N° d'ordre : 1935

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par Stanislav PECHEV
Ingénieur I.S.T.C.S.

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : CHIMIE DU SOLIDE, SCIENCES DES MATERIAUX

Synthèse et caractérisation des propriétés structurales et magnétiques de nouveaux siliciures et germaniures à base d'uranium et de cuivre. Etude des propriétés physiques et d'hydruration de quelques composés appartenant aux systèmes Gd - Ni - X où X = Ga, Al, Sn.

Soutenue le 15 septembre 1998

Après avis de :	**Mme A. PERCHERON-GUEGAN**	Rapporteurs
	M. P. ROGL	

Devant la commission d'examen formée de :

M.	**J. ETOURNEAU**	Professeur, Université de Bordeaux I	Président
M.	**B. CHEVALIER**	Directeur de Recherche CNRS, Bordeaux	Examinateurs
M.	**B. DARRIET**	Professeur, Université de Bordeaux I	
Mme	**M. KHRUSSANOVA**	Directeur de Recherche ASB, Sofia	
Mme	**A. PERCHERON-GUEGAN**	Directeur de Recherche CNRS, Thiais	
M.	**P. ROGL**	Professeur, Université de Vienne	

- 1998 -

A mes Parents

SOMMAIRE

INTRODUCTION **1**

***CHAPITRE I.* QUELQUES GENERALITES SUR LES PROPRIETES PHYSIQUES DES COMPOSES INTERMETALLIQUES A BASE DE TERRE RARE ET D'URANIUM** **3**

I-1. Les électrons f dans les composés à base de terre rare ou d'uranium 3

I-2. Les électrons f et le niveau de Fermi 4

I-3. Interactions des électrons f avec la bande de conduction 4

I-1-a. Interactions magnétiques de type RKKY 5

I-1-b. Interactions de type Kondo 6

I-1-c. Compétition entre interactions de type RKKY et Kondo 7

I-1-d. Comportement de valence intermédiaire 8

I-1-e. Comportement de type "Fermions lourds" 8

I-4. Comportement de type "verre de spin 10

***CHAPITRE II.* ETUDE DES PROPRIETES STRUCTURALES ET MAGNETIQUES DE NOUVEAUX COMPOSES INTERMETALLIQUES TERNAIRES APPARTENANT AUX SYSTEMES U - CU - X AVEC X = SI OU GE.** **14**

II-A. Les composés $U_3Cu_4Si_4$ et $U_3Cu_4Ge_4$ **18**

II-A-1. Conditions d'existence et propriétés structurales 18

II-A-1-a. $U_3Cu_4Si_4$ 18

II-A-1-b. $U_3Cu_4Ge_4$ 21

II-A-2. Propriétés magnétiques et électriques 24

II-A-2-a. $U_3Cu_4Si_4$ 24

II-A-2-b. $U_3Cu_4Ge_4$ 29

II-A-3. Structures magnétiques 31

II-A-3-a. $U_3Cu_4Si_4$ 31

II-A-3-b. $U_3Cu_4Ge_4$ 34

II-A-3-c. Discussion sur les structure magnétiques de $U_3Cu_4Si_4$ et $U_3Cu_4Ge_4$ 38

II-B. Le germaniure $UCuGe_{1,77(3)}$ **40**

II-B-1. Propriétés structurales 40

II-B-1-a. Etude par diffraction X 40

II-B-1-b. Etude par microscopie électronique en transmission 44

II-B-2. Propriétés électriques et magnétiques 45

II-C. La solution solide UCu_xSi_{2-x} (0,28 ≤ x < 1). **47**

II-C-1. Synthèse et domaine d'existence 47

II-C-2. Propriétés structurales 48

II-C-3. Propriétés électriques et magnétiques 54

II-C-4. Structures magnétiques de quelques compositions représentatives du système UCu_xSi_{2-x} 61

II-C-4-a. $UCu_{0,49(1)}Si_{1,51(1)}$ 61

II-C-4-b. $UCu_{0,65(5)}Si_{1,35(5)}$ 64

II-C-4-c. $UCu_{0,90(2)}Si_{1,10(2)}$ 66

II-C-4-d. $UCu_{0,96(1)}Si_{1,04(1)}$ 67

II-C-5 Conclusions 70

***CHAPITRE III*. ETUDE DES PROPRIETES PHYSIQUES ET D'HYDRURATION DE QUELQUES COMPOSES DANS LES SYSTEMES GD - NI - X OU X = GA, AL, SN.** **71**

III-A. Influence de l'insertion d'hydrogène sur les propriétés magnétiques de $Gd_3Ni_6Al_2$ 71

III-A-1. Préparation et structure cristallographique 71

III-A-2. Hydruration 74

III-A-3. Propriétés magnétiques de $Gd_3Ni_6Al_2$ et de son hydrure $Gd_3Ni_6Al_2H_{8,6}$ 76

III-B. Influence de l'élément X et du mode de préparation sur les propriétés physiques et d'hydruration des composés $GdNi_3X_2$ (X = Ga, Al, Sn) 80

III-B-1. Les structure de type $CaCu_5$ et $HoNi_{2,6}Ga_{2,4}$ 82

III-B-2. Synthèse et propriétés structurales de $GdNi_3X_2$ (X = Ga, Al, Sn) 84

III-B-2-a. Diffraction des rayons X 86

III-B-2-b. Etude par microscopie électronique en transmission (MET) 88

III-B-2-a-α. $GdNi_3Ga_2$ 88

III-B-2-a-β. $GdNi_3Al_2$ 90

III-B-2-c.- Discussion sur les propriétés structurales des composés $GdNi_3X_2$ (X = Ga, Al, Sn) 97

III-B-3. Etude des propriétés électriques et magnétiques des composés $GdNi_3X_2$ (X = Ga, Al, Sn) 100

III-B-4. Influence de l'insertion d'hydrogène sur les propriétés magnétiques de $GdNi_3Al_2$ 105

III-B-5.Conclusion 108

CONCLUSIONS GENERALES 109

ANNEXE 112

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 124

INTRODUCTION

De nombreux travaux au cours des dernières années ont été consacrés à l'étude des propriétés physiques des matériaux dits à fortes corrélations électroniques. Il s'agit principalement de composés à base de cérium ou d'uranium, deux éléments dont les orbitales 4f ou 5f sont relativement proches du niveau de Fermi et ont une extension radiale importante. De ce fait l'état magnétique du cérium ou de l'uranium est fortement influencé par leur environnement chimique en raison des interactions électrons 4f (5f) - électrons de conduction ou bien des hybridations 4f(Ce) ou 5f(U) - coordinants. Il en découle une grande variété de comportements magnétiques.

Ainsi, le changement de l'environnement de l'uranium peut transformer le comportement de type paramagnétisme de Pauli de U_2Ru_2Sn en antiferromagnétisme pour U_2Pd_2Sn [1]. D'autre part on peut observer des composés à fluctuations de spins comme UAl_2 [2] ou d'autres dits "Fermions lourds" [3, 4]. Ces derniers peuvent présenter entre autre la coexistence d'un ordre magnétique à longue distance et d'un état supraconducteur comme par exemple URu_2Si_2 (T_N = 17,5K, T_{cr} = 0,8K) [3] ou UPd_2Al_3 (T_N = 14K, T_{cr} = 2K) [4]. Il a été démontré aussi que la présence d'un désordre cristallographique peut donner lieu à un comportement de type "verre de spin" - U_2PtSi_3 [5].

Le principal travail du chimiste du solide étant la préparation de nouveaux composés susceptibles de présenter des propriétés physiques intéressantes, nous nous sommes intéressés aux systèmes Uranium - Cuivre - Silicium ou Germanium qui étaient jusqu'ici relativement peu étudiés. Nous nous sommes également appuyés sur l'expérience acquise à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux dans l'élaboration et la caractérisation de composés à base de terres rares ou d'uranium, d'éléments de transition et d'élément *p*. Les résultats de cette étude feront l'objet du second chapitre de notre travail.

Le vif intérêt porté par la communauté scientifique aux hydrures intermétalliques est fondé essentiellement sur la possibilité qu'offrent certains d'entre eux , comme $LaNi_5$ ou Mg_2Ni par exemple, de stocker réversiblement l'hydrogène. Des composés dérivés de $LaNi_5$ ont trouvé aujourd'hui une large application industrielle dans la fabrication d'électrodes pour batteries. D'un autre côté, l'insertion d'hydrogène dans les composés intermétalliques à base de terres rares modifie considérablement leurs propriétés magnétiques ce qui peut amener

d'autres applications. L'absorption d'hydrogène par les composés ferromagnétiques Nd_2Fe_{17} (T_C = 330K) et Sm_2Fe_{17} (T_C = 388K), par exemple, permet d'élever leur température de transition respectivement à 448K et 526K [6]. A l'opposé, l'hydruration de GdAg est à l'origine d'une inversion du signe des interactions magnétiques qui deviennent ferromagnétiques alors qu'elles étaient antiferromagnétiques dans le matériau non hydruré [7].

C'est dans cet esprit que nous avons entrepris d'étudier l'influence de l'insertion d'hydrogène sur les propriétés physiques de quelques composés du système Gadolinium - Nickel - Aluminium. Le troisième chapitre sera consacré à décrire et à discuter des résultats de cette étude.

Ce travail s'est inscrit dans le cadre d'une coopération scientifique entre l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux et l'Institut de Chimie Générale et Minérale de l'Académie des Sciences de Bulgarie à Sofia.

Certains résultats présentés dans ce mémoire ont fait l'objet de publications dont la liste donnée ci-dessous permettra au lecteur de s'y référer.

1. **Synthesis and magnetic behaviour of the tenary germanides UCu_2Ge_2 and $U_3Cu_4Ge_4$,** S. Pechev, B. Chevalier, B. Darriet, P. Gravereau, J. Etourneau, *J. Alloys Compd.* **243** (1996) 77.
2. **Influence of hydriding on the magnetic properties of $Gd_3Ni_6Al_2$,** S. Pechev, B. Chevalier, M. Khrussanova, M. Terzieva, J-L. Bobet, B. Darriet, P. Peshev, *J. Alloys Compd.* **259** (1997) 24.
3. **Structural and hydrogen sorption studies of $NdNi_{5-x}Al_x$ and $GdNi_{5-x}Al_x$,** J-L. Bobet, S. Pechev, B. Chevalier and B. Darriet, *J. Alloys Compd.*, **267** (1998)136.
4. **Magnetic structure of the ternary germanide $U_3Cu_4Ge_4$,** S. Pechev, B. Chevalier, D. Laffargue, B. Darriet and J. Etourneau, *J. Alloys Compd.*,**271 - 273** (1998) 448.
5. **Magnetic behaviour of the ternary silicide $U_3Cu_4Si_4$,** S. Pechev, B. Chevalier, D. Laffargue, B. Darriet, T. Roisnel, J. Etourneau, *J. Magn. Magn. Mater.*, en cours de parution.
6. **Structural chemistry and magnetic behaviour of the ternary silicides UCu_xSi_{2-x} ($0.28 \leq x \leq 0.96$),** S. Pechev, B. Chevalier, B. Darriet, J. Etourneau, *J. Alloys Compd.*, soumise.

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LES PROPRIETES PHYSIQUES DES INTERMETALLIQUES A BASE DE TERRE RARE ET D'URANIUM

I-1. Les électrons f dans les composés à base de terre rare ou d'uranium

Les propriétés physiques des systèmes contenant des éléments de terres rares ou de l'uranium sont étroitement liées au comportement de électrons 4f ou 5f. Dans le cas des éléments de terres rares, les orbitales 4f ont une faible extension radiale et sont généralement considérées comme localisées au cœur de l'atome. Bien que responsables du comportement magnétique, elles ont peu d'influence sur les propriétés chimiques des matériaux, gouvernées quant à elles par les électrons externes 5d et 6s.

En revanche, la structure électronique de l'uranium $5f^{3}6d^{1}7s^{2}$ et la plus importante extension radiale des orbitales 5f par rapport aux états 4f, confèrent à cet élément des propriétés comparables aussi bien à celles des terres rares, qu'à celles des éléments de transition *nd*.

L'extension radiale conséquente des orbitales 5f dans les composés à base d'uranium peut entraîner un recouvrement direct 5f - 5f conduisant ainsi à la formation d'une bande. Dans ce cas, du fait de la délocalisation des électrons f, l'uranium n'est plus porteur de moment magnétique et des comportements du type paramagnétisme de Pauli ou même supraconductivité à très basse température peuvent apparaître. Une telle situation n'est pas observable pour les éléments de terres rares.

Comme l'a déterminé Hill, le recouvrement direct 5f - 5f apparaît lorsque la distance entre deux atomes d'uranium proches voisins est inférieure à une valeur critique $d_{U-U} \leq 3{,}5$Å [8]. Cependant Koelling et al. [9] ont montré que la délocalisation des électrons f dans les composés à base d'uranium peut également provenir d'une hybridation entre les orbitales 5f et les orbitales s, p ou d des atomes voisins de l'uranium. A titre d'exemple les composés UX_3 (X = Si, Ge, Sn, Pb) ont été cités. Dans cette série, bien que les distances d_{U-U} soient supérieures à la limite de Hill (Tableau I-1), seul UPb_3 présente un comportement d'électrons 5f localisés en s'ordonnant antiferromagnétiquement vers 32K. USi_3 et UGe_3 sont tous les deux des paramagnétiques de Pauli, tandis que USn_3 a un comportement intermédiaire de type fluctuation de spins. Ainsi, on peut observer "l'instabilité" des électrons 5f qui est d'autant plus grande que les distances d_{U-X} sont courtes et les recouvrements 5f(U) - n(s, p, d)(X) - plus importants.

Composé	d_{U-U} (Å)	d_{U-X} (Å)	Comportement magnétique
USi_3	4,035	2,853	paramagnétisme de Pauli
UGe_3	4,206	2,974	paramagnétisme de Pauli
USn_3	4,626	3,271	paramagnétisme $2{,}5\mu_B$/at.U
UPb_3	4,792	3,388	antiferromagnétisme T_N = 32K, $3{,}2\mu_B$/at.U

Tableau I-1 : Distances interatomiques d_{U-U}, d_{U-X} et comportement magnétique des composés UX_3 (X = Si, Ge, Sn, Pb) [9]

I-2. Les électrons f et le niveau de Fermi

Dans les systèmes à base d'uranium, les niveaux 5f (E_{5f}) sont très proches du niveau de Fermi (E_F). Cela conduit à un caractère plus ou moins itinérant de ces électrons suite à une hybridation 5f - électrons de conduction. Ce n'est pas le cas des terres rares dites "normales", où le niveau énergétique des états 4f est généralement situé à 5 - 10 eV en dessous du niveau de Fermi préservant ainsi leur caractère localisé. Pour les terres rares dites "anormales" (Ce, Sm, Eu, Tm et Yb), la différence E_F - E_{4f} est moins importante et une fluctuation thermique de la valence de type $4f^{n}(5d6s)^{m} \leftrightarrow 4f^{n-1}(5d6s)^{m+1}$ apparaît. Parmi ces derniers éléments de terres rares, le cérium présente un comportement particulier, puisque la relative proximité des niveaux E_{4f} et E_F est accompagnée d'une extension radiale plus importante des orbitales 4f. De ce fait, il n'est pas étonnant que les composés à base de cérium et d'uranium manifestent souvent des propriétés très similaires. Ils représentent des systèmes dits "à forte corrélation électronique" et des comportements de type Kondo, "Fermions lourds" ou valence intermédiaire sont observés.

I-3. Interactions des électrons f avec la bande de conduction

Les interactions d'échange direct dans les composés de terres rares ou d'uranium sont généralement relativement faibles du fait que les électrons 4f (ou 5f) sont très localisés et

écrantés par les couches extérieures 5d6s (ou 6d7s). Vu leur caractère interne, l'influence du champ cristallin sur les électrons 4f (5f) peut être considérée comme une simple perturbation du système. Par conséquent, les mécanismes d'interactions magnétiques dans ce type de composés se distingueront de ceux des éléments de transition, pour lesquels les électrons périphériques nd sont beaucoup plus sensibles au champ cristallin.

Puisque le recouvrement entre deux orbitales 4f (et dans une moindre mesure 5f) est très faible, les interactions magnétiques dans les composés à base de terre rare ou d'uranium s'effectuent grâce à un mécanisme d'échange indirect. Il met en jeu un couplage entre les électrons f et ceux de la bande conduction. Ce couplage est défini par l'hamiltonien:

$$H = J_{cf}.\vec{S}.\vec{s}$$

où J_{cf} est le paramètre d'échange, $\vec{S}$ est le spin de l'ion de terre rare ou de l'uranium et $\vec{s}$ - celui de l'électron de conduction. La constante de couplage J_{cf} traduit le mélange ou l'hybridation des états f avec les électrons de la bande de conduction:

$$J_{cf} = \frac{{V_{cf}}^2}{E_F - E_f}.$$

Celle-ci est proportionnelle à l'élément de matrice V_{cf} qui couple l'état localisé f avec l'état de l'électron de conduction. Elle dépend aussi de la position relative des niveaux 4f (5f) par rapport au niveau de Fermi. Par conséquent le comportement magnétique des composés intermétalliques contenant une terre rare ou de l'uranium sera déterminé par le paramètre d'échange J_{cf}. Suivant sa valeur, une compétition s'établit entre l'interaction 5f - électron de conduction inter site (interaction magnétique RKKY) et intra site (interaction Kondo).

