huo, D. Kato, T. Kuwai, Y. Isikawa, K. Mori, *Physica B*, 281-282 **(2000)** 98.
- [138] W.H. Lee, H.C. Ku, R.N. Shelton, *Phys. Rev. B*, 36(10) **(1987)** 5739.
- [139] T. Takabatake, Y. Nakazawa, M. Ishikawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 26 Suppl. 26-3 **(1987)** 547.
- [140] H. Oesterreicher, *J. Less-Common Met.*, 30 **(1973)** 225.

- [141] Yu. P. Yarmolyuk, Yu. N. Grin, E.I. Gladyshevsky, *Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR, Ser. A*, 9 (1979) 771.
- [142] R. Ferro, R. Marazza, G. Rambaldi, *Zeitschrift für Metallkunde*, 65 (1974) 37.
- [143] R.V. Skolozdra, O.E. Koretskaya, Yu. K. Gorelenko, *Inorg. Mater.*, 20 (1984) 604.
- [144] I. Igashi, K. Kobayashi, T. Takabatake, M. Kasaya, *J. Alloys Compd.*, 193 (1993) 300.
- [145] A.E. Dwight, M.H. Mueller, R.A. Conner, J.W. Downey, H. Knott, *Trans. Met. Soc. AIME*, 242 (1968) 2075.
- [146] P. Javorsky, L. Havela, V. Sechovsky, H. Michor, K. Jurek, *J. Alloys Compd.*, 264 (1998) 38.
- [147] B. Chevalier, J.-L. Bobet, *Intermetallics*, 9 (2001) 835.
- [148] H. Nakotte, E. Brück, K. Prokes, F.R. de Boer, J.-P. Kuang, H.-J. Cui, J.-Y. Li, F.-M. Yang, *IEEE Trans. Magn.* 30 (1994) 1202.
- [149] S.K. Malik, D.T. Adroja, B.D. Padalia, R. Vijayaraghavan, *Physica B*, 163 (1990) 89.
- [150] A. Iandelli, *J. Less-Comm. Met.*, 90 (1983) 121.
- [151] D. Gignoux, D. Schmitt, M. Zerguine, *Solid State Commun.*, 58(8) (1986) 559.
- [152] A. Iandelli, *J. Alloys Compd.*, 198 (1993) 141.
- [153] F.M. Yang, J.P. Kuang, J.Y. Li, E. Brück, H. Nakotte, F.R. de Boer, X. Wu, Z. Li, Y. Wang, *J. Appl. Phys.*, 69(8) (1991) 4705.
- [154] A.E. Dwight, *Proceedings of the Rare Earth Research Conference, 12<sup>th</sup>, Colorado*, 1 (1976) 480.
- [155] P. Riani, D. Mazzone, G. Zanicchi, R. Marazza, R. Ferro, *Intermetallics*, 5 (1997) 507.
- [156] D.T. Adroja, B.D. Rainford, A.J. Neville, *J. Phys.: Condens. Matter*, 9 (1997) L391.
- [157] N.V. Vekshina, L.Ya. markovskii, YU. D. Kondrashev, T.K. Voevodskaya, *Journal of Applied Chemistry of the USSR, translated from Zhurnal Prikladnoi Khimii*, 44(5) (1971) 970.
- [158] E. Teatum, K. Gschneidner, J. Waber, "Compilation of calculated data useful in predicting metallurgical behaviour of the elements in binary alloy systems", LA-2345, Los Alamos Scientific Laboratory (1960).
- [159] A. Iandelli, *Z. Anorg. Allg. Chem*, 330 (1964) 221.
- [160] A.C. Larson, D.T. Croner, *Acta Cryst.*, 14 (1961) 73.
- [161] E. Rudy, F. Benesovsky, H. Nowotny, L.E. Toth, *Monatshefte für Chemie*, 92 (1961) 692.
- [162] W. Bockelmann, H.-U. Schuster, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 401 (1974) 233.
- [163] C.B. Shoemaker, D.P. Shoemaker, *Acta Cryst.*, 18 (1965) 900.

- [164] P.I. Kropyakevich, V. Ya. Markiv, Ya. Melnyk, *Dopovidi Akademii Nauk Ukrain's'Koi RSR, Seriya A: Fiziko-Tekhnichni Ta Matematichni Nauki*, 8 (1967) 750.
- [165] K. Klepp, E. Parthé, *Acta Cryst. Section B*, 38B (1982) 1105.
- [166] E. Hovestreydt, N. Engel, K. Klepp, B. Chabot, E. Parthé, *J. Less-Common Met.*, 85 (1982) 247.
- [167] H.W. Brinks, V.A. Yartys, B.C. Hauback, *J. Alloys Compd.*, 322 (2001) 160.
- [168] V.A. Yartys, R.V. Denys, B.C. Hauback, H. Fjellvag, I.I. Bulyk, A.B. Riabov, Ya. M. Kalychak, *J. Alloys Compd.*, 330-332 (2002) 132.
- [169] V.A. Yartys, T. Olavesen, B.C. Hauback, H. Fjellvag, H.W. Brinks, *J. Alloys Compd.*, 330-332 (2002) 141.
- [170] D. Jaccard, J. Sierro, in *Valence Instabilities*, Ed. P. Wachter, H. Boppard, North Holland, Amsterdam (1982) 409.
- [171] M. Houshiar, D.T. Adroja, B.D. Rainford, *Physica B*, 223-224 (1996) 268.
- [172] G.M. Sheldrick, "SHELXS-97. Crystal structure solution.", University of Göttingen, Germany (1997).
- [173] P.J. Becker, P. Coppens, *Acta Cryst. A*, 30 (1974) 129.
- [174] D. Kubmann, R. Pöttgen, B. Künnen, G. Kotzyba, R. Müllmann, B.D. Mosel, *Z. Kristallogr.*, 213 (1998) 356.
- [175] B. Buffat, B. Chevalier, M.H. Tuilier, B. Lloret, J. Etourneau, *Solid State Commun.*, 99 (1986) 17.
- [176] N. Harish Kumar, S.K. Malik, *Phys. Rev. B*, 62 (2000) 127.
- [177] I.A. Mydosh, *Spin Glass : An Experimental Introduction*, Ed. Taylor & Francis, London (1993).
- [178] S.F. Matar, B. Chevalier, O. Isnard, J. Etourneau, *J. Mater. Chem.*, 13 (2003) 916.
- [179] D. Huo, J. Sakurai, O. Maruyama, T. Kuwai, Y. Isikawa, *J. Magn. Magn. Mater.*, 226-230 (2001) 202.
- [180] U. Gottwick, K. Gloos, S. Horn, F. Steglich, N. Grewe, *J. Magn. Magn. Mater.*, 47-48 (1985) 536.
- [181] H. Sthioul, D. Jaccard, J. Sierro, *Valence Instabilities*, Ed. P. Wachter et H. Boppard, North-Holland, Amsterdam (1982) p. 443.
- [182] T. Hihara, K. Sumiyama, H. Yamauchi, Y. Homma, T. Suzuki, K. Suzuki, *J. Phys.: Condens. Matter*, 5 (1993) 8425.
- [183] R. Pietri, K. Ingersent, B. Andraka, *Phys. Rev. Lett.*, 86 (2001) 1090.
- [184] A. Mielke, E.-W. Scheidt, J.J. Riesger, G.R. Stewart, *Phys. Rev. B*, 48 (1993) 13985.