I-3-a. Interactions magnétiques de type RKKY

Le couplage magnétique entre le spin $\vec{S}$ de la couche f et le spin $\vec{s}$ de la couche 5d (6d) induit une polarisation alternée en signe des électrons de conduction. Il en résulte une interaction d'échange indirect entre deux ions magnétiques via la bande de conduction, appelée RKKY (Ruderman - Kittel - Kasuya - Yoshida) [10, 11, 12]. Comme le montre la figure I-1, en raison de son caractère oscillatoire, le couplage magnétique de type RKKY peut être ferromagnétique ou antiferromagnétique en fonction de la distance qui sépare deux ions

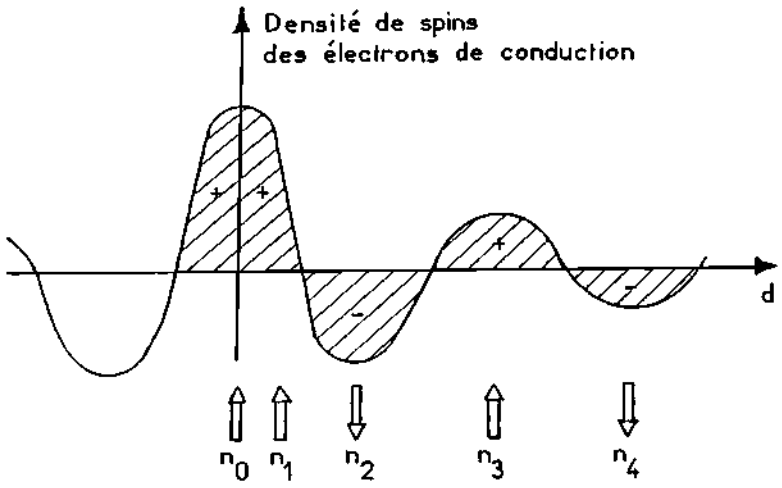


Figure I-1 : Représentation schématique de l'interaction d'échange indirect RKKY isotrope. (+) et (-) représentent la polarisation des électrons de conduction en fonction de l'éloignement d de l'ion magnétique situé en site n_0. ↑ et ↓ représentent l'orientation des moments magnétiques.

magnétiques. L'interaction RKKY est caractérisée par une énergie E_{RKKY} qui dépend de manière quadratique de J_{cf} :

$$E_{RKKY} \sim J_{cf}^2 N(E_F)$$

où $N(E_F)$ est la densité d'états au niveau de Fermi.

I-3-b. Interactions de type Kondo

Celles-ci par une polarisation antiferromagnétique des électrons de conduction autour du site de l'ion de terre rare ou uranium, tendent à provoquer une compensation de son moment magnétique et à conduire à un état non magnétique. Ce processus s'accompagne d'une augmentation de la résistivité électrique qui est attribuée à une diminution du nombre et de mobilité des électrons de conduction. L'interaction de type Kondo est caractérisée par une énergie E_K qui dépend exponentiellement de la valeur du paramètre J_{cf} :

$$E_K = \sim \exp\left[\frac{-1}{J_{cf} N(E_F)}\right].$$

I-3-c. Compétition entre interactions de type RKKY et de type Kondo

La compétition entre les deux types d'interactions a été décrite par Doniach [13]. Le diagramme représenté à la figure I-2 permet de distinguer trois domaines de comportement selon l'importance de J_{cf} [14] :

- pour de faibles valeurs de J_{cf}, $E_K << E_{RKKY}$, les interactions d'échange indirect RKKY dominent les interactions Kondo et le système est dans un état purement magnétique.;
- lorsque J_{cf} est grand, $E_K >> E_{RKKY}$ un état non magnétique de type Kondo est observé;
- pour des valeurs intermédiaires de J_{cf}, $E_K \sim E_{RKKY}$, l'état fondamental de la terre rare ou de l'uranium est magnétique, mais à basse température une compensation partielle de son moment est observée suite à la présence non négligeable des interactions de type Kondo. La température d'ordre T_M, dans ce domaine, est plus faible que celle prévue par le mécanisme d'échange RKKY.

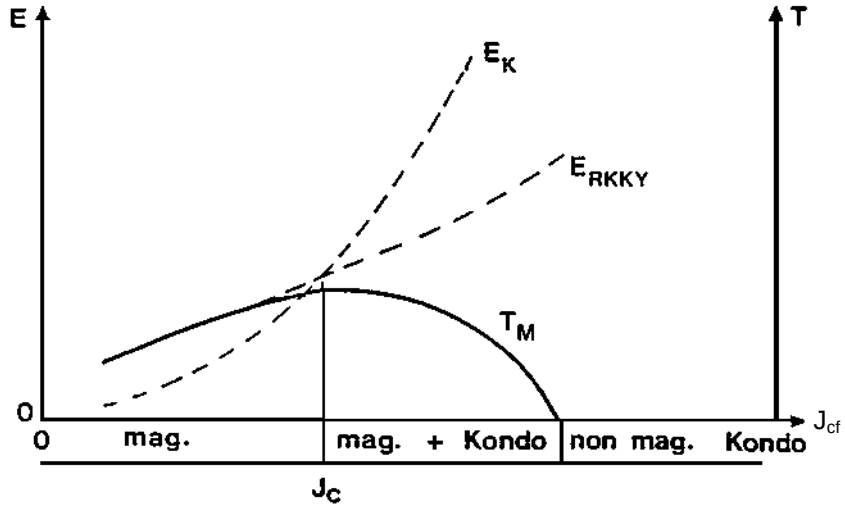


Figure I-2 : Représentation schématique de la variation des deux énergies E_K, E_{RKKY} et de la température d'ordre magnétique T_M en fonction de la constante de couplage J_{cf} [14].

I-3-d. Comportement de valence intermédiaire

Dans les systèmes à valence intermédiaire les ions de terre rare ou d'uranium apparaissent avec une valence non entière. Ils sont caractérisés par une fluctuation quantique de la valence qui est indépendante de la température. Cette fluctuation est le résultat de l'hybridation entre les électrons f et les électrons de conduction. Elle se produit avec une fréquence ω_{sf} qui dépend de la température caractéristique de fluctuation de spins T_{sf}:

$$h\omega_{sf} = k_B T_{sf}$$

La fluctuation qui affecte la valence de l'élément f sera observée lorsque le mélange des états 4f(5f) avec ceux de la bande de conduction est important, sans pour autant que les énergies de Fermi et des niveaux 4f(5f) coïncident. Une importante extension radiale des orbitales f (cérium ou uranium) favorisera les hybridations 4f(5f) - n(s, p, d) (coordinants) conduisant ainsi à l'augmentation de la densité d'états f au niveau de Fermi. Le paramètre d'échange J_{cf} devient alors très grand. Dans ce cas les fluctuations de spins des systèmes à valence intermédiaire peuvent être identifiées comme un comportement de type Kondo avec une température de Kondo très élevée.

Pour $T << T_{sf}$ la susceptibilité magnétique devient indépendante de la température, ce qui indique clairement le blocage du moment magnétique. A $T >> T_{sf}$, la susceptibilité suit une loi de Curie - Weiss avec une température paramagnétique de Curie de l'ordre de T_{sf}.

I-3-e. Comportement de type "Fermions lourds"

La grande variété et l'originalité des propriétés physiques observées dans les systèmes dits "Fermions lourds" est la raison pour laquelle ils ont suscité un très large intérêt au cours des dernières années. Certains des composés de ce type deviennent suparconducteurs à très basse température comme par exemple $CeCu_2Si_2$ (Tcr = 0,5K) [15], alors que dans UPt_3 l'état supraconducteur (T_{cr} = 0,54K) est accompagné de fluctuations de spins [16]. Des composés comme U_2Zn_{17} ou UCd_{11} s'ordonnent antiferromagnétiquement tandis que $CeAl_3$ ou $CeCu_6$ ne présentent pas d'ordre magnétique jusqu'à 0,05K [17]. Dans URu_2Si_2 l'ordre antiferromagnétique (T_N = 17,5K) coexiste avec un état supraconducteur (T_{cr} = 0,8K) [3].

Comparés aux métaux ordinaires (γ < 5mJ/moleK^2), les systèmes "Fermions lourds" présentent un terme électronique γ de chaleur spécifique qui peut atteindre à basse température

des valeurs 100 à 1000 fois plus grandes. La variation thermique de la chaleur spécifique d'un métal est caractérisée par :

$$C(T) = \gamma T + \beta T^3$$

où γT est la contribution électronique et βT^3 - la contribution du réseau. Le terme électronique γ est directement relié à la densité d'états près du niveau de Fermi :

$$\gamma = (\pi^2/3)k_B^2 N(E_F).$$

L'apparition du comportement de type "Fermions lourds" est liée à l'augmentation à basse température des fluctuations de type Kondo. Celles-ci sont à l'origine de la formation au niveau de Fermi d'un niveau résonnant dit "d'Abrikosov-Suhl" ayant une forte densité d'états et une largeur très faible (Figure I-3). La forte corrélation électronique (électrons f - électrons de conduction) et les valeurs élevées de γ peuvent être assimilées à la présence au niveau de Fermi de quasiparticules de masse effective m^* très élevée :

$$m^* = 3\gamma h^2/k_F k_B^2$$

avec $k_F = 3\pi^2 z/\Omega$

où Ω est le volume de la maille et z est le nombre d'électrons de conduction par unité de volume.

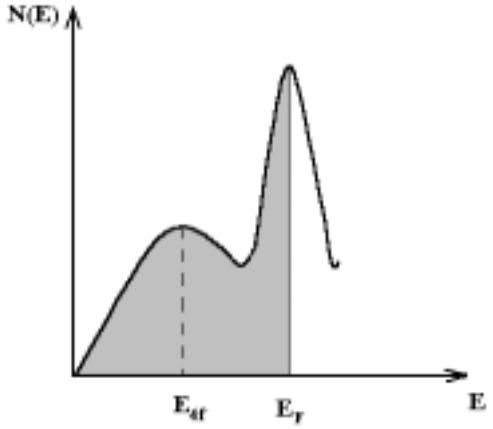


Figure I-3 : Représentation schématique de la densité d'états pour les systèmes "Fermions lourds où apparaît le niveau résonnant "d'Abrikosov - Suhl".

Afin d'illustrer les comportements qui viennent d'être décrits, nous allons présenter le cas du composé UCu_5 qui a été caractérisé comme de type "Fermions lourds" antiferromagnétique (T_N = 16K) présentant une transition de phase supplémentaire autour de T_a = 1K [18, 19, 20]. Les figures I-4 et I-5 représentent respectivement la variation thermique

de sa chaleur spécifique [18] et de sa résistivité électrique [20]. Les anomalies observées autour de 15,2K (T^2 = 230K^2) sur la courbe $C_p/T = f(T^2)$ et 16K pour R = f(T) correspondent à l'établissement de l'ordre antiferromagnétique. Cet ordre magnétique est accompagné de l'ouverture d'un gap au niveau de Fermi et par conséquent d'une réduction du nombre de porteurs effectifs comme en témoigne le maximum de la courbe de la résistivité. Le terme électronique γ, déduit pour UCu_5 à T~0K, est 86mJ/mole K^2. Cette valeur atteint 310mJ/moleK^2 lorsqu'on remplace un atome de cuivre par de l'argent - $UAgCu_4$ [18].

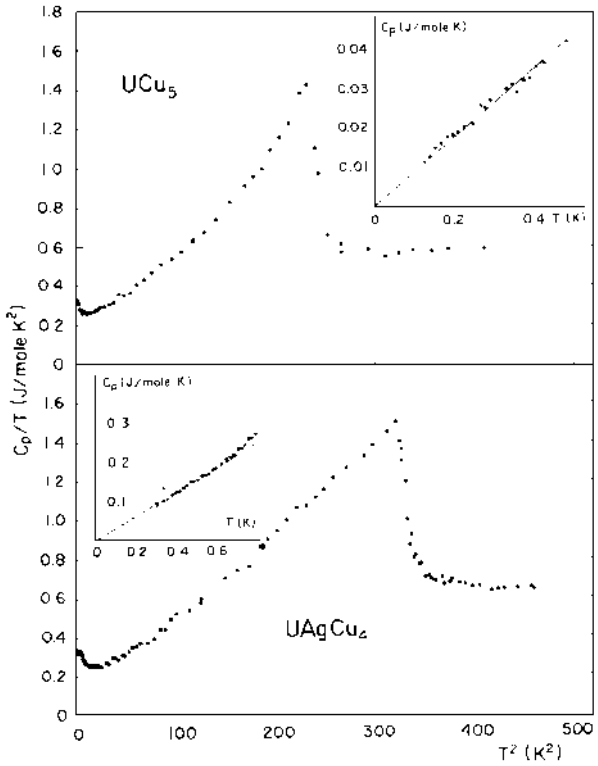


Figure I-4 : Variation thermique de la chaleur spécifique de UCu_5 et $UAgCu_4$ [18]

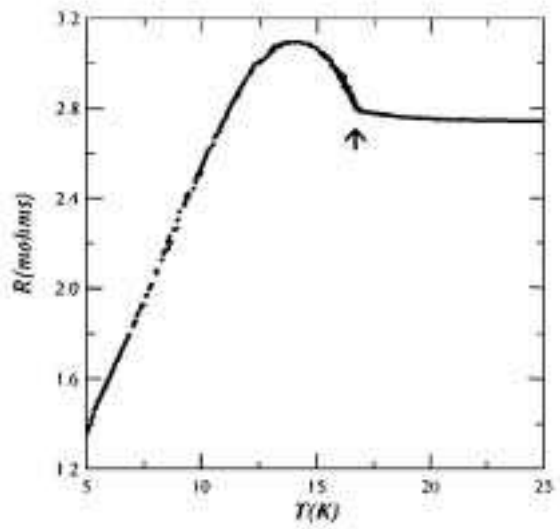


Figure I-5 : Variation thermique de la résistivité électrique de UCu_5 [20]

I-4. Comportement de type "verre de spin"

Les composés dits "verre de spin" se distinguent par la position aléatoire des moments magnétiques et par conséquent une distribution aléatoire de leurs interactions. Il en résulte

l'absence dans le matériau d'un ordre à longue distance. L'effet conjugué des interactions entre moments et l'énergie d'anisotropie amènent la formation "d'amas" qui répondent en bloc à un champ magnétique extérieur.

Dans ces conditions, les énergies d'interaction de toutes les paires de moments magnétiques ne peuvent pas être simultanément minimisées. Contrairement au ferromagnétisme et à l'antiferromagnétisme, il n'existe pas une seule configuration d'énergie minimale, mais de nombreuses configurations correspondant à des énergies très voisines et proches de l'énergie minimale. Ces diverses configurations peuvent être très différentes les unes des autres.

La transition "verre de spin" est caractérisée par une température de gel T_g. Au dessus de T_g, le système est dans un état paramagnétique et sa susceptibilité suit une loi de Curie. Au voisinage de T_g, intervient le fait que les moments ont une orientation privilégiée dans le cristal. Les amas réagissent donc au champ magnétique avec une certaine "viscosité" d'autant plus importante que leur volume est grand. Au dessous de T_g, les amas se trouvent figés et la susceptibilité a donc tendance à diminuer. Dans cette interprétation, la courbe $\chi = f(T)$ comporte un très large maximum, les amas n'ayant pas tous la même taille. Chacun d'entre eux "gèle" à une température différente et T_g n'est que la mesure de la valeur moyenne des températures de gel individuelles.

Le comportement de type "verre de spin" présente des aspects dynamiques plus proches de celles des systèmes sans transition de phases tels que les verres classiques ou les polymères, que celles des phases magnétiques classiques. Ce comportement est caractérisé par des temps de relaxation extrêmement grands et des effets de vieillissement.

Dans un matériau classique, l'action du champ magnétique produit instantanément une aimantation qui reste constante à température fixée tant que le champ appliqué est constant, et qui cesse avec la même rapidité lorsque le champ est coupé. Dans la phase "verre de spin", l'aimantation correspondant à un champ donné dépend de l'histoire thermique du matériau avant et après l'établissement du champ. Cela se traduit par la présence d'hysthérèse entre les courbes de la variation thermique de l'aimantation mesurées en ZFC (Zero Field Cooled) et FC (Field Cooled). Les valeurs mesurées de l'aimantation sont également très faibles. La suppression du champ magnétique appliqué à un matériau "verre de spin" entraîne la chute quasi - instantanée de l'aimantation jusqu'à une valeur M_{trm} - aimantation thermorémanente. Cette dernière relaxe vers zéro très lentement.

D'un point de vue expérimental, les mesures de susceptibilité en champ alternatif sont très révélatrices de la présence d'une transition "verre de spin". En effet, lors de l'application d'un champ sinusoïdal avec une certaine fréquence, la réponse magnétique du matériau est aussi sinusoïdale, de même fréquence, mais elle est d'autant plus déphasée que les temps de relaxation du système sont grands. La partie χ' de la réponse est en phase avec le champ, tandis que χ'' est en quadrature avec le champ. Ainsi, dans la phase "verre de spin", la partie réelle de la susceptibilité χ' est d'autant plus faible que la fréquence est grande; un déplacement vers les hautes températures est observé pour le maximum de la courbe $\chi' = f(T)$. En même temps, la susceptibilité χ'' apparaît et elle est d'autant plus importante que la fréquence est élevée. Cela montre la viscosité de la phase "verre de spin" qui dissipe d'autant plus que la fréquence est grande.

L'apparition d'un état "verre de spin" dans les matériaux est le résultat de la présence simultanée de deux facteurs: un désordre cristallographique et une frustration des interactions magnétiques. En fonction de ces deux paramètres, Ramirez [21] a schématisé les différents états magnétiques fondamentaux possibles à l'aide de la matrice que nous présentons à la figure I-6. Des travaux

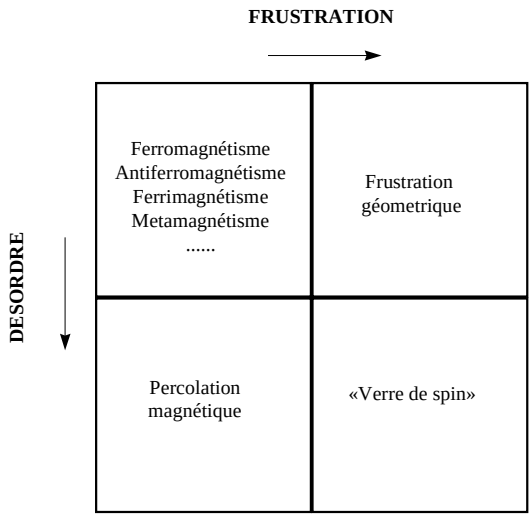


Figure I-6 : Représentation schématique de possibles états magnétiques fondamentaux en fonction du désordre et de la frustration magnétique.

récents de Mydosh concernant le composé "fermions lourds" URh_2Ge_2 monocristallin [22] peuvent illustrer l'effet conjoint du désordre cristallographique et de la frustration magnétique dans l'apparition du "verre de spin". Ainsi, la diffraction X a montré une distribution

statistique du rhodium et du germanium entre deux sites. Autrement dit, il s'agit d'un cas intermédiaire aux deux types structuraux $ThCr_2Si_2$ et $CaGe_2Be_2$ rencontrés d'habitude dans les composés 1-2-2. Ce désordre structural n'affecte pas le mode centré de la maille quadratique, ni les positions des atomes de l'uranium, mais leur environnement est sérieusement modifié. A cela s'ajoute une faible quantité de lacunes (≈5%) sur les deux sites Rh et Ge. En ce qui concerne les moments magnétiques, il a été observé une compétition entre les interactions ferromagnétiques des atomes d'uranium dans le plan de base et leur couplage antiferromagnétique le long de l'axe $\vec{c}$. Il en résulte une importante frustration de ces moments. Ainsi a été mis en évidence le premier composé "Fermions lourds" - "verre de spin". Les mesures de la susceptibilité alternative en fonction de la température (Figure I-7) montrent bien toutes les caractéristiques d'un état "verre de spin" que nous avons évoqué plus haut.

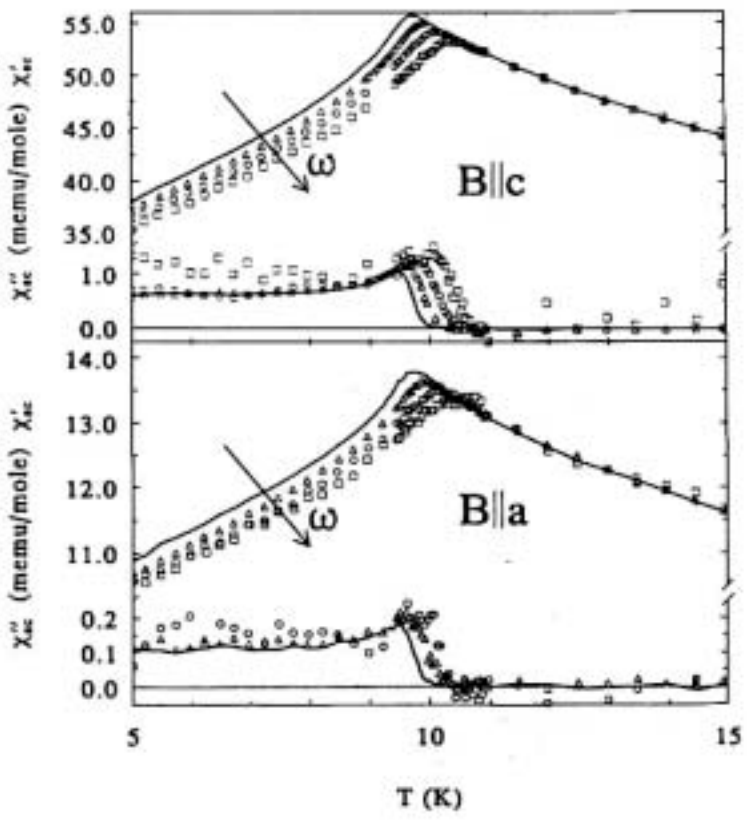


Figure I-7 : Variation thermique de la susceptibilité magnétique alternative de URh_2Ge_2 mesurée selon les directions cristallographiques $\vec{c}$ et $\vec{a}$ pour différentes fréquences d'oscillation du champ alternatif [22].

CHAPITRE II

ETUDE DES PROPRIETES STRUCTURALES ET MAGNETIQUES DE NOUVEAUX INTERMETALLIQUES TERNAIRES APPARTENANT AUX SYSTEMES U–Cu-X AVEC X = Si OU Ge

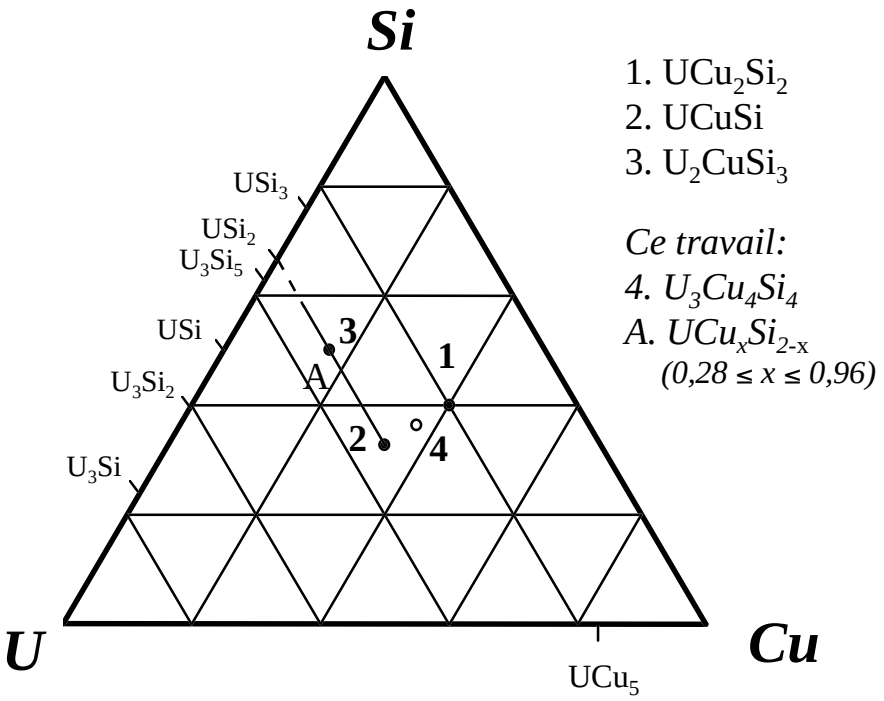
La grande diversité de propriétés physiques observées pour les composés ternaires de type $U_sM_tX_v$ (M = élément de transition ; X = élément *np*) montre que ces systèmes offrent l'excellente possibilité de pouvoir étudier l'influence de l'environnement chimique sur le magnétisme de l'uranium.

Relativement peu de travaux ont été consacrés à l'étude des systèmes Uranium - Cuivre - Silicium ou Germanium. Les quelques composés, déjà signalés dans la littérature, (Figure II-1) présentent des propriétés magnétiques intéressantes. Ainsi, un comportement "verre de spin" a été annoncé pour les composés équiatomiques UCuSi et UCuGe [23, 24]. Une double transition paramagnétique → ferromagnétique → "verre de spin" a été signalée pour le siliciure U_2CuSi_3 [25], tandis que UCu_2Si_2 et UCu_2Ge_2 ont été caractérisés comme ferromagnétiques respectivement en dessous de T_C = 103K [26] et 107K [27].

Ces résultats fragmentaires nous ont motivé à entreprendre l'étude des diagrammes de phases des systèmes U - Cu - Si et U - Cu - Ge à la recherche de nouveaux composés ternaires qui pourraient présenter des propriétés structurales et magnétiques originales. Les résultats que nous avons obtenus sont présentés dans ce chapitre.

Quelques précisions sur les propriétés magnétiques de UCu_2Ge_2

Au début de nos études notre attention s'est portée sur le composé UCu_2Ge_2, dont les propriétés magnétiques ont fait l'objet de nombreuses controverses dans la littérature. Ce germaniure ternaire cristallise dans une structure quadratique de type $ThCr_2Si_2$ (G. S. I4/mmm) qui peut être décrite par une succession de plans atomiques U-Ge-Cu-U-Ge-Cu-U...perpendiculaires à l'axe $\vec{c}$ (Fig. II-2). D'après certaines études [26, 28], UCu_2Ge_2 a une structure ferromagnétique en dessous de T_C = 105(5)K, puis autour de T_N = 40K il adopte une structure antiferromagnétique ayant pour vecteur de propagation $\vec{k}$ = (0 0 ½). Dans les deux structures, les moments de l'uranium sont orientés suivant l'axe $\vec{c}$. Par ailleurs, d'autres expériences de diffraction des neutrons et de mesure de chaleur spécifique [29, 30] ne confirment pas la transition ferromagnétique→antiferromagnétique. Enfin, les courbes présentant la variation thermique de l'aimantation



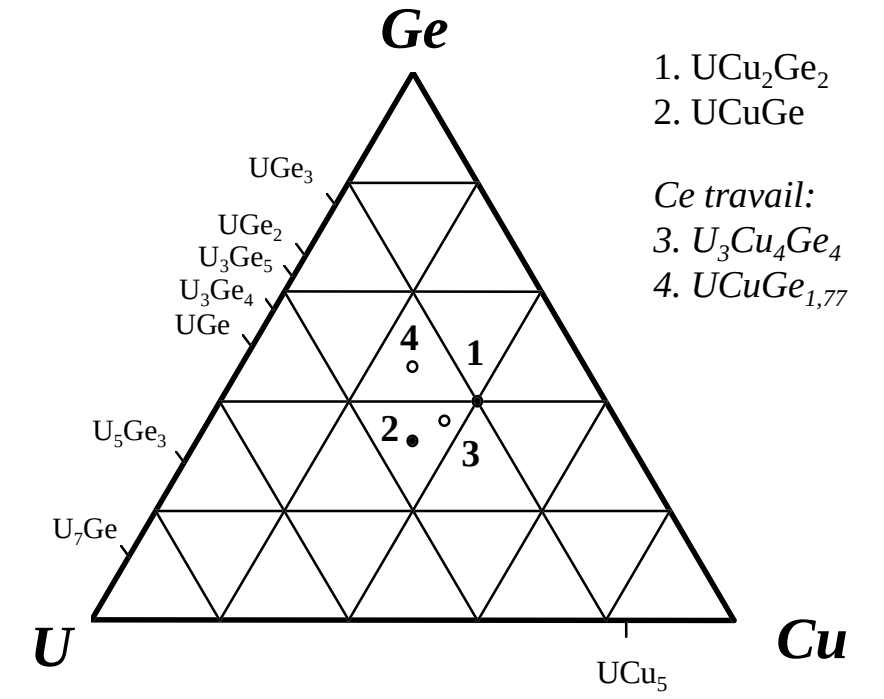


Figure II-1 : Diagrammes de phases Uranium - Cuivre - Silicium ou Germanium

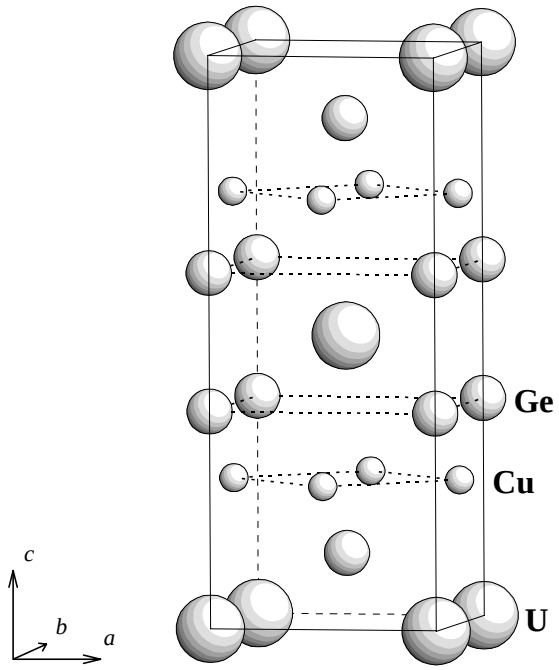


Figure II-2 : Structure cristalline de UCu_2Ge_2 de type $ThCr_2Si_2$.

[26, 28] font apparaître entre 70 et 80K une anomalie, pour laquelle aucune explication satisfaisante n'avait été fournie.

L'échantillon que nous avons préparé avait pour composition nominale U :2Cu :2Ge. Il a été fondu, puis recuit pendant 1 mois à 800°C. Le diffractogramme de rayons X sur poudre du produit recuit a pu être complètement indexé sur la base du type structural $ThCr_2Si_2$. Les paramètres déterminés pour la maille quadratique a = 4,061(1)Å et c = 10,224(2)Å sont en bon accord avec les valeurs rapportées dans la littérature [31]. L'échantillon UCu_2Ge_2 fondu par contre présentait dans son diffractogramme X quelques raies supplémentaires qui mettaient en cause son caractère monophasé. Une analyse chimique par microsonde électronique a confirmé cette observation. En effet, en plus d'une phase majoritaire de stoechiométrie parfaite 1 :2 :2, nous avons constaté la présence d'une phase parasite. Sa composition était : U-27,5(4)%at., Cu-36,0(2)%at., Ge-36,5(4)%at. ce qui correspond à une formulation $U_3Cu_4Ge_4$ non signalée jusqu'à présent.

Les résultats des mesures de l'aimantation en fonction de la température pour les échantillons UCu_2Ge_2 obtenus soit après fusion soit après recuit sont présentés à la figure II-3.

La courbe relative au produit "fondu" est assez semblable à celles publiées auparavant pour ce germaniure [26, 28]. Elle présente une forte augmentation à T_C = 107(1)K caractéristique d'un ordre ferromagnétique, suivie d'une anomalie autour de 74(1)K et d'une chute de l'aimantation en dessous de 69(1)K. La courbe M = f(T) obtenue pour l'échantillon recuit quant à elle, ne témoigne que d'une seule transition ferromagnétique à T_C = 108(1)K.

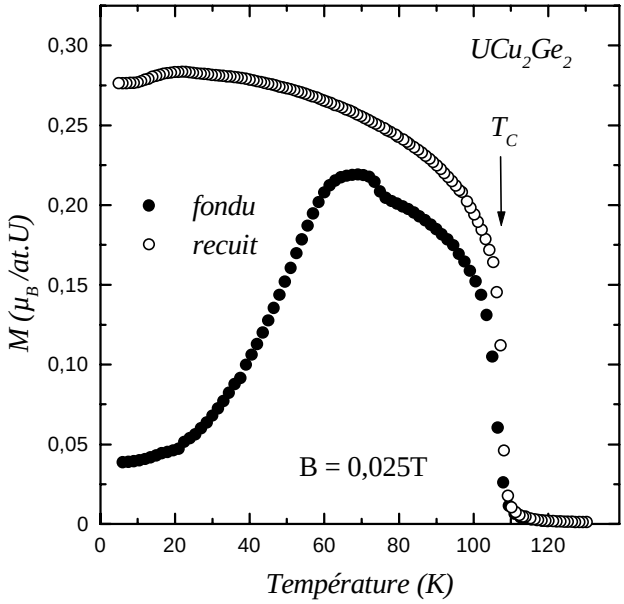


Figure II-3 : Variation thermique de l'aimantation de UCu_2Ge_2 en fonction du mode de préparation

A la lumière de ces résultats, nous pouvons faire les remarques suivantes :

- la phase UCu_2Ge_2 est certainement à fusion non congruente et ne peut être obtenue pure qu'après un long recuit ;
- une seule transition ferromagnétique à T_C = 108(1)K lui est propre. Très récemment, les auteurs Mohammmad Yusuf et al.[32] ont fait état de phénomènes de canting de la structure ferromagnétique en dessous de 45K. L'anomalie magnétique observée autour de 74K pourrait être attribuée à la présence de l'impureté $U_3Cu_4Ge_4$ observée dans notre échantillon "fondu" et qui est éliminée avec un recuit. Cette dernière hypothèse s'est avérée confirmée par les résultats que nous avons obtenus sur les propriétés de la phase $U_3Cu_4Ge_4$.