- [185] P. Martinez Samper, A. Izquierdo, H. Suderow, J. Rodriguez Fernandez, J.I. Espeso, F.G. Aliev, J.C. Gomez Sal, S. Vieira, *Eur. Phys. J. B*, 28 (2002) 103.
- [186] A.J. Millis, *Phys. Rev. B*, 48 (1993) 7183.
- [187] A.H. Castro Neto, B.A. Jones, *Phys. Rev. B*, 62 (2000) 14975.
- [188] B. Andraka, J.S. Kim, G.R. Stewart, Z. Fisk, *Phys. Rev. B*, 44 (1991) 4371.
- [189] J.S. Kim, C.S. Jee, W.W. Kim, B. Andriaka, P. Kumar, G.R. Stewart, *Phys. Rev. B*, 44 (1991) 7473.
- [190] M. Hatatani, T. Moriya, *J. Phys. Soc. Japan*, 64 (1995) 3434.
- [191] Y. Isikawa, T. Mizushima, N. Fukushima, T. Kuwai, J. Sakurai, H. Kitazawa, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 65 (1996) Suppl. B, 117.
- [192] Y. Isikawa, T. Kuwai, T. Mizushima, T. Abe, G. Nakamura, J. Sakurai, *Physica B*, 281-282 (2000) 365.
- [193] D. Huo, T. Kuwai, T. Mizushima, Y. Isikawa, J. Sakurai, *Physica B*, 312-313 (2002) 232.
- [194] K. Ghoshray, B. Bandyopadhyay, Mita Sen, A. Ghoshray, N. Chatterjee, *Phys. Rev. B*, 47(13) (1993) 8277.
- [195] Ruma Ray, B. Bandyopadhyay, A. Ghoshray, Mita Sen, K. Ghoshray, N. Chatterjee, *J. Phys. Chem. Solids*, 57(12) (1996) 1881.
- [196] S.F. Matar, B. Chevalier, V. Eyert, J. Etourneau, *Solid State Sciences*, 5 (2003) 1385.
- [197] D.T. Adroja, B.D. Rainford, *J. Magn. Magn. Mater.*, 135 (1994) 333.
- [198] M.F. Hundley, P.C. Canfield, J.D. Thompson, Z. Fisk, J.M. Lawrence, *Phys. Rev. B*, 42 (1990) 6842.
- [199] V.A. Yartys, B. Ouladdiaf, O. Isnard, O. Yu. Khyzhun, K.H.J. Buschow, *J. Alloys Compd.*, 359 (2003) 62.
- [200] B. Chevalier, J. Etourneau, *J. Mater. Chem.*, 9 (1999) 1789.
- [201] H. Kitazawa, C. Schank, S. Thies, B. Seidel, C. Geibel, F. Steglich, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 61 (1992) 1461.
- [202] A. Schröder, R. Van den Berg, H.v. Löhneysen, W. Paul, H. Lueken, *Solid State Commun.*, 65 (1988) 99.
- [203] E. Segal, W.E. Wallace, *J. Solid State Chem.*, 13 (1975) 201.
- [204] M. Kasaya, H. Suzuki, K. Katoh, M. Inoue, T. Yamaguchi, *Phys. Properties Actinide Rare Earth Comp. JJAP Ser. 8* (1993) 223.
- [205] J.A. Blanco, M. de Podesta, J.I. Espeso, J.C. Gomez Sal, C. Lester, K.A. McEwen, N. Patrikios, J. Rodriguez Fernandez, *Phys. Rev. B*, 49 (1994) 15126.