La suite de ce chapitre sera consacrée à l'étude des propriétés structurales et magnétiques de la nouvelle phase $U_3Cu_4Ge_4$ et de son homologue à base de silicium $U_3Cu_4Si_4$.

Pendant et indépendamment de notre travail, des résultats concernant ces deux composés ont été publiés [33]. Bien entendu, nous en tiendrons compte dans notre discussion.

II-A. Les composés $U_3Cu_4Si_4$ et $U_3Cu_4Ge_4$

II-A-1. Conditions d'existence et propriétés structurales

II-A-1-a. $U_3Cu_4Si_4$

Le siliciure $U_3Cu_4Si_4$ a été préparé par fusion des éléments constitutifs avec une composition nominale 3U : 4Cu : 4Si. L'échantillon fondu a été ensuite recuit sous vide dans un tube de quartz. A chaque étape de la préparation, la composition des échantillons a été analysée à l'aide d'une microsonde électronique. Les résultats de ces analyses sont présentés dans le tableau II-1.

Mode de préparation	Composition de l'échantillon (%at.)			Formulation chimique	Phase parasite
	U	Cu	Si		
Fusion	24,6(5)	36,9(3)	38,5(6)	$U_{2,71(5)}Cu_{4,06(3)}Si_{4,24(6)}$	$UCu_{0,75}Si_{1,25}$
	26,5(5)	35,3(4)	38,1(5)	$U_{2,92(5)}Cu_{3,91(4)}Si_{4,19(6)}$	
Recuit 15j/900°C	25,4(3)	38,7(4)	35,9(4)	$U_{2,79(4)}Cu_{4,26(4)}Si_{3,95(4)}$	$\cong UCu_2Si_2$
	27,7(3)	36,7(4)	35,6(3)	$U_{3,05(3)}Cu_{4,03(4)}Si_{3,92(3)}$	
Recuit 1mois/1000°C	27,0(3)	35,8(3)	37,2(5)	$U_{2,97(5)}Cu_{3,94(3)}Si_{4,09(6)}$	$U_{23}Cu_{55}Si_{22}$ traces

Tableau II-1 : Analyse chimique de $U_3Cu_4Si_4$ au différents stades de préparation.

On peut constater que l'échantillon obtenu par fusion est constitué de trois phases : deux d'entre elles ont des compositions voisines de la stoechiométrie 3-4-4. La troisième - $UCu_{0,75}Si_{1,25}$ correspond à une composition de la solution solide UCu_xSi_{2-x} que nous présenterons en détail un peu plus loin - dans le paragraphe II-C. Le recuit à 900°C n'a pas beaucoup amélioré la qualité de l'échantillon et ce n'est qu'après un recuit prolongé à 1000°C

que nous avons obtenu un produit pratiquement monophasé. Seules des traces d'une composition ternaire riche en cuivre sont détectées. Ces résultats indiquent que la phase $U_3Cu_4Si_4$ semble ne pas avoir la stoechiométrie 3-4-4 idéale (Tableau II-1) et qu'un excès de silicium soit nécessaire à sa préparation.

Le diagramme de diffraction X sur poudre de $U_3Cu_4Si_4$ s'indexe sur la base d'une maille orthorhombique centrée de type $U_3Ni_4Si_4$ [34] (groupe d'espace *Immm*). Les paramètres cristallins affinés à partir du diffractogramme Guinier sont : a = 3,963(1)Å, b = 4,022(1)Å, c = 23,836(2)Å ; ils sont en bon accord avec ceux rapportés par Kaczorowski et al. [33].

Une projection de la structure de $U_3Cu_4Si_4$ suivant la direction [100] est représentée sur la figure II-4a. Elle peut être considérée comme étant composée de deux types de motifs cristallins :

- des prismes trigonaux [$U1_2U2_4$] de type AlB_2 (Fig. II-4b) et qui contiennent les atomes Cu2 et Si1 ;
- des antiprismes [$U2_4Cu1_4$] dans lesquels sont situés les atomes Si2 ; ce dernier type de prisme est caractéristique du composé UCu_2Si_2 de type $ThCr_2Si_2$ (Fig. II-4c)[35].

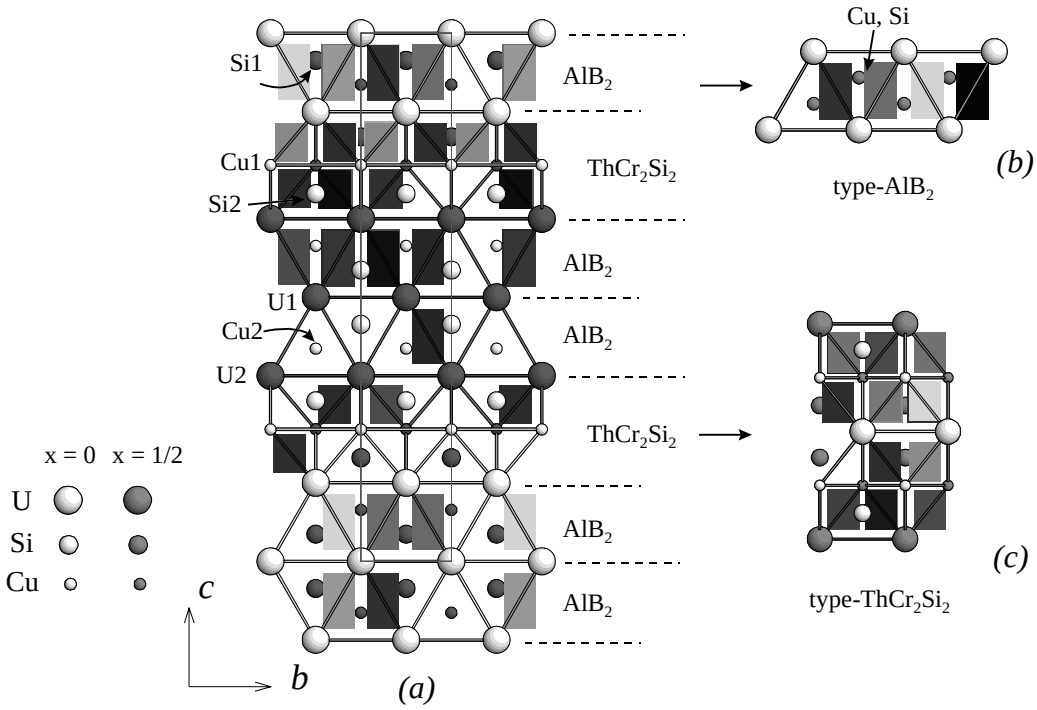


Figure II-4 : Projection sur le plan (100) de la structure cristallographique de $U_3Cu_4Si_4$

On peut constater que suivant l'axe $\vec{c}$ cette structure est constituée d'un empilement alterné de deux couches de type AlB_2 et d'une couche de type $ThCr_2Si_2$. Les atomes d'uranium occupent deux sites cristallographiques avec des environnements différents : U1 - 20 atomes plus proches voisins (4U1, 4U2, 4Cu2, 8Si1) et U2 - 20 plus proches voisins (2U1, 4U2, 4Cu1, 4Cu2, 2Si1, 4Si2). Il est intéressant de noter que dans les composés ternaires de type AlB_2 les atomes qui occupent la place du bore sont distribués statistiquement au centre des prismes $[U_6]$. Par contre, dans le type structural $U_3Ni_4Si_4$ les sous - réseaux de l'élément de transition et du silicium situés dans ces mêmes prismes sont bien ordonnés (Fig. II-4a). Néanmoins un affinement de la structure de $U_3Cu_4Si_4$, effectué sur monocristal par Kaczorowski et al.[33] montre que sur les deux sites du silicium et l'un des sites du cuivre, une certaine répartition statistique est présente. Le tableau suivant présente le résultat de cet affinement [33]:

Occupation	*Site*	*x*	*y*	*z*
100%U1	2a	0	0	0
100%U2	4j	½	0	0,35306(5)
100%Cu1	4i	0	0	0,2505(2)
72%Cu2 + 28%Si	4j	½	0	0,0966(3)
86%Si1 + 14%Cu	4i	0	0	0,4507(3)
90%Si2 + 10%Cu	4i	½	0	0,01939(3)

Le calcul des distances interatomiques fait à partir de ces données cristallographiques (Tableau II-2) indique que la plus courte distance d_{U-U} = 3,952(1)Å est supérieure à la valeur critique de Hill en dessous de laquelle la délocalisation des électrons 5f(U) peut apparaître. Les plus courtes distances d_{U1-Cu2} = 3,036Å et d_{U2-Si2} = 3,033Å sont également supérieures aux sommes des rayons atomiques r_U+r_{Cu} = 2,838Å et r_U+r_{Si} = 2,879Å [36].

Distances interatomiques (Å)					
U1	- 2U1	3,952	U2	- 2U1	4,041
	- 2U1	4.019		- 2U2	3.952
	- 4U2	4,041		- 2U2	4.019
	- 4Cu2(Si)	3,036		- 2Cu1	3.146
	- 8Si1(Cu)	3,054		- 2Cu1	3.185
				- 4Cu2(Si)	3.063
				- 2Si1(Cu)	3.055
				- 4Si2(Cu)	3.033

Tableau II-2 : Principales distances interatomiques dans $U_3Cu_4Si_4$, d'après données [33].

II-A-1-b. $U_3Cu_4Ge_4$

Comme nous l'avons déjà mentionné $U_3Cu_4Ge_4$ a été identifié comme étant une phase d'impureté dans l'échantillon fondu de UCu_2Ge_2. Ce germaniure a été obtenu en tant que phase pure par fusion des éléments constitutifs en quantités stoechiométriques ; l'échantillon a ensuite été recuit sous vide pendant 15 jours à 800°C dans un tube de quartz.

Le diffractogramme de rayons X sur poudre de $U_3Cu_4Ge_4$ en chambre de Guinier a été entièrement indexé sur la base d'une maille orthorhombique centrée avec des paramètres cristallins calculés a = 13,932(2)Å, b = 6,579(1)Å et c = 4,273(1)Å. Cela suggérait que le germaniure adopte une structure de type $Gd_3Cu_4Ge_4$ (groupe d'espace *Immm*) [37].

Un petit monocristal a été isolé après fragmentation mécanique de l'échantillon recuit de $U_3Cu_4Ge_4$. L'examen des clichés de diffraction des rayons X en chambres de Buerger et de Weissenberg a confirmé la classe de Laue *mmm*, ainsi que la condition de reflexion sur *hkl : (h+k+l = 2n)* caractéristique d'une maille centrée. Les intensités diffractées par le monocristal ont été ensuite mesurées sur un diffractomètre automatique (CAD4 Enraf-Nonius) avec un rayonnement monochromatique $K\alpha_1$ d'une anticathode de molybdène. 3503 réflexions ont été mesurées dans le demi - espace du réseau réciproque qui correspond à $-27 \le h \le 27$, $-13 \le k \le 13$ et $0 \le l \le 8$. Après une correction des intensités observées par le facteur de Lorentz-polarisation, 689 réflexions indépendantes avec $|F_o|^2 \ge 3\sigma|F_o|^2$ ont été retenues (F_o étant le facteur de structure observé) ; le facteur d'incohérence interne correspondant était de R_{int} = 6,9%. L'incohérence interne mesure la différence relative entre le facteur de structure de chaque réflexion équivalente et le facteur de structure moyen de la série :

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum_j \sum_i |F_{oi,j} - F_{oj}|}{\sum F_o}.$$

L'affinement de la structure a été effectué à l'aide du programme SHELX76 [38]. Les positions atomiques de départ étaient celles rapportées pour $Gd_3Cu_4Ge_4$ [37]. Le calcul avec un schéma de pondération $w = 1/\sigma^2(F_o)$ et une correction d'extinction secondaire nous a conduit à des facteurs de confiance R = 5,7% et R_w = 5,9%. Une correction d'absorption a été appliquée à l'aide du programme ABSORB [39] et un R_{int} = 3,6% a été obtenu. Un dernier

affinement de la structure avec les facteurs d'agitation thermique anisotropes nous a permis d'obtenir des facteurs de confiance de R = 2,6% et R_{wp} = 2,74%. Les positions atomiques finales, ainsi que les facteurs d'agitation thermique équivalents sont reportés au tableau II-3. L'occupation des sites cristallographiques ne laisse envisager aucun désordre dans les sous - réseaux du cuivre et du germanium comme cela a été observé pour $U_3Cu_4Si_4$.

Atome	Site	x	y	z	B_{eq} (A^2)
U1	2d	½	0	½	0,29(1)
U2	4e	0,1296(1)	0	0	0,36(1)
Cu	8n	0,3321(1)	0,1885(2)	0	0,73(2)
Ge1	4f	0,2147(1)	½	0	0,53(2)
Ge2	4h	0	0,1930(2)	½	0,38(2)

Tableau II-3 : Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique équivalents pour $U_3Cu_4Ge_4$

La structure de $U_3Cu_4Ge_4$ est représentée à la figure II-5 en projection sur le plan *($\vec{a}\vec{b}$).* Les atomes d'uranium y occupent deux sites cristallographiques différents. On peut décrire cette structure à partir des mêmes entités qui constituent le siliciure $U_3Cu_4Si_4$, à savoir :

- des prismes à base triangulaire [$U1_2U2_4$] de type AlB_2 (Fig. II-5b) qui ont des faces ou des arêtes communes ;
- des prismes [$U1_4U2_4$] à faces communes de type $ThCr_2Si_2$ (Fig. II-5c).

Les prismes trigonaux dans $U_3Cu_4Ge_4$ sont analogues à ceux qui caractérisent les germaniures UCuGe de type $CeCd_2$ (type dérivé de AlB_2) [23] ou UGe_2 de type $ZrGa_2$ [40]. Tandis que les prismes de type $ThCr_2Si_2$ sont semblables à ceux présents dans UCu_2Ge_2. Il faut noter que si dans UCu_2Ge_2 le atomes de germanium sont à l'intérieur des prismes [$Cu_2Ge_2U_4$] (Fig. II-5c), ici les atomes Ge1 sont décalés vers les faces des parallélépipèdes [$Cu_2Ge1_2U1_4U2_4$] (Fig. II-5a). Dans $U_3Cu_4Ge_4$ comme dans le siliciure de même composition, les deux types d'atomes d'uranium ont des environnements différents : l'atome U1 a 20 plus proches voisins (2U1, 4U2, 8Cu, 2Ge1 et 4Ge2), tandis que U2 n'en a que 17 (2U1, 3U2, 6Cu, 2Ge1 et 4Ge2). Par contre, a la différence du siliciure, le site au centre des prismes trigonaux est occupé exclusivement par des atomes de germanium.

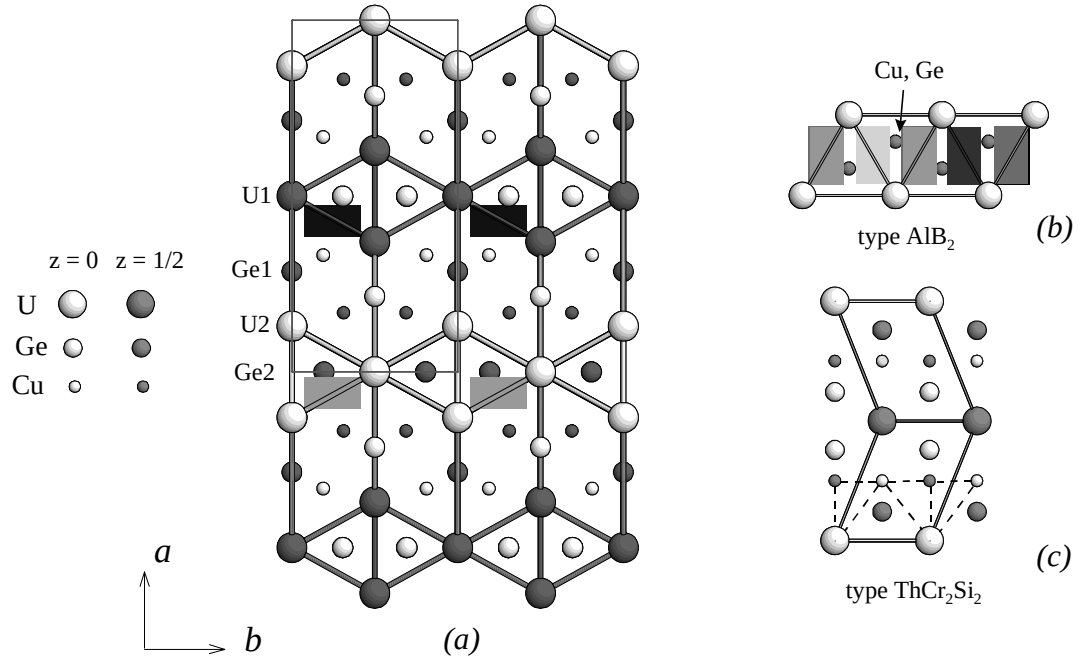


Figure II-5 : Projection sur le plan (001) de la structure cristallographique de $U_3Cu_4Ge_4$ *(a)*. Prismes de type AlB_2 *(b)* et $ThCr_2Si_2$ *(c)*.

Les distances interatomiques calculées avec les paramètres cristallographiques issus de l'affinement structural sont présentées dans le tableau II-4. On peut constater que les plus courtes distances d_{U-U} sont supérieures à la valeur critique de Hill. En revanche on observe que des distances d_{U1-Ge1} et d_{U1-Ge2} sont voisines de la somme des rayons atomiques r_U+r_{Ge} = 1,560+1,369 = 2,929Å [36]. Cela pourrait être à l'origine d'hybridations 5f(U) - (coordinants) comme par exemple dans le cas de UGe_3 (d_{U-Ge} = 2,974Å) qui est paramagnétique de Pauli [9].

Distances interatomiques (Å)					
U1	- 4U2	3,753	U2	- 2U1	3,753
	- 2U1	4,273		- 1U2	3,614
	- 8Cu	3,403		- 2U2	4,273
	- 2Ge1	2,988		- 4Cu	3,008
	- 4Ge2	2,939		- 2Cu	3,079
				- 2Ge1	3,045
				- 2Ge1	3,495
				- 4Ge2	3,073

Tableau II-4 : Principales distances interatomiques dans $U_3Cu_4Ge_4$

II-A-2. Propriétés magnétiques et électriques

Bien que présentant beaucoup de relations structurales, les deux composés $U_3Cu_4Si_4$ et $U_3Cu_4Ge_4$, adoptent, nous venons de le voir, des structures cristallographiques différentes. Après la caractérisation structurale, l'étude des propriétés physiques que nous allons décrire, a montré aussi des différences de comportement.

II-A-2-a. $U_3Cu_4Si_4$

La mesure de la variation thermique de la susceptibilité magnétique de $U_3Cu_4Si_4$ (Figure II-6) montre que celle-ci suit au dessus de T > 170K une loi de Curie - Weiss :

$$\chi_m = C_m / (T - \theta_p)$$

où C_m est la constante de Curie et θ_p - la température de Curie paramagnétique. Nous pouvaons en déduire un moment magnétique effectif $\mu_{eff} = 3{,}27\mu_B$ ($\mu_{eff} = \sqrt{8C_m}$) qui est comparable aux moments calculés pour les ions libres $U^{3+}(3{,}62\mu_B)$ ou $U^{4+}(3{,}58\mu_B)$ et une valeur de θ_p=29K.

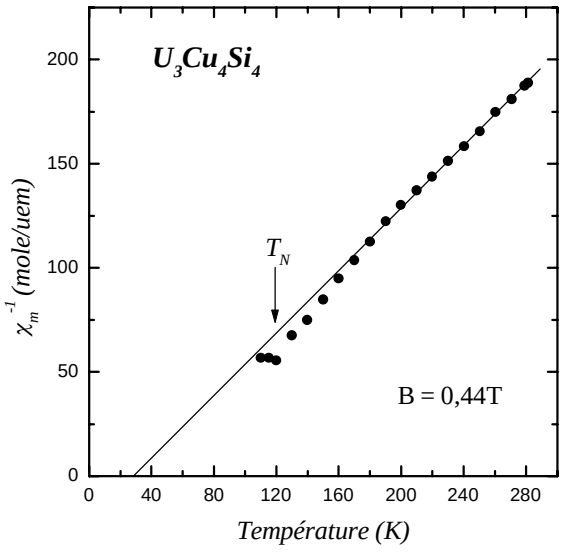


Figure II-6 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique de $U_3Cu_4Si_4$

L'écart à la loi de Curie-Weiss en dessous de 170K pourrait être attribué à l'effet du champ cristallin. Nous observons à T = 120K un minimum dans la courbe $\chi_m^{-1} = f(T)$ ce qui suggère l'établissement d'un ordre antiferromagnétique autour de cette température.

La variation thermique de la résistivité électrique réduite de $U_3Cu_4Si_4$ est représentée à la figure II-7. Dans le domaine de température compris entre T = 220K et T=133K la courbe $\rho(T)/\rho(260K) = f(T)$ présente une pente négative caractéristique d'interactions de type Kondo entre les électrons 5f(U) et les électrons de la bande de conduction autour des sites des atomes magnétiques. Une brusque remontée de la résistivité suivie d'un maximum est observée en dessous de T = 133K. Cela peut être expliqué par l'apparition d'un ordre antiferromagnétique qui provoque l'ouverture d'un gap dans la surface de Fermi réduisant ainsi le nombre effectif d'électrons dans la bande de conduction. La décroissance de ρ à basse température correspond à une diffusion cohérente des électrons de conduction dans l'état magnétiquement ordonné. Le minimum de la dérivée dρ/dT (insert de la figure II-7) indique la température de transition. On peut noter qu'une évolution semblable de la résistivité électrique a été observée pour le composé UCu_5 qui se classe dans la catégorie des antiferromagnétiques -fermions lourds [19].

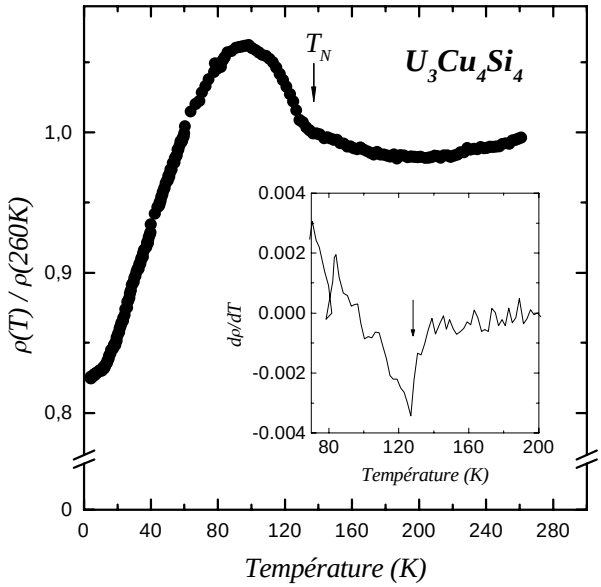


Figure II-7 : Evolution avec la température de la résistivité électrique réduite et de sa dérivée (insert) pour $U_3Cu_4Si_4$

Les résultats des mesures de la susceptibilité alternative (χ', χ'') et de l'aimantation (M) en fonction de la température sont présentés aux figures II-8 et II-9. Pour les mesures d'aimantation deux régimes ont été utilisés : ZFC - la mesure s'effectue en montant en température après que l'échantillon ait été préalablement refroidi sans champ appliqué - et FC - la mesure se fait en descendant en température sous champ -.

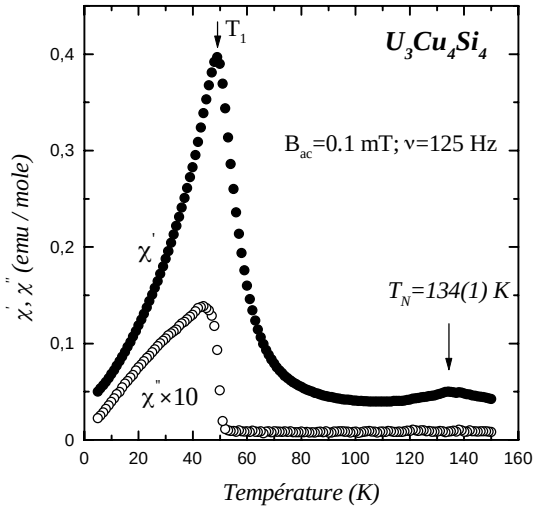


Figure II-8 : Variation thermique de la susceptibilité alternative de $U_3Cu_4Si_4$

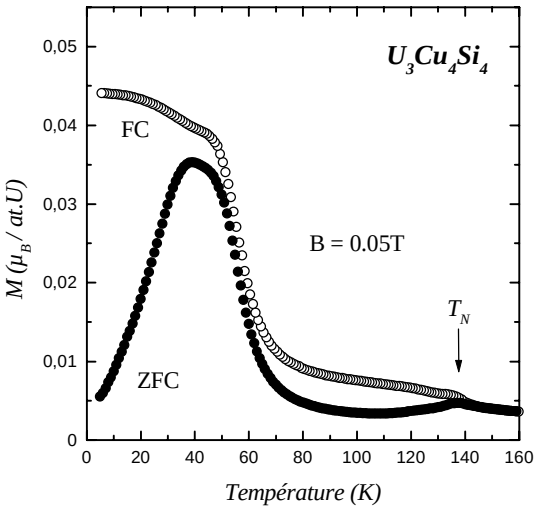


Figure II-9 : Variation thermique de l'aimantation de $U_3Cu_4Si_4$ (ZFC = "zero field cooled", FC = "field cooled")

Les courbes de $\chi' = f(T)$ et $M = f(T)$ présentent deux anomalies distinctes :

- la première se traduit par un maximum de χ' à T_N = 134,0(5)K et un épaulement de la courbe FC autour de T_N = 135K ;
- la deuxième apparaît comme un pic de χ' à T_1 = 49,0(5)K, une forte remontée de l'aimantation en FC en dessous de 60K et un large maximum situé entre 40 et 50K sur la courbe ZFC.

L'absence de contribution χ'' de la susceptibilité alternative à T_N = 134,0(5)K (Figure II-8) indique l'établissement d'un ordre antiferromagnétique autour de cette température, ce qui confirme le résultat des mesures électriques. Quant à la transition à basse température (au voisinage de T_1) elle peut avoir différentes origines. En effet, la variation de la partie imaginaire de la susceptibilité χ'' traduit des phénomènes de dissipation d'énergie liée aux

interactions entre domaines lorsqu'un ordre magnétique s'établit. Ainsi, en dessous de T_1 = 49K le système pourrait être dans un état ferromagnétique, ferrimagnétique, canté ou bien verre de spins.

La variation de l'aimantation en fonction du champ appliqué est présentée à la figure II-10. A T = 120K la variation est linéaire ce qui correspond bien à l'ordre antiferromagnétique établit à T_N = 135(2)K. Les mesures à plus basse température montrent un écart important à la linéarité de M = f(B) et à T = 5K on observe une boucle d'hystérèse bien définie indiquant la présence d'interactions ferro- ou ferrimagnétiques. Néanmoins l'absence de saturation à T = 5K et B = 5T ainsi que la faible valeur obtenue pour l'aimantation dans ces conditions excluent l'établissement d'un ordre purement ferromagnétique dans $U_3Cu_4Si_4$ à basse température.

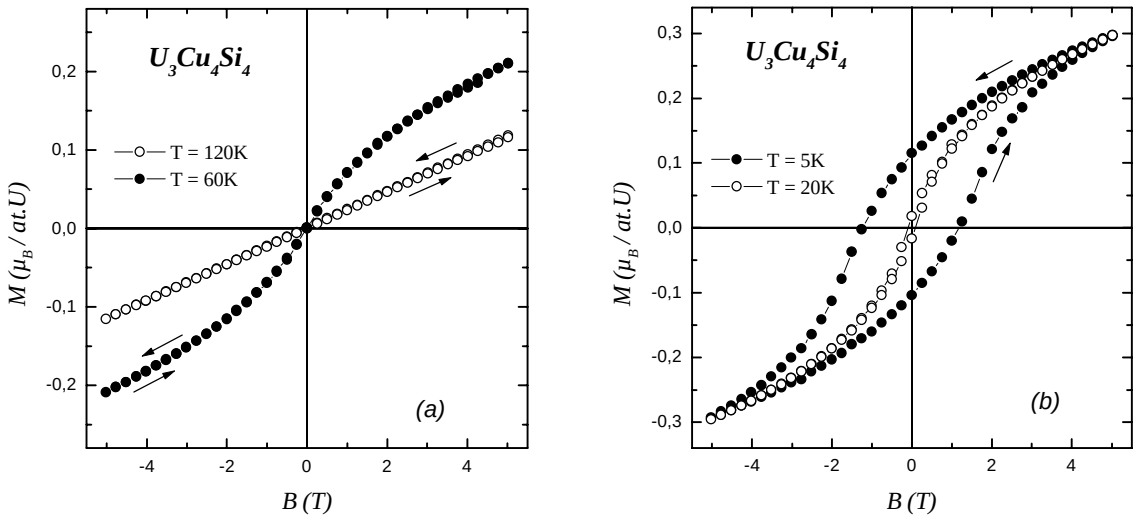


Figure II-10 : Evolution en fonction du champ appliqué de l'aimantation de $U_3Cu_4Si_4$ à différentes températures: 120K, 60K *(a)* et 20K, 5K *(b)*

On peut remarquer sur les courbes M = f(T) (Fig. II-9) une forte irréversibilité entre les courbes FC et ZFC qui apparaît en dessous de la température de Néel. Une deuxième mesure M = f(T) a été effectuée dans un domaine de température limité à $5 \leq T \leq 80$ K, c'est à dire en dessous de la transition antiferromagnétique (Figure II-11). On s'aperçoit que cette fois-ci au dessus de 40K les courbes FC et ZFC sont parfaitement superposables. Cette expérience

montre que l'aimantation dans $U_3Cu_4Si_4$ est fortement influencée par l'historique du refroidissement de l'échantillon. Elle suggère aussi la présence dans ce composé d'effet de mémoire propre aux systèmes "verre de spin".

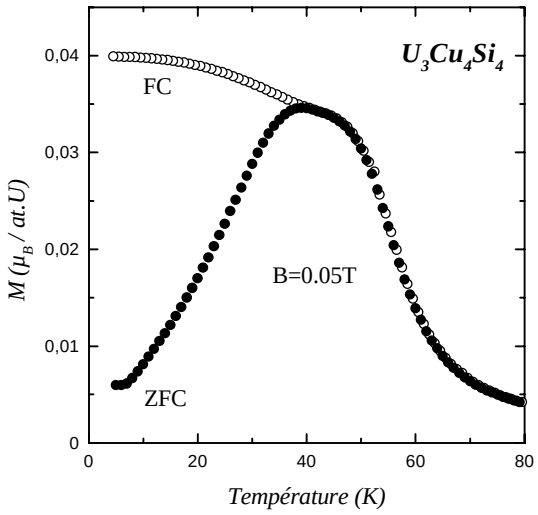


Figure II-11 : Variation thermique de l'aimantation (ZFC et FC) de $U_3Cu_4Si_4$ dans le domaine $5K \leq T \leq 80K$

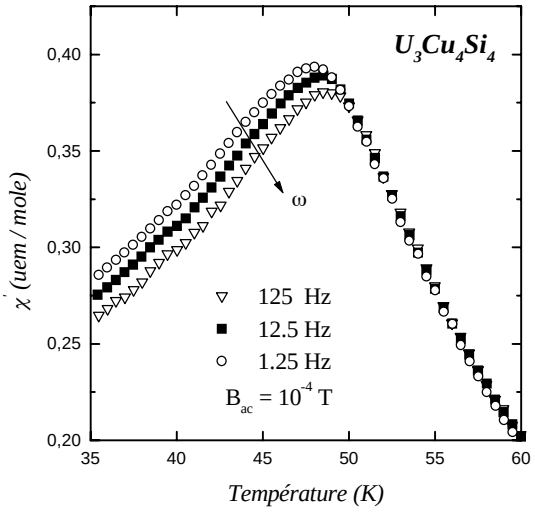


Figure II-12 : Evolution avec la température de la partie réelle de la susceptibilité χ' pour différentes valeurs de la fréquence du champ alternatif

Une information supplémentaire concernant la nature de la transition magnétique autour de T_1 = 49K a été obtenue à partir d'une mesure de $\chi' = f(T)$ pour différentes fréquences ω du champ alternatif (Figure II-12). Un déplacement du maximum de χ' vers les hautes températures est observé lorsque ω augmente. En même temps au-dessus de la température de transition la susceptibilité reste invariable par rapport à la fréquence. Ce comportement est typique des systèmes verre de spins [41].

Les résultats que nous venons d'exposer permettent d'affirmer la présence dans $U_3Cu_4Si_4$ d'une transition antiferromagnétique à T_N = 135(2)K. Ils ne nous autorisent pas par contre à nous prononcer avec certitude sur la nature de la transition observée à basse température. L'existence d'un désordre cristallographique, comme par exemple sur les sites du cuivre et du silicium, est souvent à l'origine de comportement de type verre de spins [22, 41]. Mais il ne faut pas occulter la possibilité d'un ordre ferromagnétique canté qui, lui aussi

peut être engendré par le désordre structural comme cela a été démontré pour UCu_2Ge_2 [32]. La présence d'une phase parasite magnétique n'est pas non plus à exclure. Voilà pourquoi, pour essayer de répondre à ces questions, une étude par diffraction des neutrons sur poudre a été entreprise. Elle sera exposée ultérieurement (II-A-3).

II-A-2-b. $U_3Cu_4Ge_4$

La mesure de la résistivité électrique réduite de $U_3Cu_4Ge_4$ en fonction de la température montre que celle-ci chute brutalement autour de T_C = 73K (Figure II-13). Cela suggère l'établissement à cette température d'un ordre magnétique accompagné d'une diffusion cohérente des électrons de conduction.

L'inverse de la susceptibilité magnétique suit au dessus de 160K une loi de Curie-Weiss (Figure II-14). A plus basse température l'écart observé à cette loi est du sans doute à l'effet du champ cristallin. Le paramétrage de la loi de Curie-Weiss nous a permis de déduire un moment magnétique effectif μ_{eff} = 3,19μ_B/at.U et une température de Curie paramagnétique θ_p = 40K. La valeur du moment indique la présence de moments magnétiques localisés sur les atomes d'uranium et la température paramagnétique de Curie positive - des interactions ferromagnétiques.