- [206] Y. Echizen, K. Umeo, S. Hamashima, T. Fujita, T. Takabatake, N. Kobayashi, I. Oguro, *Solid State Commun.*, 115 (2000) 587.
- [207] D.V. Schur, S.Yu. Zaginaichenko, Z.A. Matysina, I. Smityukh, V.K. Pishuk, *J. Alloys Compd.*, 330-332 (2002) 70.
- [208] A. Pasturel, F. Liautaud, C. Colinet, C. Allibert, A. Percheron-Guégan, J.C. Achard, *J. Less-Common Met.*, 96 (1984) 93.
- [209] T. Takabatake, Y. Nakazawa, M. Ishikawa, T. Sakakibara, K. Koga, I. Oguro, *J. Magn. Magn. Mater.*, 76-77 (1988) 87.
- [210] A. Brückl, K. Neumaier, Ch. Probst, K. Andres, S.J. Flaschin, A. Kratzer, G.M. Kalvius, T. Takabatake, *Physica B*, 240 (1997) 199.
- [211] G.M. Kalvius, A. Kratzer, G. Grosse, D.R. Noakes, R. Wäppling, H.v. Löhneysen, T. Takabatake, Y. Echizen, *Physica B*, 289-290 (2000) 256.
- [212] G.M. Kalvius, A. Kratzer, K.H. Münch, F.E. Wagner, S. Zwirner, H. Kobayashi, T. Takabatake, G. Nakamoto, H. Fujii, S.R. Kreitzman, R. Kiefl, *Physica B*, 186-188 (1993) 412.
- [213] H. Kobayashi, F.E. Wagner, G.M. Kalvius, T. Takabatake, *Hyperfine Interaction.*, 98 (1994) 515.
- [214] R.D. Hoffmann, R. Pöttgen, D. Kußmann, D. Niepmann, H. Trill, B.D. Mosel, *Solid State Sciences*, 4 (2002) 481.
- [215] T. Spataru, G. Principi, V. Kuncser, W. Keune, V.A. Yartys, *J. Alloys Compd.*, 366 (2004) 81.
- [216] “Logiciels de traitement de données de diffraction de poudres et de monocristaux”, *site du Laboratoire Léon Brillouin* [En ligne]. <http://www-llb.cea.fr/menl/softs.html> (page consultée le 4 juin 2004).
- [217] W.C. Hamilton, *Acta Cryst.*, 18 (1965) 502.
- [218] W.H. Lee, F.A. Yang, C.R. Shih, H.D. Yang, *Phys. Rev. B*, 50(9) (1994) 6523.
- [219] I. Mayer, I. Felner, *J. Solid State Chem.*, 7 (1973) 292.
- [220] O. Bodak, P. Salamakha, O. Sologub, *J. Alloys Compd.*, 256 (1997) L8.
- [221] B. Chevalier, E. Gaudin, F. Weill, J.-L. Bobet, *Intermetallics*, 12 (2004) 437.
- [222] P. Raj, A. Sathyamoorthy, K. Shashikala, C.R. Venkateswara Rao, S.K. Malik, *Solid State Comm.*, 120 (2001) 375.
- [223] Z. Li, Y. Wang, J. Luo, X. Cai, W. Yao, D. Jin, *Physica C*, 185-189 (1991) 2635.
- [224] E. Bauer, E. Gratz, N. Pillmayr, D. Gignoux, D. Schmitt, *J. Magn. Magn. Mater.*, 76-77 (1988) 131.

- [225] C.F. Hague, J.-M. Mariot, L. Journel, J.-J. Gallet, A. Rogalev, G. Krill, J.-P. Kappler, *J. Electron Spectrosc. Related Phenom.*, 110-111 **(2000)** 179.
- [226] J. Sakurai, K. Kegai, K. Nishimura, Y. Ishikawa, K. Mori, *Physica B*, 186-188 **(1993)** 583.
- [227] H. Nakotte, E. Brück, K. Prokes, J.H.V.J. Brabers, F.R. de Boer, L. Havela, K.H.J. Buschow, F. Yang, *J. Alloys Compd.*, 207-208 **(1994)** 245.
- [228] G.M. Kalvius, A. Kratzer, H. Nakotte, D.R. Noakes, C.E. Stronach, R. Wäppling, *Physica B*, 289-290 **(2000)** 252.
- [229] D.R. Noakes, G.M. Kalvius, H. Nakotte, E. Schreier, R. Wäppling, *Physica B*, 312-313 **(2002)** 292.
- [230] R. Welter, G. Venturini, B. Malaman, *J. Alloys Compd.*, 206 **(1994)** 55.
- [231] R. Welter, G. Venturini, E. Ressouche, B. Malaman, *J. Alloys Compd.*, 228 **(1995)** 59.
- [232] O.I. Bodak, E.I. Gladyshevskii, P.I. Kripyakevich, *J. Struct. Chem.*, 6(6) **(1970)** 935.
- [233] R. Welter, I. Ijjaali, G. Venturini, B. Malaman, *J. Alloys Compd.*, 265 **(1998)** 196.
- [234] R. Welter, G. Venturini, E. Ressouche, B. Malaman, *J. Alloys Compd.*, 218 **(1995)** 204.
- [235] B. Chevalier, S.F. Matar, *Phys. Rev. B*, soumise.
- [236] H. Kido, T. Hoshikawa, M. tagami, M. Shimada, M. Koizumi, *J. Ceram. Assoc. Jpn.*, 94(1) **(1986)** 232.
- [237] J.A. Fernandez-Baca, P. Hill, B.C. Chakoumakos, N. Ali, *J. Appl. Phys.*, 79(8) **(1996)** 5398.
- [238] M.V. Lalic, J. Mestnik-Filho, A.W. Carbonari, R.N. Saxena, *J. Magn. Magn. Mater.*, 272-276 **(2004)** 633.
- [239] E. Prince, « Mathematical aspects of Rietveld Refinement », dans *The Rietveld method*, Ed. R.A. Young, International Union of Crystallography, Oxford University Press **(1993)** p.52.



## *Annexe 1*

### **Comparaison entre deux affinements par le test de Hamilton.**

Le test de Hamilton [217, 239] permet de comparer les résultats de deux affinements structuraux par une méthode de moindres carrés (par exemple la méthode de Rietveld), à condition que les deux hypothèses structurales ne diffèrent que par des degrés de contraintes (ou de liberté) sur quelques paramètres affinés (par exemple une agitation thermique isotrope ou anisotrope ; un atome en  $00z$  ou en  $0yz$  ; ...).

En effet, en diminuant le nombre de contraintes, le nombre de paramètres à affiner augmente. Il est alors difficile de savoir si une légère amélioration des facteurs de confiance est due à une meilleure hypothèse structurale ou à un effet purement mathématique sur le calcul de ces facteurs.

Soit  $R_{wp}(0)$  et  $R_{wp}(1)$  le résidu pondéré du diagramme de poudre dans les hypothèses non contrainte (0) et contrainte (1) respectivement. Le rapport  $R = R_{wp}(1)/R_{wp}(0)$  est calculé et doit donc être supérieur à 1.