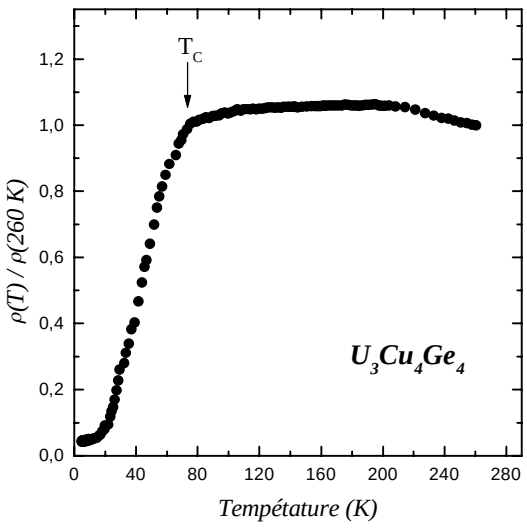


Figure II-13 : Variation thermique de la résistivité électrique réduite de $U_3Cu_4Ge_4$

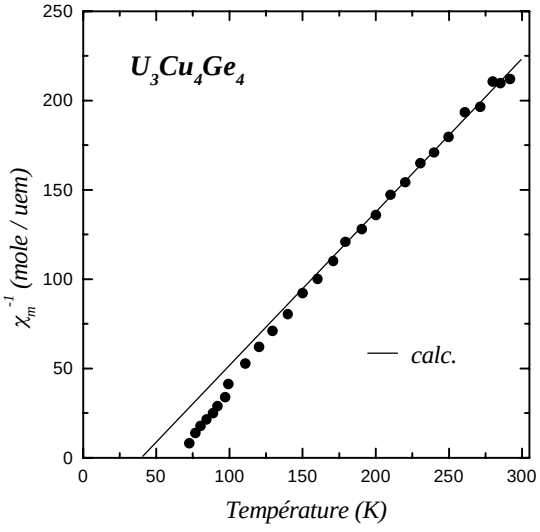


Figure II-14 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique de $U_3Cu_4Ge_4$

La variation thermique de l'aimantation de $U_3Cu_4Ge_4$ à basse température est présentée à la figure II-15. A partir de 75K on observe une brusque remontée de l'aimantation suivie d'une nette tendance vers la saturation avec la diminution de la température. Ce comportement montre l'établissement d'un ordre ferromagnétique dans ce germaniure ternaire. Le point d'inflexion de la courbe M = f(T), caractérisé par un minimum de la dérivée dM/dT (insert Figure II-15), indique la température de transition T_C = 71K.

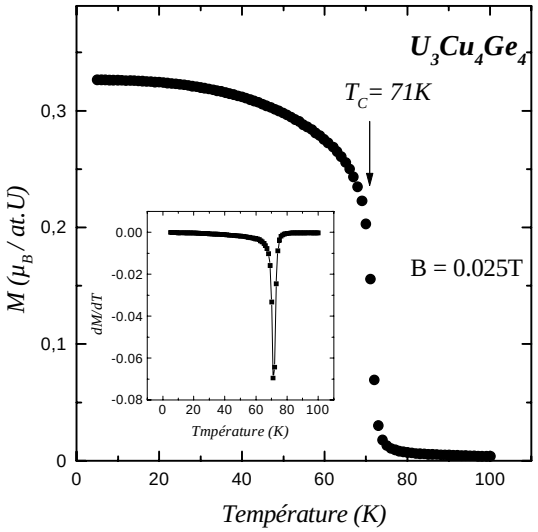


Figure II-15 : Variation thermique de l'aimantation de $U_3Cu_4Ge_4$

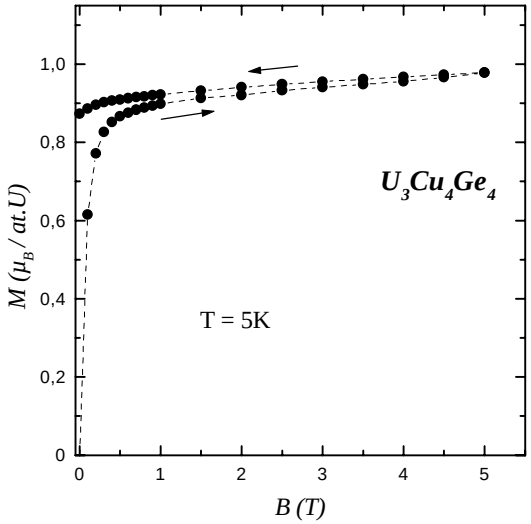


Figure II-16 : Variation en fonction du champ appliqué de l'aimantation de $U_3Cu_4Ge_4$ à T = 5K

A T = 5K, l'évolution de l'aimantation en fonction du champ appliqué est typiquement celle d'un composé ferromagnétique (Figure II-16) avec une forte rémanence. Néanmoins l'aimantation n'atteint pas une complète saturation sous un champ magnétique de B = 5T et le moment magnétique déterminé dans ces conditions (M = 0,98μ_B/at.U) est quelque peu réduit par rapport à la valeur attendue pour l'uranium. Un ordre magnétique non - colinéaire aussi bien qu'une hybridation 5f(U) - coordinants peuvent être à l'origine de ce comportement. La présence dans la structure cristallographique de $U_3Cu_4Ge_4$ de deux atomes d'uranium avec des environnements différents ainsi que des distances $d_{U\text{-}Ge}$ courtes (Tableau II-4) prédisposent aux phénomènes observés. Voilà pourquoi des expériences de diffraction des neutrons sur poudre ont été entreprises afin de déterminer la structure magnétique de ce germaniure.

II-A-3. Structures magnétiques

II-A-3-a. $U_3Cu_4Si_4$

Cette étude a été menée à l'aide de la diffraction neutronique sur poudre (λ = 2,425Å). La figure II-17 présente les diffractogrammes obtenus dans le domaine paramagnétique (T = 160K) et en dessous de la transition antiferromagnétique à T = 88 et 1,5K.

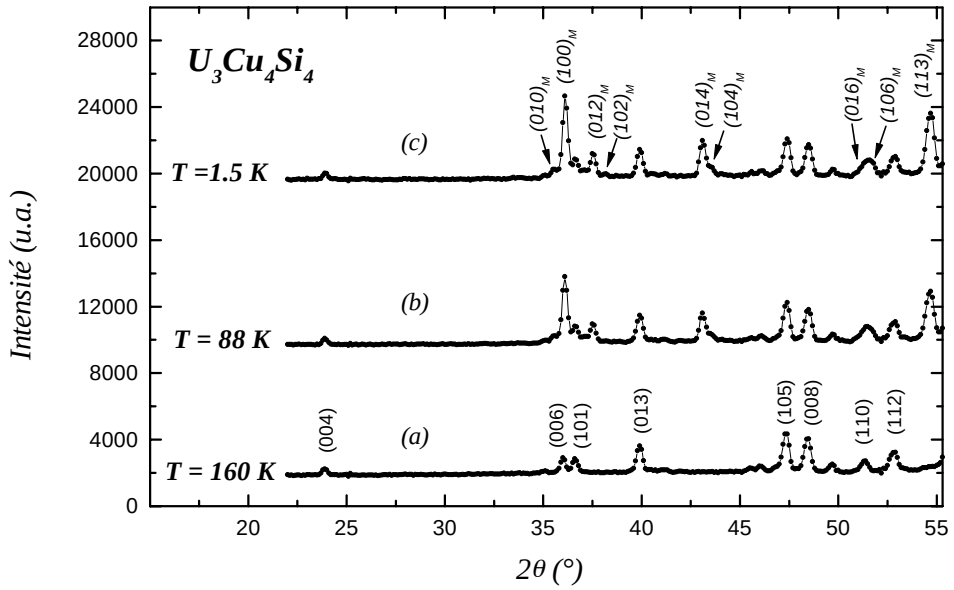


Figure II-17 : Diagrammes de diffraction des neutrons sur poudre de $U_3Cu_4Si_4$ à T = 160K *(a)*, T = 88K *(b)* et T = 1,5K *(c)*

A 160K (Figure II-17a), le diffractogramme nucléaire s'indexe sur la base d'une structure orthorhombique de type $U_3Ni_4Si_4$ (groupe d'espace *Immm*) avec des paramètres de maille *a* = 3,966(1)Å, *b* = 4,028(1)Å et *c* = 23,879(5)Å. L'affinement cristallographique qui tient compte des positions atomiques rapportées par Kaczorowski et al. [33] nous a conduit à un facteur de confiance R_{Bragg} = 7,9%. On observe autour de 46° et 49° de faibles pics qui proviennent apparemment d'une phase parasite dont la présence a été aussi détectée par l'analyse chimique (Tableau II-1). Tout de même il faut noter que les intensités de ces derniers pics ne changent pas aux plus basses températures.

Les diffractogrammes enregistrés à T = 88 et 1,5K (Figure II-17b, c) présentent des raies supplémentaires par rapport à celui obtenu à 160K, ce qui est caractéristique d'un ordre antiferromagnétique. Toutes les réflexions d'origine magnétique sont indexées avec une maille orthorhombique primitive *(a, b, c)*. Le vecteur de propagation correspondant est $\vec{k}$ = (001). L'absence de contributions magnétiques sur les pics *(00l)* suggère l'alignement des moments suivant l'axe $\vec{c}$.

La variation thermique de l'intensité de la raie magnétique $(113)_M$ est représentée à la figure II-18. On peut en déduire une température d'ordre T_N = 127(2)K proche de la température de Néel déterminée par les mesures magnétiques (Figures II-8 et II-9). On n'observe pas de perturbations significatives de l'évolution $I_{(133)_M}$ = f(T) jusqu'à T = 1,5K ce qui exclut l'apparition d'une seconde transition magnétique autour de 40 - 50K.

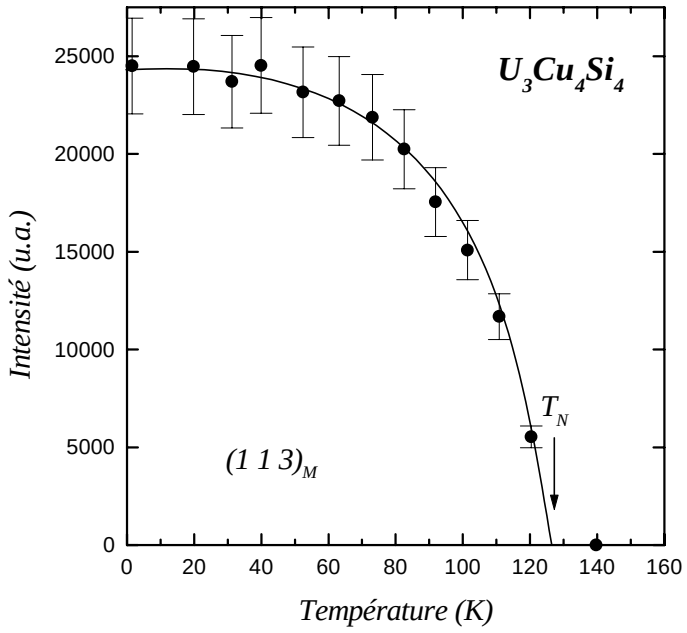


Figure II-18 : Evolution thermique de l'intensité de la réflexion magnétique $(113)_M$ de $U_3Cu_4Si_4$

Le résultat de l'affinement de la structure magnétique réalisé a l'aide du programme Fullprof [42] à T = 1,5K est présenté à la figure II-19. Le meilleur accord entre intensités observées et calculées (Tableau II-5) est obtenu avec un facteur de confiance R_{mag} =8,9% et correspond à une structure magnétique colinéaire représentée schématiquement à la figure II-20. Dans cette structure les moments magnétiques de l'uranium sont dirigés le long de l'axe $\vec{c}$

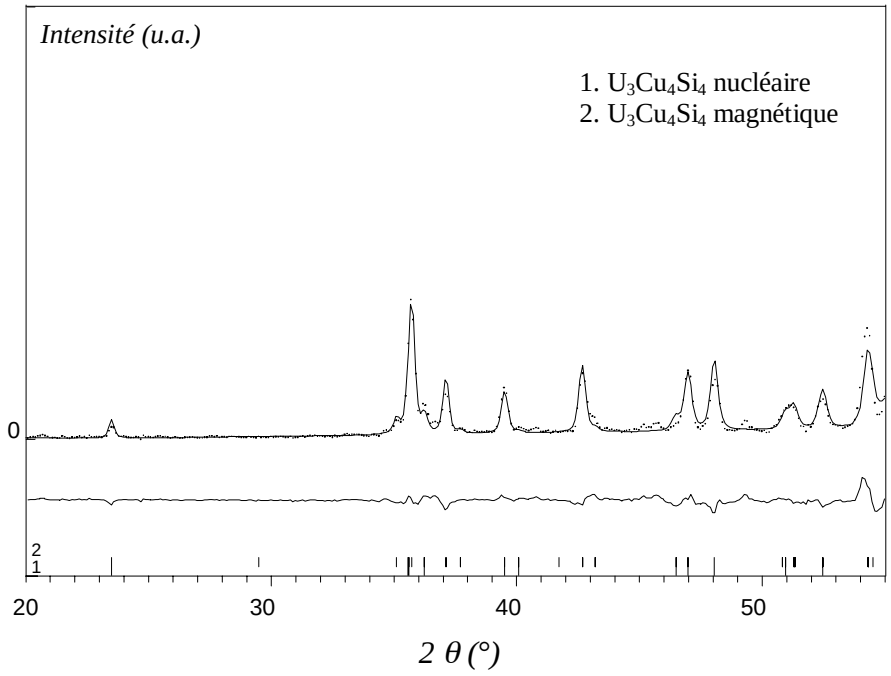


Figure II-19 : Affinement du diffractogramme de neutrons de $U_3Cu_4Si_4$ à T = 1,5K (20° ≤ 2θ ≤55°)

h k l	**2θ (°)**	**d (Å)**	$\|F_M\|^2_{cal.}$**(barn)**	$\|F_M\|^2_{obs.}$ **(barn)**
0 1 0	35,12	4,020	20,1	13,4
1 0 0	35,79	3,948	147,6	143,6
0 1 2	37,13	3,810	64,5	58,6
1 0 2	37,78	3,747	4,3	4,5
0 1 4	42,69	3,333	132,4	118,1
1 0 4	43,22	3,294	11,4	18,2
0 1 6	50,58	2,839	3,0	4,4
1 0 6	51,35	2,800	59,5	59,2
1 1 1	51,40	2,797	3,1	3,0
1 1 3	54,38	2,655	253,2	312,9
R_M = 8,9 %				

Tableau II-5: Facteurs de structure au carré calculés et observés des réflexions magnétiques de $U_3Cu_4Si_4$ à T = 1,5K (20° ≤ 2θ ≤ 55°)

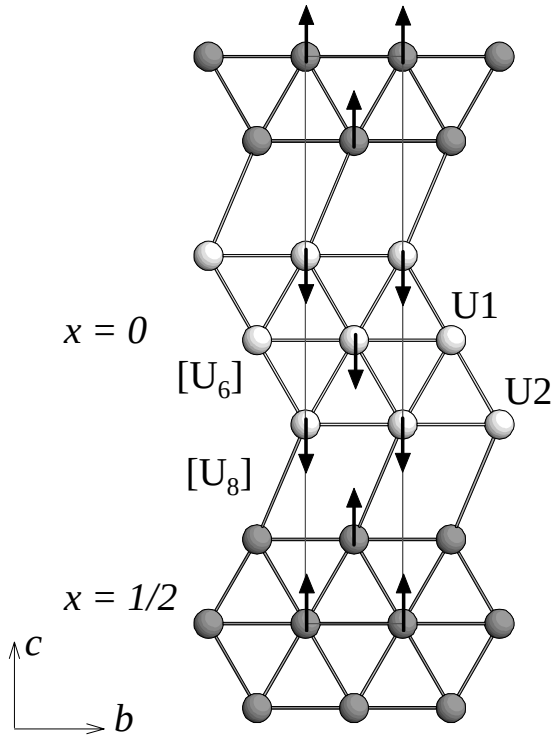


Figure II-20 : Structure magnétique de $U_3Cu_4Si_4$. Seuls les atomes d'uranium sont représentés

et forment un empilement de plans *(001)* ferromagnétiques selon la séquence +++---. La valeur du moment magnétique déterminée à T = 1,5K est la même pour tous les atomes d'uranium M = 1,23(4)μ_B. L'attribution dans les calculs, de moments différents aux deux types d'atomes d'uranium (U1 et U2) n'a pas amélioré le résultat de l'affinement et les valeurs obtenus pour les deux moments étaient très proches. Notons qu'un affinement plus précis ne peut pas être effectué sur poudre. Il va de même pour la présence éventuelle d'un faible canting de la structure antiferromagnétique à basse température. Nos calculs ont montré qu'une composante M_x ou M_y du moment magnétique ne serait détectée qu'au dessus d'une valeur de 0,4μ_B; cela correspondrait à un angle de canting de 18 - 20°.

II-A-3-b. $U_3Cu_4Ge_4$

Les expériences de diffraction des neutrons sur poudre de $U_3Cu_4Ge_4$ (G4.1/λ = 2,425Å) ont été effectuées dans le domaine de température 90K ≥ T ≥ 1,5K. La figure II-21 montre les diffractogrammes enregistrés dans le domaine paramagnétique (90K) et ferromagnétique (1,5K), ainsi que celui relatif à la différence (1,5K - 90K).

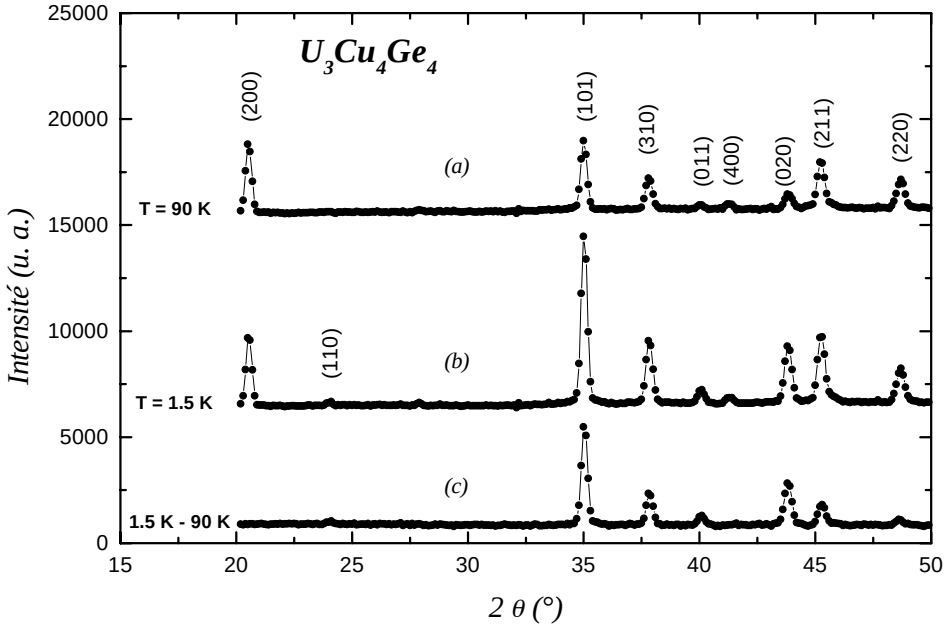


Figure II-21 : Diagrammes de diffraction des neutrons sur poudre de $U_3Cu_4Ge_4$ à T = 90K *(a)*, T = 1,5K *(b)* et la différence 1,5K-90K *(c)*

Celui obtenu à T = 90K est entièrement indexé sur la base d'une maille orthorhombique centrée de type $Gd_3Cu_4Ge_4$ (groupe d'espace *Immm*). Il est en parfait accord avec la structure cristallographique déterminée lors de notre étude par diffraction des rayons X sur monocristal. A T = 1,5K on n'observe aucune raie supplémentaire mais des contributions magnétiques s'ajoutent aux réflexions d'origine nucléaire ce qui est associé à l'établissement d'un ordre ferromagnétique. L'absence de contributions magnétiques sur les raies *(h00)* indique que les moments sont orientés suivant l'axe $\vec{a}$.

L'évolution thermique de l'intensité de la principale réflexion magnétique *(101)* (Figure II-22) permet de fixer la température de transition à T_C = 69(2)K qui est semblable à celle déterminée par les mesures magnétiques.

L'affinement de la structure magnétique a été effectué en utilisant le diffractogramme différence (Figure II-21c) et il nous a conduit à un facteur de confiance R_{mag} = 4,0%. Le résultat final est représenté à la figure II-23. Le meilleur accord entre les intensités observées et calculées (Tableau II-6) a été obtenu pour une structure colinéaire en considérant que tous les atomes d'uranium portent le même moment magnétique orienté suivant l'axe $\vec{a}$. La structure

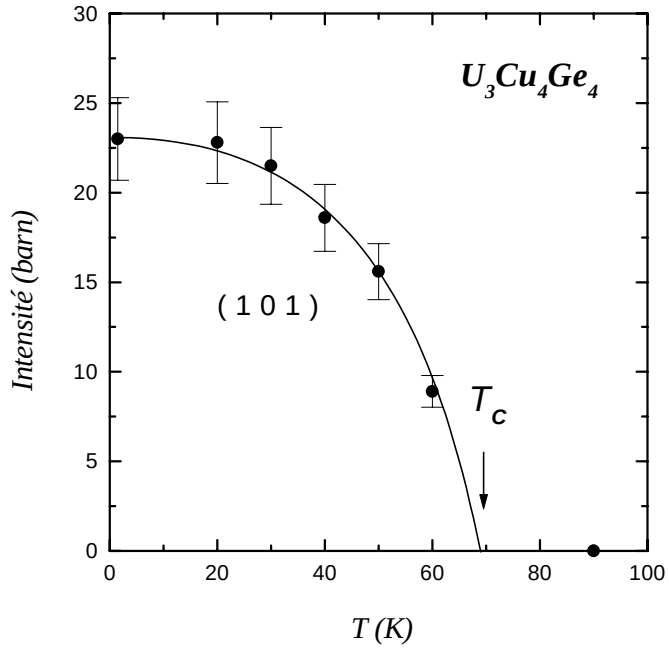


Figure II-22 : Evolution thermique de l'intensité de la réflexion magnétique (101) de U_3CuGe_4

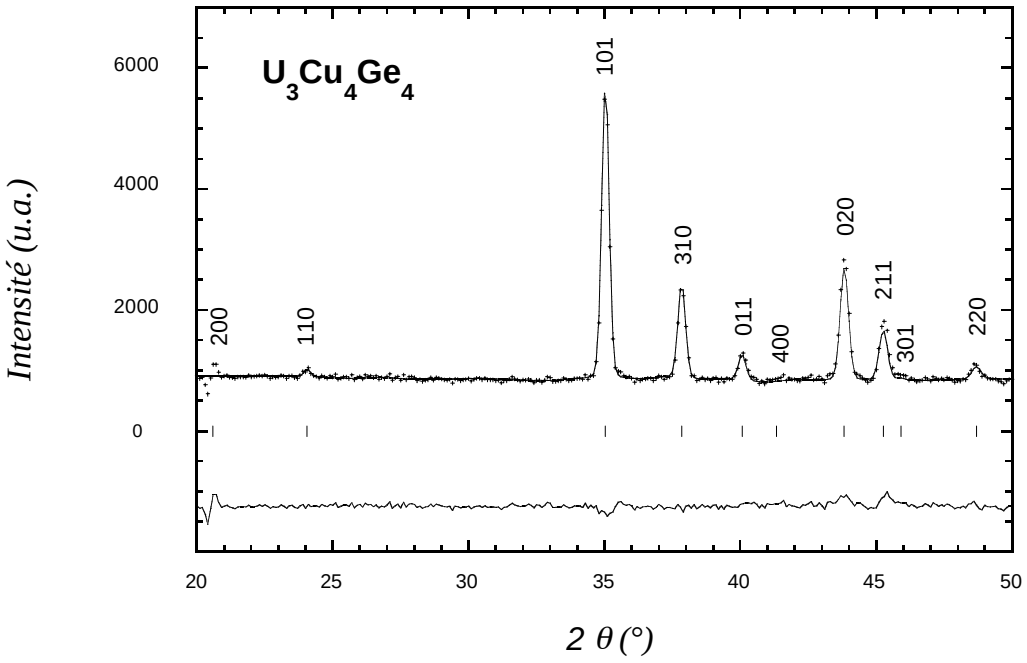


Figure II-23 : Affinement du diffractogramme de neutrons différence (1,5K - 90K) de $U_3Cu_4Ge_4$ ($20° \leq 2\theta \leq 50°$)

h k l	2θ (°)	d (Å)	$\|F_M\|^2_{obs}$ (barn)	$\|F_M\|^2_{calc}$ (barn)
2 0 0	20,07	6,96	0	0
1 1 0	23,56	5,94	0,2	0,1
1 0 1	34,53	4,09	23,1	23,0
3 1 0	37,33	3,79	9,4	9,5
0 1 1	39,57	3,58	3,0	2,8
4 0 0	40,80	3,48	0	0
0 2 0	43,33	3,29	9,1	9,3
2 1 1	44,76	3,19	18,0	19,1
3 0 1	45,39	3,14	0,4	0,7
2 2 0	48,19	2,97	2,8	2,0
R_M = 4,0 %				

Tableau II-6 : Facteurs de structure au carré des réflexions magnétiques calculés et observés pour $U_3Cu_4Ge_4$ à T = 1,5K (20° < 2θ < 50°).

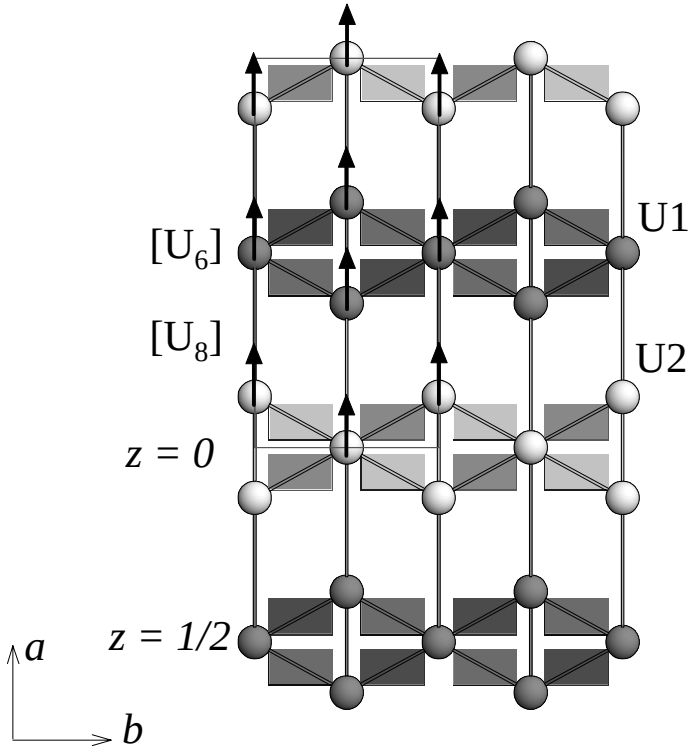


Figure II-24 : Structure magnétique de $U_3Cu_4Ge_4$. Seuls le atomes d'uranium sont représentés

magnétique de $U_3Cu_4Ge_4$ est schématiquement représentée à la figure II-24. La valeur unique déterminée pour le moment magnétique porté par l'uranium est M = 1,71(1)μ_B à T = 1,5K.

II-A-3-c. Discussion sur les structures magnétiques de $U_3Cu_4Si_4$ et $U_3Cu_4Ge_4$

Dans la mesure où l'on considère $U_3Cu_4Si_4$ et $U_3Cu_4Ge_4$ comme constitués des mêmes entités - des prismes trigonaux [U_6] et des prismes quadratiques déformés [U_8], il est intéressant de comparer leurs structures magnétiques, d'une part entre elles et d'autre part à celles de siliciures et germaniures qui leur sont cristallographiquement apparentés.

Par rapport aux prismes trigonaux, dans les deux composés les moments magnétiques sont couplés ferromagnétiquement entre eux (Figures II-20 et II-24). Dans les deux cas ils sont orientés dans le plan de base de ces prismes [U_6] comme le sont les moments dans la structure antiferromagnétique de UCuGe (Figure II-25a) [24] et celle - ferromagnétique de UGe_2 (Figure II-25b)[40].

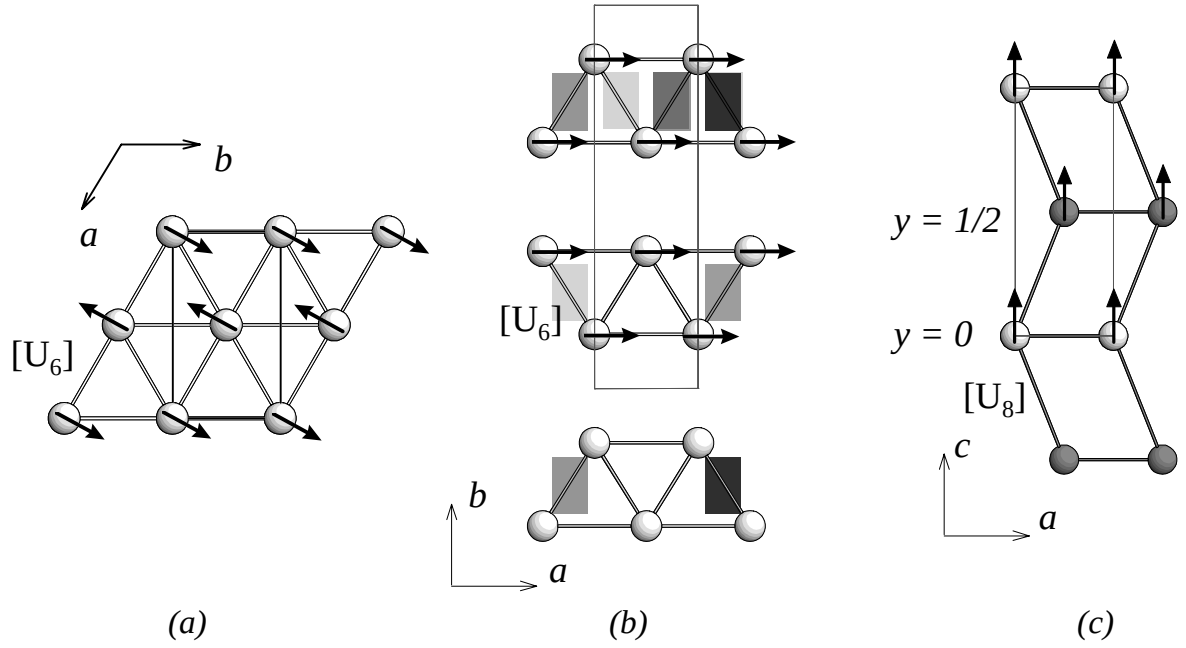


Figure II-25: Structure antiferromagnétique de UCuGe; les moments dans le plan z = 1/2 sont tournés de 90° par rapport à ceux du plan z = 0 *(a)*. Structures ferromagnétiques de UGe_2 *(b)* et de UCu_2Si_2 ou UCu_2Ge_2 *(c)*.

En ce qui concerne les prismes [U_8], le couplage entre moments est antiferromagnétique dans $U_3Cu_4Si_4$ et ferromagnétique dans $U_3Cu_4Ge_4$. Par contre, l'alignement des moments dans les deux cas est parallèle à l'axe pseudo quadratique du

prisme [U_8] ce qui est caractéristique des structures ferromagnétiques de UCu_2Si_2 [26] et de UCu_2Ge_2 (Figure II-25c)[27].

Notre étude a montré qu'à T = 1,5K les valeurs des moments magnétiques de l'uranium dans $U_3Cu_4Si_4$ aussi bien que dans $U_3Cu_4Ge_4$ sont inférieures à celle calculée pour l'ion libre $M(U^{3+}) = 3,27\mu_B$. Comme les deux composés présentent des distances d_{U-U} supérieures à la limite de Hill, cette réduction peut être attribuée à l'hybridation 5f(U) - (coordinants) qui sera conditionnée par le nombre de voisins de l'uranium et les distances interatomiques.

Dans $U_3Cu_4Ge_4$ ($M(U) = 1,71(1)\mu_B$) les atomes d'uranium U1 et U2 sont entourés chacun par 6 et 8 atomes Ge (Tableau II-4). En comparaison, dans UGe_2, qui présente un moment magnétique plus faible ($M(U) = 1,42(4)\mu_B$), l'uranium a 10 voisins Ge à des distances d_{U-Ge} entre 2,921Å et 3,231Å[40], tandis que dans UCuGe ($M(U) = 2,0(1)\mu_B$ il n'en a que 6 avec d_{U-Ge} = 3,063Å [24]. Dans le cas de $U_3Cu_4Si_4$ ($M(U) = 1,23(3)\mu_B$) les plus courtes distances d_{U-Cu} et d_{U-Si} (Tableau II-2) sont inférieures à celles dans UCu_2Si_2 ($M(U) = 1,61(5)\mu_B$) où elles sont respectivement d_{U-Cu} = 3,19Å et d_{U-Si} = 3,10Å [26].

II-B. Le germaniure $UCuGe_{1,77(3)}$

Lors de notre étude du système U - Cu - Ge nous avons mis en évidence le nouveau composé ternaire $UCuGe_{1,77(3)}$.

Un échantillon de composition nominale 4U : 4Cu : 7Ge a été préparé par fusion des éléments constitutifs , suivie d'un recuit à 800°C pendant 1 mois. L'analyse par microsonde électronique a montré qu'il était constitué d'une phase principale, de composition chimique $UCuGe_{1,73(5)}$ et de deux autres phases à l'état de traces - UCu_2Ge_2 et UGe_2 (Tableau II-7). Les différents alliages, préparés avec des compositions nominales voisines de $UCuGe_{1,73(5)}$, se sont avérés être également polyphasés (Tableau II-7). Les recuits prolongés à des températures comprises entre 600°C et 1000°C n'ont pas amélioré l'homogénéité des échantillons. Le composé ternaire $UCuGe_{1,73(5)}$ n'a donc pu être préparé pur.