Ce résultat est comparé à une valeur  $R_{b,n-m,\alpha}$ , tabulée par Hamilton, qui correspond à l'amélioration attendue d'un point de vue purement mathématique. Cette valeur dépend :

- de la différence entre les nombres de paramètres affinés dans l'hypothèse 1 et dans l'hypothèse 0 (notée  $b$ ).
- du nombre de degrés de liberté dans l'hypothèse 0 (noté  $n-m$  avec  $n$  = nombre de réflexions observées ;  $m$  = nombre de paramètres affinés).
- de la probabilité d'erreur commise en écartant l'hypothèse 1 (noté  $\alpha$ ).

Les facteurs  $b$  et  $n-m$  dépendant des affinements, le but est de trouver la plus petite valeur de  $\alpha$  pour laquelle  $R > R_{b,n-m,\alpha}$ . Selon Hamilton, une valeur de  $\alpha \leq 5\%$  permet en général de rejeter l'hypothèse 1.

#### Exemple 1:

Dans le cas de l'affinement de la structure de CeCuSn d'après la diffraction des neutrons (paragraphe IV-B-4), deux hypothèses structurales sont émises : une structure hexagonale désordonnée de type  $CaIn_2$  dans laquelle Cu et Sn partagent le même site cristallographique (hypothèse 1, 14 paramètres affinés) ou une structure hexagonale ordonnée

de type LiGaGe dans laquelle Cu et Sn ont chacun leur propre site (hypothèse 0, 17 paramètres affinés).

Les résultats de l'affinement permettent d'obtenir (voir tableau IV-1) :

- $R = R_{wp}(1)/R_{wp}(0) = 1,037$  ;
- $b = 17 - 14 = 3$  ;
- $n-m = 115 - 17 = 98$ .

Les tables de Hamilton donnent  $R_{3;98;0,10} = 1,032$  et  $R_{3;98;0,05} = 1,040$ . On a donc :

$$R_{3;98;0,10} < R < R_{3;98;0,05}$$

La probabilité de commettre un erreur en écartant l'hypothèse structurale «  $CaIn_2$  » est donc comprise entre 5 % et 10 %.

### Exemple 2 :

Dans le cas de l'affinement de la structure de  $CeNiSiD_{1,2(1)}$  (paragraphe III-D-1), la prise en compte d'un facteur d'agitation thermique isotrope du nickel (hypothèse 1, 29 paramètres affinés) donne un résidu pondéré  $R_{wp}(1) = 0,119$  . En considérant un facteur d'agitation thermique anisotrope (hypothèse 0, 31 paramètres affinés), le résidu pondéré devient  $R_{wp}(0) = 0,108$ .

Il vient donc :

- $R = 0,119/0,108 = 1,102$
- $b = 31 - 29 = 2$
- $n-m = 125 - 31 = 94$

Selon les tables de Hamilton,  $R > R_{2;94;0,005} (= 1,058)$ . Rejeter l'hypothèse d'une agitation isotrope entraîne donc une probabilité d'erreur maximale de 0,5 %. L'hypothèse d'une agitation thermique anisotrope du nickel est donc validée par ce test.

## *Liste des tableaux*

- Tableau I-1 Classification périodique des éléments donnant leur électronégativité (échelle de Pauling) et les différents hydrures formés.
- Tableau II-1 Propriétés thermochimiques des différents éléments [121] et caractéristiques des produits commerciaux utilisés lors les synthèses.
- Tableau III-1 Structures cristallines des intermétalliques CeNiX et CeCuX (X = Al, Ga, In, Si, Ge, Sn) dérivant de la structure hexagonale de type AlB<sub>2</sub>.
- Tableau III-2 Données cristallographiques concernant CeNiGe et CeNiGeH<sub>1,6(1)</sub>.
- Tableau III-3 Données cristallographiques et affinement structural de CeNiGa(HTF)
- Tableau III-4 Positions atomiques et facteurs d'agitation isotropes équivalents  $U_{eq}$  de CeNiGa(HTF).
- Tableau III-5 Facteurs d'agitation thermique anisotropes  $U^{ij}$  pour CeNiGa(HTF).
- Tableau III-6 Distances interatomiques (Å) sélectionnées pour les deux variétés allotropiques de CeNiGa.
- Tableau III-7 Paramètres atomiques pour CeNiSnH<sub>1,8(1)</sub> (groupe d'espace P6<sub>3</sub>/mmc, paramètres de maille a = 4,392(2) Å et c = 8,543(2) Å).
- Tableau III-8 Données expérimentales de diffraction des rayons X sur poudre de CeNiSnH<sub>1,8(1)</sub>.
- Tableau III-9 Distances interatomiques dans CeNiSn et ses hydrures.
- Tableau III-10 Résultats de l'exploitation des spectres Mössbauer <sup>119</sup>Sn des différents stannures dérivant de CeNiSn et de leurs hydrures. IS est le déplacement chimique, QS l'éclatement quadrupolaire et  $\Gamma_i$  les largeurs à mi-hauteur.

- Tableau III-11 Résultats de l'affinement de type Rietveld sur les diffractogrammes de neutrons de CeNiSi et CeNiSiD<sub>1,2(1)</sub>.
- Tableau III-12 Liste des positions équivalentes du site 8b occupé par D1. Les deux positions d'une même colonne ne peuvent pas être occupées simultanément.
- Tableau III-13 Distances interatomiques dans CeNiSi et CeNiSiD<sub>1,2(1)</sub> calculées d'après les résultats donnés au tableau III-11.
- Tableau III-14 Paramètres de maille et volumes molaires des intermétalliques isostructuraux RENiSi (RE = La, Ce, Nd) et de leurs hydrures (\* ce travail).
- Tableau III-15 Récapitulatif des propriétés structurales de CeNiX (X = Al, Ga, In, Si, Ge, Sn) et de leurs hydrures déterminées au cours de ce travail.
- Tableau IV-1 Comparaison de l'affinement de la structure de CeCuSn (diffraction des neutrons) dans les structures hexagonales de type CaIn<sub>2</sub> et LiGaGe.

## *Liste des figures*

- Fig. I-1 Courbes pression-composition-température théorique (a) et détermination des constantes thermodynamiques par la loi de Van't Hoff (b).
- Fig I-2 (a) Diffractogrammes de rayons X des matériaux  $Mg_{1-x}Ti_xNi$  ( $x = 0 ; 0,1 ; 0,3 ; 0,5$ ) après 72 h de broyage sous argon ; (b) Evolution de la capacité en cyclage de ces mêmes matériaux ; (c) Diffractogrammes de rayons X sur les électrodes après 12 cycles (les pics de très grande intensité sont attribués au support de l'électrode).
- Fig. I-3 (a) Diffractogrammes de rayons X sur  $MgNi$  broyé 96 h sous argon avant et après revêtement par du cuivre en milieu fluide supercritique ; l'insert montre un cliché MEB d'électrons rétrodiffusés de la poudre après dépôt de cuivre (points blancs) ; (b) comportement en cyclage des deux matériaux précédents.
- Fig. I-4 Diagramme énergétique des composés à base de Ce :  $E_F$  est l'énergie au niveau de Fermi et  $E_{4f}$  l'énergie des orbitales 4f du cérium.
- Fig. I-5 Signe de la fonction de couplage  $J_{RKKY}$  et type de couplage en fonction de la position atomique  $n_i$ .
- Fig I-6 Diagramme de Doniach donnant les énergies des interactions de type Kondo et RKKY en fonction de  $J_{cf}$ .
- Fig I-7 Diagramme de Doniach donnant l'évolution de la température d'ordre en fonction de  $J_{cf}$ .
- Fig I-8 Diagramme de phase magnétique de  $UPt_3$  [72] déterminé à partir de mesures sur un monocristal ; le champ est perpendiculaire à l'axe c.
- Fig I-9 Diagramme de phase magnétique de  $CePd_2Si_2$  [77]. L'insert met en évidence le caractère non-liquide de Fermi avec une évolution de la résistivité en  $T^{1,2}$ .
- Fig. I-10 (a) diagramme de phase (P,T) du cérium ; (b) évolution du rayon des terres rares en fonction de leur valence [41].
- Fig. I-11 Variation de l'aimantation en fonction du champ et à différentes températures pour différents hydrures de cérium [95].
- Fig I-12 Positionnement de divers composés ternaires equiatomiques dans le diagramme de Doniach [57].
- Fig II-1 Schéma du four à arc.
- Fig II-2 Schéma du four à lévitation (ou haute fréquence, ou à induction).
- Fig II-3 Appareillages utilisés pour l'hydruration des composés intermétalliques : (a) appareil de haute précision PCT03 ; (b) appareil standard.

- Fig II-4 Schéma du processus d'émission d'un rayonnement X par un atome excité par un faisceau d'électrons (d'après [122]).
- Fig II-5 Schéma de principe de la microsonde électronique.
- Fig. II-6 Schéma de fonctionnement du magnétomètre à SQUID.
- Fig II-7 Schéma de principe de mesure de la résistivité électrique par la méthode des « 4 pointes ».
- Fig. II-8 Principe des mesures de chaleur spécifique à l'aide d'un PPMS.
- Fig. III-1 Structure hexagonale de type  $AlB_2$ .
- Fig. III-2 Structures types (a) hexagonale de type  $CaIn_2$  et (b) orthorhombique de type  $CeCu_2$ .
- Fig. III-3 Structure hexagonale de type  $ZrBeSi$ .
- Fig. III-4 Structure hexagonale de type  $LiGaGe$ .
- Fig. III-5 Structures types (a) orthorhombique de type  $TiNiSi$  et (b) hexagonale de type  $ZrNiAl$ .
- Fig. III-6 Structure quadratique de type  $LaPtSi$ .
- Fig. III-7 Cinétiques d'absorption (et éventuellement désorption) d'hydrogène de  $CeNiX$  ( $X = Si, Ge, In, Sn$ ).
- Fig. III-8 Diffractogrammes de rayons X ( $Cu K_{\alpha}$ ) sur poudre pour  $CeNiGe$  et son hydrure  $CeNiGeH_{1,6(1)}$ .
- Fig. III-9 Clichés de diffraction électronique sur  $CeNiGeH_{1,6(1)}$  selon les directions (a)  $[0 \bar{1} 0]$  et (b)  $[1 \bar{1} 0]$ .
- Fig III-10 Variation de la susceptibilité magnétique de  $CeNiGe$  et  $CeNiGeH_{1,6(1)}$  en fonction de la température. Les courbes en trait continu représente la variation calculée selon le modèle de Lawrence [41].
- Fig. III-11 Variation de la résistivité électrique réduite de  $CeNiGe$  et de son hydrure en fonction du logarithme de la température.
- Fig. III-12 Variation thermique du pouvoir thermoélectrique de  $CeNiGe$  et  $CeNiGeH_{1,6(1)}$ .
- Fig III-13 Diffractogramme de rayons X sur poudre pour  $CeNiGa$  recuit à  $600^{\circ}C$  (LTF) et recuit à  $800^{\circ}C$  (HTF).

- Fig. III-14 Evolution thermique de la résistivité électrique réduite des deux variétés allotropiques de CeNiGa. L'insert met en évidence la dépendance thermique de la contribution magnétique à la résistivité de CeNiGa HTF.
- Fig. III-15 Evolution thermique de la susceptibilité magnétique molaire des deux variétés allotropiques de CeNiGa.
- Fig. III-16 Diffractogrammes de rayons X sur poudre sur les hydrures CeNiGaH<sub>1,1(1)</sub> issus de (a) CeNiGa LTF et (b) CeNiGa HTF.
- Fig. III-17 Clichés de diffraction électronique selon l'axe de zone  $[0\bar{1}0]$  sur (a) CeNiGaH<sub>1,1(1)</sub> et (b) CeNiGeH<sub>1,6(1)</sub>.
- Fig. III-18 Dépendance thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique de CeNiGa(HTF) et CeNiGaH<sub>1,1(1)</sub>.
- Fig. III-19 Variation thermique de la susceptibilité magnétique de CeNiGaH<sub>1,1(1)</sub>, mesurée sous un champ magnétique  $\mu_0H = 0,05$  T en modes zero-field-cooled (ZFC) et field-cooled (FC).
- Fig. III-20 Dépendance au champ magnétique appliqué de l'aimantation de CeNiGaH<sub>1,1(1)</sub> mesurée à 2 K, en augmentant puis diminuant le champ. L'insert met en évidence le comportement aux faibles champs.
- Fig III-21 Spectres d'absorption X au seuil L<sub>III</sub> du cérium pour les deux variétés allotropiques de CeNiGa et leur hydrure commun. Les courbes ont été décalées verticalement pour une plus grande lisibilité.
- Fig. III-22 Variation de la résistivité électrique de CeNiGaH<sub>1,1(1)</sub> en fonction du logarithme de la température. L'insert met en évidence le comportement à basse température ; la courbe en trait continu correspond au paramétrage en  $-A\log T$ .
- Fig. III-23 Variations thermiques du pouvoir thermoélectrique des deux variétés allotropiques CeNiGa(LTF) et CeNiGa(HTF) et de leur hydrure CeNiGaH<sub>1,1(1)</sub>.
- Fig. III-24 Variation thermique de la chaleur spécifique de CeNiGaH<sub>1,1(1)</sub> en l'absence de champ magnétique. Les données expérimentales sont représentées en points pleins, le paramétrage en trait continu et la contribution des effets champ cristallin en cercles vides. L'insert met en évidence le comportement à basse température.
- Fig. III-25 Dépendance thermique de la chaleur spécifique de CeNiGaH<sub>1,1</sub>. L'insert met en évidence l'évolution en  $\log T$  à basse température.
- Fig. III-26 Variation de la chaleur spécifique de CeNiGaH<sub>1,1(1)</sub> divisée par la température en fonction de la température et pour différents champs magnétiques appliqués.
- Fig. III-27 Evolution de la susceptibilité magnétique molaire en fonction de la température pour CeNiAl et l'hydrure CeNiAlH<sub>1,93</sub> (d'après [118]). L'insert représente la

dépendance de l'inverse de la susceptibilité de l'hydrure en fonction de la température.

Fig. III-28 Spectres d'absorption X au seuil  $L_{III}$  du cérium, réalisés à température ambiante, pour  $CeNiAl$  et  $CeNiAlH_{1,93(5)}$ .

Fig. III-29 Variation thermique de l'aimantation de  $CeNiAlH_{1,93(5)}$ .

Fig. III-30 Variation thermique de la résistivité réduite de  $CeNiAlH_{1,93(5)}$ . L'insert met en évidence le comportement à basse température.

Fig. III-31 Diffractogrammes de rayons X ( $Cu K\alpha$ ) sur poudre de l'intermétallique  $CeNiIn$  et son hydrure  $CeNiInH_{1,55(10)}$ .

Fig. III-32 Variation thermique de la susceptibilité magnétique de  $CeNiIn$  et  $CeNiInH_{1,55(10)}$ .

Fig. III-33 Comportement magnétique de  $CeNiInH_{1,55(10)}$ : (a) variation thermique de l'aimantation à basse température et (b) variation avec le champ appliqué de l'aimantation.

Fig. III-34 Variation thermique de la résistivité électrique réduite pour  $CeNiIn$  et  $CeNiInH_{1,55(10)}$ .

Fig. III-35 Densités d'états calculées sans polarisation de spins pour (a)  $CeNiIn$  et (b) pour la maille dilatée de l'hydrure (sans prise en compte des atomes d'hydrogène).

Fig. III-36 Diffractogramme de rayons X de l'hydrure  $CeNiSnH_{1,8(1)}$ .

Fig. III-37 Clichés de diffraction électronique de l'hydrure  $CeNiSnH_{1,8(1)}$  selon les axes de zone  $[1\bar{1}0]$ ,  $[0\bar{1}0]$  et  $[001]$ .

Fig. III-38 Projections de la structure cristalline de  $CeNiSn$  et  $CeNiSnH_{1,0(1)}$  dans le plan (100) et de celle de  $CeNiSnH_{1,8(1)}$  dans le plan (001). Les cercles blancs, gris et noirs représentent respectivement les atomes Ce, Ni et Sn.

Fig. III-39 Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique de  $CeNiSn$  et  $CeNiSnH_{1,8(1)}$  sous un champ appliqué  $\mu_0H = 2,5$  T. La ligne continue représente le paramétrage de la courbe prenant en compte les effets de champ cristallin et de champ moléculaire (voir texte).

Fig. III-40 Dépendance thermique de l'aimantation divisée par le champ appliqué ( $\mu_0H = 0,05$  T) de  $CeNiSnH_{1,0(1)}$  et  $CeNiSnH_{1,8(1)}$ .

Fig. III-41(a) Dépendance de l'aimantation de  $CeNiSnH_{1,8(1)}$  au champ appliqué à  $T = 2$  K. Les mesures ont été réalisées à champ décroissant.

Fig III-41(b) Dépendance thermique des parties réelle et imaginaire de la susceptibilité alternative de  $CeNiSnH_{1,8(1)}$  sous un champ alternatif de  $2 \cdot 10^{-4}$  T et de fréquence 12,5 Hz.



- Fig. III-42 Variation de l'aimantation de  $\text{CeNiSnH}_{1,0(1)}$  en fonction du champ appliqué.
- Fig. III-43 Variation thermique de la résistivité électrique réduite des hydrures  $\text{CeNiSnH}_{1,0(1)}$  et  $\text{CeNiSnH}_{1,8(1)}$ .
- Fig. III-44 Variations thermiques de la chaleur spécifique de  $\text{CeNiSnH}_{1,0(1)}$  et  $\text{CeNiSnH}_{1,8(1)}$ . L'insert met en évidence le comportement de  $C_p/T = f(T^2)$  ainsi que le paramétrage avec la loi  $C_p/T = \gamma + \beta T^2$  en trait continu.
- Fig. III-45 Cinétique de première absorption d'hydrogène par  $\text{Ce}(\text{Ni}_{0,82}\text{Cu}_{0,18})\text{Sn}$  et  $\text{CeNiSn}$ .
- Fig. III-46(a) Dépendance thermique de l'aimantation divisée par le champ ( $\mu_0 H = 0,02$  T) pour  $\text{CeNi}_{0,82}\text{Cu}_{0,18}\text{Sn}$  (en insert) et son hydrure.
- Fig III-46(b) Dépendance de l'aimantation au champ appliqué à  $T = 2$  K pour  $\text{CeNi}_{0,82}\text{Cu}_{0,18}\text{Sn}$  et son hydrure. Les mesures ont été réalisées à champ décroissant.
- Fig. III-47 Spectre d'absorption Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$  de  $\text{CeNiSnH}_y$  ((a)  $y = 0$  ; (b)  $y = 1,0(1)$  ; (c)  $y = 1,8(1)$ ) mesurés à 293 K. Les symboles représentent les données expérimentales tandis que les lignes représentent le résultat de la déconvolution des courbes.
- Fig. III-48 Spectres d'absorption Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$  des hydrures  $\text{CeNiSnH}_{1,8(1)}$  à (a)  $T = 41$  K, (b)  $T = 9,9$  K, (c)  $T = 4,2$  K et (d)  $\text{LaNiSnH}_{2,0(1)}$  à  $T = 4,2$  K.
- Fig. III-49 Spectre d'absorption Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$  de (a)  $\text{Ce}(\text{Ni}_{0,82}\text{Cu}_{0,18})\text{SnH}_{1,7(1)}$  et (b)  $\text{CeNiSnH}_{1,8(1)}$  mesurés à  $T = 4,2$  K.
- Fig. III-50 Spectre d'absorption Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$  de  $\text{CeNiSnH}_{1,0(1)}$  à  $T = 10$  K (a),  $T = 4,2$  K (b) et  $\text{CeNiSn}$  à cette dernière température (c).
- Fig. III-51 Diffractogrammes de rayons X relatifs à  $\text{CeNiSi}$  et  $\text{CeNiSiH}_{0,8(1)}$ .
- Fig. III-52 Diffractogrammes de neutrons et résultats de l'affinement par la méthode de Rietveld pour (a)  $\text{CeNiSi}$  et (b)  $\text{CeNiSiD}_{1,25}$ .
- Fig. III-53 Structure de  $\text{CeNiSiD}_{1,2(1)}$  telle que déterminée par diffraction neutronique (Ce : grand cercles blancs ; Ni : cercles gris clair ; Si : cercles gris foncés ; D : petits cercles noirs).
- Fig III-54 Diffractogrammes de rayons X des composés (a)  $\text{LaNiSi}$  et (b)  $\text{NdNiSi}$  et de leurs hydrures.
- Fig. III-55 Evolution du volume molaire des siliciures  $\text{LaNiSi}$ ,  $\text{CeNiSi}$  et  $\text{NdNiSi}$  et de leurs hydrures en fonction du rayon de l'ion trivalent  $\text{RE}^{3+}$ .
- Fig. III-56 Dépendance thermique de la susceptibilité magnétique de  $\text{CeNiSi}$  et de  $\text{CeNiSiH}_{0,8(1)}$ .

- Fig. III-57 Absorption X au seuil  $L_{III}$  du cérium pour  $CeNiSi$  et son hydrure.
- Fig. III-58 Variation des paramètres de maille ( $c$  pour une structure-type  $AlB_2$  ou  $c/2$  pour une structure-type  $ZrBeSi$ ) en fonction du rayon métallique de  $X$  pour les hydrures  $CeNiXH_y$  ( $X = Ge, Ga, Al, Sn$ ).
- Fig. III-59 Position dans le diagramme de Doniach des composés  $CeNiX$  (●) en fonction de la nature de  $X$  ( $X = Al, Ga, In, Si, Ge, Sn$ ) et évolution de ces positions parès hydruration (■). L'effet de pression négative de l'hydruration est mis en évidence pour  $X = Al, Ga, In, Ge, Sn$  ainsi que l'augmentation de l'effet Kondo pour  $X = Si$ .
- Fig. IV-1 Cinétiques d'absorption d'hydrogène pour  $CeCuSi$ ,  $CeCuGe$  et  $CeCuSn$ .
- Fig. IV-2 Diffractogrammes de rayons X relatifs à  $CeNiGa$  et  $CeNiGaH_{0,8(1)}$ .
- Fig. IV-3 Clichés de diffraction électronique relatifs à  $CeCuGaH_{0,8(1)}$  selon les directions (a)  $[010]$  (b)  $[\bar{1}10]$  et (c)  $[\bar{2}10]$  de la maille moyenne  $P6/mmm$ . L'indexation  $hklm$  utilise le formalisme propre à la présence de modulation incommensurable.
- Fig. IV-4 Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique de  $CeCuGa$  et  $CeCuGaH_{0,8(1)}$  mesurée sous un champ appliqué  $\mu_0H = 4$  T.
- Fig. IV-5 Variation thermique de la résistivité électrique réduite de  $CeCuGa$  et de  $CeCuGaH_{0,8(1)}$ .
- Fig. IV-6 Diffractogramme de rayons X relatif à  $CeCuSiH_{1,35(10)}$ .
- Fig. IV-7 Clichés de diffraction électronique de  $CeCuSiH_{1,35(10)}$  selon les directions (a)  $[010]$  et (b)  $[1\bar{1}0]$ . L'insert de la figure (a) représente une zone agrandie de l'axe  $[001]^*$ .
- Fig. IV-8 Variation thermique de la résistivité électrique réduite de (a)  $CeCuSi$  et (b)  $CeCuSiH_{1,35(10)}$ . L'insert de la figure (b) met en évidence le comportement à basse température.
- Fig. IV-9 Variations thermiques de (a) l'inverse de la susceptibilité magnétique et (b) de l'aimantation à basse température de  $CeCuSi$  et  $CeCuSiH_{1,35(10)}$ .
- Fig. IV-10 Dépendance thermique de la partie réelle de la susceptibilité alternative de  $CeCuSiH_{1,35(10)}$  mesurée en présence de deux champs continus.
- Fig. IV-11 Dépendance de l'aimantation de  $CeCuSiH_{1,35(10)}$  au champ magnétique appliqué à différentes températures. Les mesures ont été réalisées en diminuant  $\mu_0H$ .
- Fig. IV-12 Diffractogrammes de rayons X relatifs à  $CeCuGe$  et  $CeCuGeH_{1,0(1)}$ .
- Fig. IV-13 Clichés de diffraction électronique de  $CeNiGeH_{1,6(1)}$  et  $CeCuGeH_{1,0(1)}$  selon les directions (a et c)  $[0\bar{1}0]$  et (b et d)  $[1\bar{1}0]$ .
- Fig. IV-14 Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique de  $CeCuGe$  et  $CeCuGeH_{1,0(1)}$ .

- Fig. IV-15 Evolution à basse température (a) de l'aimantation de CeCuGe et (b) de la susceptibilité magnétique de CeCuGeH<sub>1,0(1)</sub>.
- Fig. IV-16 Variation de la résistivité électrique réduite de (a) CeCuGe et (b) CeCuGeH<sub>1,0(1)</sub> en fonction du logarithme de la température.
- Fig. IV-17 Diffractogrammes de rayons X relatifs à CeCuSn et CeCuSnH<sub>0,2(1)</sub>.
- Fig. IV-18 Diffractogramme de neutron relatif à CeCuSn affiné dans le type structural LiGaGe.
- Fig. IV-19 Clichés de diffraction électronique relatifs à (a) et (b) CeCuSn et (c) et (d) CeCuSnH<sub>0,2(1)</sub> selon les directions  $[0 \bar{1} 0]$  (a et c) et  $[1 \bar{1} 0]$  (b et d).
- Fig. IV-20 Dépendance thermique de l'aimantation de CeCuSnH<sub>0,2(1)</sub> à basse température. L'insert met en évidence le comportement de l'inverse de la susceptibilité magnétique de cet hydrure dans le domaine paramagnétique.
- Fig. V-1 Projection dans le plan (a,c) de la structure-type CeFeSi dans laquelle cristallisent CeMnSi et CeMnGe.
- Fig. V-2 Cinétique d'absorption d'hydrogène par CeMnGe.
- Fig. V-3 Diffractogramme de rayons X affiné de CeMnGeH<sub>1,1(1)</sub>. L'affinement prend en compte la phase CeMnGeH<sub>1,1(1)</sub> et les impuretés CeMn<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> et CeMnGe.
- Fig. V-4 Dépendance thermique de l'aimantation de CeMnGe et CeMnGeH<sub>1,1(1)</sub>.
- Fig. V-5 Dépendance de l'aimantation de CeMnGe au champ magnétique appliqué à différentes températures.
- Fig. V-6 Dépendance de l'aimantation de CeMnGeH<sub>1,1(1)</sub> au champ magnétique appliqué à différentes températures.
- Fig. V-7 Diffractogrammes de rayons X de CeMnSi et CeMnSiH<sub>1,0(1)</sub>.
- Fig. V-8 Variation de l'aimantation de CeMnSi en fonction (a) de la température à  $\mu_0 H = 0,1$  T et (b) du champ magnétique appliqué à différentes températures.
- Fig. V-9 Variation de l'aimantation de CeMnSiH<sub>1,0(1)</sub> en fonction (a) de la température à  $\mu_0 H = 0,1$  T et (b) du champ magnétique appliqué à différentes températures.

## **Résumé**

Les propriétés physiques des intermétalliques CeTX (T = élément de transition, X = élément  $np^1$  ou  $np^2$ ) dépendent de la force de l'hybridation  $J_{cf}$  entre les électrons 4f du cérium et ceux de la bande de conduction.

L'insertion d'hydrogène dans ces composés modifie à la fois le volume molaire et la densité d'états au niveau de Fermi, et donc  $J_{cf}$ .

Au cours de ce travail, la modification par hydruration des propriétés structurales, magnétiques et électriques des familles suivantes a été étudiée: (i) CeNiX (X = Al, Ga, In, Si, Ge, Sn) qui présentent un caractère de valence intermédiaire du cérium; (ii) CeCuX (X = Ga, Si, Ge, Sn) qui présentent un état trivalent du cérium et l'apparition d'un ordre magnétique à basse température; (iii) CeMnX (X = Si, Ge) qui présentent un ordre magnétique du cérium et du manganèse.

Les résultats sont discutés en faisant le parallèle entre les propriétés structurales (sites d'insertion de l'hydrogène) et les propriétés physiques.

## **Mots-clés :**

Intermétalliques, hydrures, cérium, déterminations structurales, magnétisme, propriétés électriques, chaleur spécifique, effet Kondo, interactions RKKY, pression négative.

## **Title of the thesis**

Modification by hydrogenation of the structural and physical properties of CeTX (T = Mn, Ni, Cu ; X = Al, Ga, In, Si, Ge, Sn) intermetallic compounds.

## **Abstract**

The physical properties of CeTX (T = transition element ; X =  $np^1$  or  $np^2$  element) intermetallic compounds are depending on the hybridisation strength  $J_{cf}$  between 4f-cerium and conduction electrons.

Hydrogenation of those compounds modifies both the molar volume and the density of states at the Fermi level, and thus  $J_{cf}$ .

During this work, the influence of hydrogenation on the structural, electrical and magnetic properties of the following families has been studied: (i) CeNiX (X = Al, Ga, In, Si, Ge, Sn) which present an intermediate valence state of cerium ; (ii) CeCuX (X = Ga, Si, Ge, Sn) which exhibit a trivalent state of cerium with occurrence of magnetic ordering at low temperature ; (iii) CeMnX (X = Si, Ge) which show magnetic ordering of both cerium and manganese sublattices.

The results are discussed in terms of correlations between structural (H insertion sites) and physical behaviour.

## **Key-words**

Intermetallics, hydrides, cerium, crystallography, magnetism, electrical properties, specific heat, Kondo effect, RKKY interactions, negative pressure.