Composition nominale	Composition expérimentale (%at.)			Formulation chimique	Phases parasites
	U	Cu	Ge		
4U : 4Cu : 7Ge	26,8(3)	28(1)	46,4(9)	$UCuGe_{1,73(5)}$	UCu_2Ge_2, UGe_2
28U : 24Cu : 48Ge	26,4(4)	28,8(8)	45,3(7)	$UCuGe_{1,69(3)}$	$''U_2CuGe_3''$, Ge_2
1U : 1Cu : 2Ge	26,1(3)	29,4(4)	44,8(4)	$UCuGe_{1,67(2)}$	UCu_2Ge_2, $''U_2CuGe_3''$

Tableau II-7 : Analyse chimique de 4U:4Cu:7Ge et deux échantillons à compositions nominales voisines

La suite de ce paragraphe sera consacrée à l'étude des propriétés structurales et magnétiques de ce germaniure.

II-B-1. Propriétés structurales

II-B-1-a. Etude par diffraction des rayons X

La majorité des réflexions du diffractogramme sur poudre de l'échantillon de composition nominale 4U :4Cu :7Ge recuit à 800°C s'indexent avec une maille orthorhombique ayant pour paramètres a = 4,052(3)Å, b = 16,917(1)Å et c = 4,058(1)Å ; les

pics principaux des impuretés UCu_2Ge_2 et UGe_2 sont également visibles. Cette observation suggère que la phase principale pourrait cristalliser dans un des types structuraux suivants - $CeNiSi_2$ ou $TbFeSi_2$ (groupe d'espace *Cmcm*).

Un petit monocristal a été isolé après fragmentation mécanique de l'échantillon polycristallin .Des films de diffraction des rayons X en chambre de Buerger et de Weissenberg ont montré l'existence de la condition $h + k = 2n$ pour les plans *hkl*. Elle caractérise le mode cristallographique base centrée - C. La mesure des intensités diffractées par ce monocristal a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre automatique (CAD4 - Enraf - Nonius) en utilisant le rayonnement monochromatique $K\alpha_1$ du molybdène. Le balayage d'un quart d'espace du réseau réciproque ($-8 < h < 6;\ 0 < k < 33;\ 0 < l < 8$) nous a permis d'obtenir 573 réflexions indépendantes avec $|F_o|^2 > 4\sigma|F_o|^2$, après les corrections de Lorentz - polarisation et d'absorption. Le facteur d'incohérence interne correspondant est $R_{int.} = 10{,}2\%$.

L'affinement de la structure cristalline (SHELX93 [38]) a été fait en examinant deux hypothèses structurales basées sur le groupe d'espace *Cmcm* et les structures types $CeNiSi_2$ et $TbFeSi_2$. Les deux modèles se correspondent par une simple inversion des sites occupés par l'élément de transition (Ni, Fe) et le silicium. Le meilleur résultat d'affinement a été obtenu pour les positions atomiques reportées dans le tableau II-8 qui correspondent au type structural $TbFeSi_2$. Les facteurs de confiance ainsi obtenus sont de $R = 7{,}9\%$ et $R_w = 20{,}9\%$. On peut faire les remarques suivantes :

- le taux d'occupation obtenu pour le site du Ge1 nous permet de déterminer une formulation $UCuGe_{1,77(3)}$ - très proche de la composition déterminée avec la microsonde de Castaing ;
- l'atome Ge1 qui occupe le site partiellement lacunaire est caractérisé par une très forte agitation thermique dont la composante suivant l'axe $\vec{z}$ (U_{33}) est particulièrement élevée (Tableau II-8). Cela laisse penser que l'atome Ge1 aurait tendance à se délocaliser par rapport à la cote bloquée z = 1/4.

La structure de $UCuGe_{1,77(3)}$ est représentée à la figure II-26 en projection dans le plan ($\vec{b}\vec{c}$). Elle peut être décrite à partir de deux motifs de types AlB_2 et $ThCr_2Si_2$. Chacun de ces motifs forme des couches qui s'empilent d'une façon alternée suivant l'axe $\vec{b}$ avec la séquence AlB_2 - $ThCr_2Si_2$ - AlB_2 -$ThCr_2Si_2$ -.... Le site lacunaire de Ge1 est situé au centre du prisme à

Atome	Site	Coordonnées atomiques			Taux d'occupation	$U_{11}\times10^3$	$U_{22}\times10^3$	$U_{33}\times10^3$	$B_{eq.}$ (Å^2)
		x	y	z					
U	4c	0	0,3951(1)	¼	1	5,84	5,50	5,59	0,45(2)
Cu	4c	0	0,7493(2)	¼	1	12,31	8,65	10,06	0,82(5)
Ge1	4c	0	0,0283(4)	¼	0,77(3)	15,50	12,09	58,09	2,3(2)
Ge2	4c	0	0,1690(2)	¼	1	6,92	21,90	6,14	0,92(4)

Tableau II-8 : Données cristallographiques affinées à partir d'un relevé sur monocristal pour $UCuGe_{1,77(3)}$ de type $TbFeSi_2$ orthorhombique (groupe d'espace *Cmcm*).

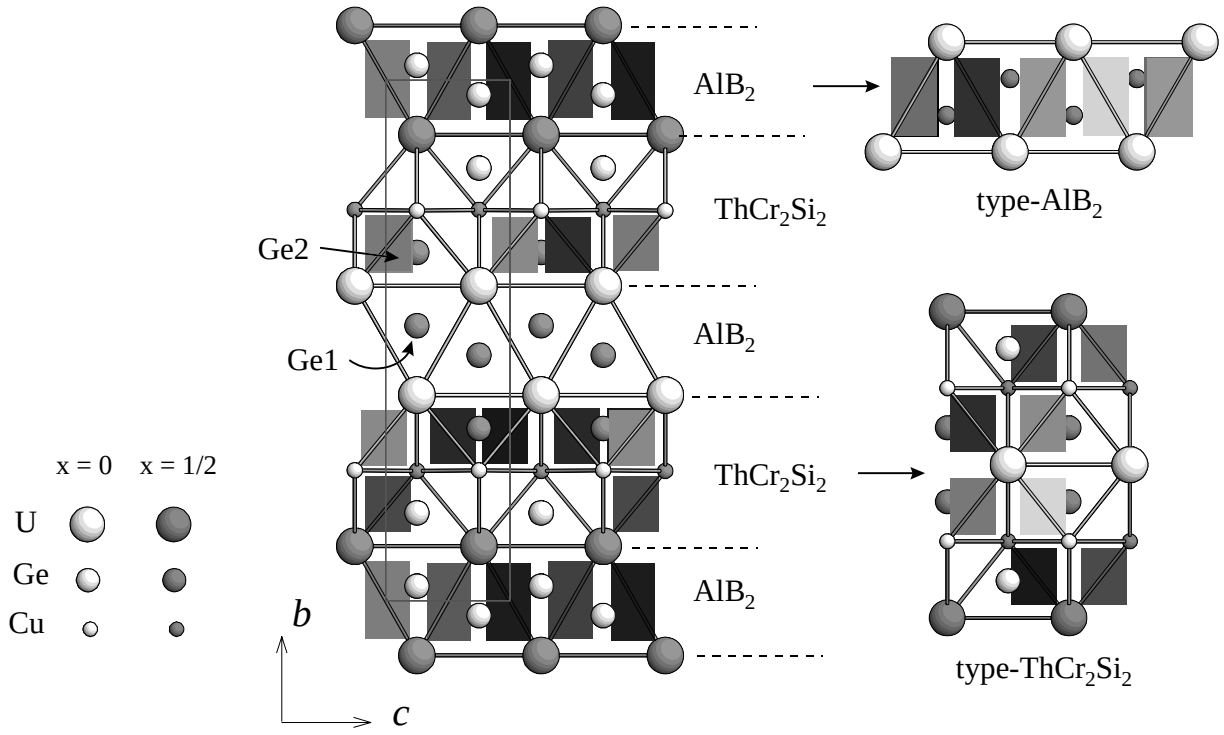


Figure II-26 : Structure cristallographique de $UCuGe_{1,77(3)}$

base triangulaire [U_6] de type AlB_2. De part la nature des éléments constitutifs la structure de $UCuGe_{1,77(3)}$ fait partie de la même famille que celle de $U_3Cu_4Si_4$ par exemple (Figure II-4). La différence entre les deux structures est la séquence d'empilement des différents prismes qui dans le cas du siliciure est de deux couches de type AlB_2 pour une de type $ThCr_2Si_2$.

Les distances interatomiques calculées sur la base des positions atomiques affinées pour $UCuGe_{1,77(3)}$ sont reportées dans le tableau II-9. Il faut y noter la présence de très courtes distances Ge - Ge et Ge - Cu. En effet la distance entre deux atomes Ge1 qui occupent les sites lacunaires $d_{Ge1-Ge1}$ = 2,246Å est inférieure de 18% au double du rayon atomique du germanium ($2r_{Ge}$ = 2,738Å) [36]. De même, $d_{Ge1-Ge2}$ et d_{Ge2-Cu} sont plus courtes que $2r_{Ge}$ ou $r_{Ge} + r_{Cu}$ = 1,369 + 1,279 = 2,647Å respectivement.

Distances interatomiques (Å)								
U	- 2U	4,052	Cu	- 4Cu	2,868	Ge1	- 2Ge1	2,246
	- 2U	4,058		- 2Ge2	2,442		- 1Ge2	2,391
	- 2Cu	3,183		- 2Ge2	2,459			
	- 2Cu	3,200				Ge2	- 2Cu	2,442
	- 2Ge1	3,038					- 2Cu	2,459
	- 4Ge1	3,149					- 1Ge1	2,391
	- 4Ge2	3,068						

Tableau II-9 : Distances interatomiques relatives à $UCuGe_{1,77(3)}$, calculées sur la base d'une structure de type $TbFeSi_2$.

Les valeurs relativement élevées des facteurs de reliabilité obtenues pour l'affinement de la structure de $UCuGe_{1,77(3)}$, que nous venons de présenter, sont à corréler avec la présence de pics de densités électroniques résiduelles autour des quatre sites cristallographiques mis en jeu. Par ailleurs, la forte agitation thermique anisotrope pour le germanium sur le site lacunaire, les quelques distances interatomiques courtes et la possibilité d'un domaine d'existence pour ce germaniure nous conduisent à conclure que le résultat obtenu n'est qu'une représentation imprécise de la structure de ce germaniure. Malheureusement, la faible taille et la qualité insuffisante des monocristaux disponibles (faits liés au mode de préparation par fusion et trempe) nous ont empêchés d'effectuer une détermination structurale plus approfondie par rayons X.

Afin d'essayer de recueillir des informations supplémentaires et de compléter l'étude structurale par rayons X, une étude par microscopie électronique en transmission a été entreprise.

II-B-1-b. Etude par microscopie électronique en transmission

L'examen par MET a été effectué sur la poudre microcristalline dans laquelle nous avions choisi le monocristal utilisé pour l'étude par diffraction X. Elle a été finement broyée, afin d'obtenir des microcristallites les plus fines possibles.

La figure II-27 présente un cliché typique obtenu en diffraction électronique sur une microcristallite de $UCuGe_{1,77(3)}$. Nous y observons des réflexions intenses plus la présence de réflexions de plus faibles intensités. Les deux types de réflexions sont organisées en deux sous - réseaux parfaitement ordonnés l'un par rapport à l'autre.

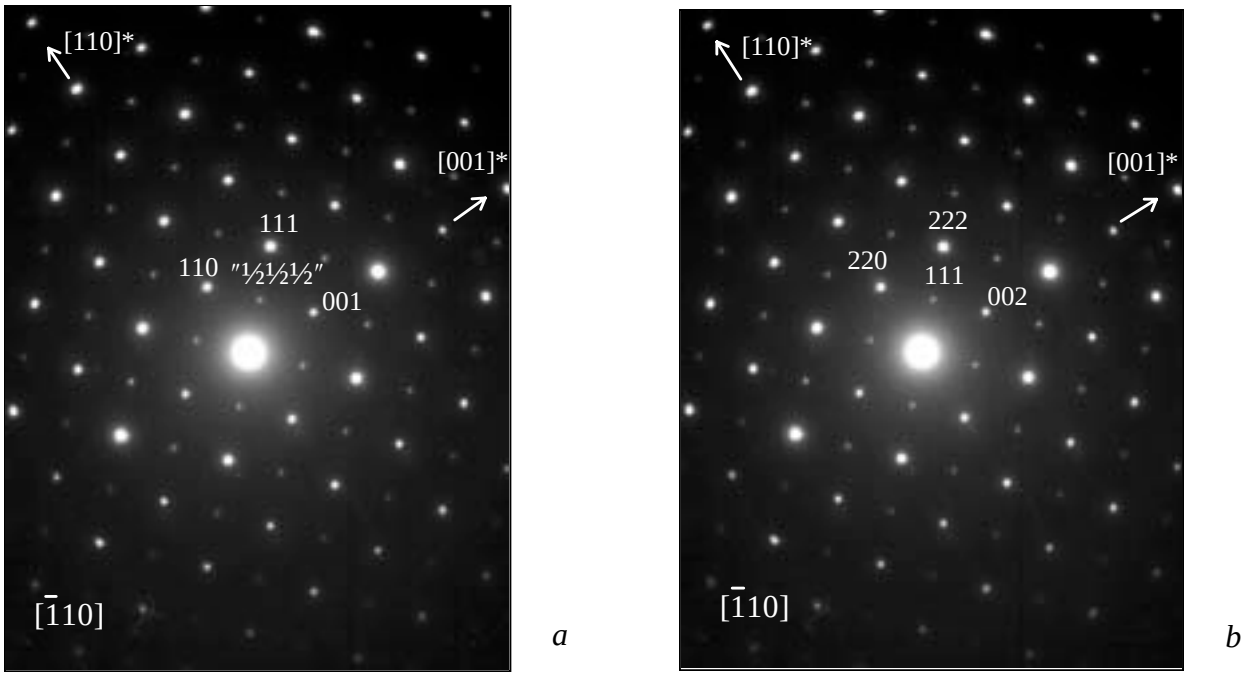


Figure II-27 : Cliché de diffraction électronique obtenu suivant l'axe de zone [$\bar{1}$ 10] d'un microcristallite de $UCuGe_{1,77(3)}$.(a) Indexation du réseau de taches intenses. (b) Indexation avec une maille de surstructure *2a* × *2b* × *2c*.

Les taches intenses s'indexent facilement avec une maille orthorhombique de paramètres a = 4,052Å, b = 16,992Å et c = 4,058Å (Figure II-27a), en accord avec ceux déterminés par diffraction X. Mais les réflexions de faible intensité ne peuvent pas être décrites avec cette maille ; les plans réticulaires qui leur correspondent auraient les trois indices *h, k* et *l* non entiers. En effet, le doublement des trois paramètres de maille *a, b* et *c* permet d'expliquer l'ensemble des taches de diffraction observées (Figure II-27b). Ces

résultats montrent clairement que la maille cristalline de $UCuGe_{1,77(3)}$ correspond à une surstructure du type $TbFeSi_2$ avec *2a* × *2b* × *2c* et un volume de maille huit fois plus important. Cette surstructure pourait être attribuée à l'apparition d'un ordre tridimensionnel des lacunes correspondantes au déficit de Ge1. Actuellement, l'étude par diffraction X sur monocristal de $UCuGe_{1,77(3)}$ a été reprise en utilisant ces nouveaux paramètres de maille, afin de déterminer le groupe d'espace ainsi que les positions atomiques associées à la surstructure observée.

Des phénomènes semblables de mise en ordre de lacunes ont déjà été observés dans des siliciures binaires de terres rares comme YSi_{2-x}, $ErSi_{2-x}$ et Er_3Si_5 [43 - 45]. Il en résulte des surstructures dérivées du type structural AlB_2 hexagonal qui est normalement adopté par tous ces composés. Dans le cas de $ErSi_{2-x}$ le réarrangement des atomes du silicium et des lacunes conduit à une surstructure de symétrie orthorhombique [43]. Dans cet ordre d'idées il est intéressent de noter que dans $UCuGe_{1,77(3)}$ avec le modèle structural $TbFeSi_2$, les lacunes de Ge1 sont situées au centre des motifs AlB_2 (Figure II-26).

II-B-2. Propriétés électriques et magnétiques

La variation thermique de la résistivité électrique réduite de $UCuGe_{1,77(3)}$ est représentée à la figure II-28. A T_N = 132(2)K, on observe une brusque remontée de la résistivité qui atteint un large maximum autour de 70K et chute brutalement à plus basse température. Ce comportement est caractéristique de l'établissement d'un ordre antiferromagnétique, accompagné de l'ouverture d'un gap dans la bande de conduction. Le régime de diffusion cohérente des électrons dans l'état magnétiquement ordonné est à l'origine de la chute de ρ à basse température. On peut ajouter que la pente faiblement négative de la courbe $\rho(T)/\rho(277K) = f(T)$ pour $T \geq 132K$ indique la présence dans le domaine paramagnétique d'interactions de type Kondo.

La présence d'un minimum dans la courbe $\chi_m^{-1} = f(T)$ (Figure II-29) confirme l'apparition d'un ordre antiferromagnétique à T_N = 133(1)K. Dans le domaine paramagnétique l'inverse de la susceptibilité suit une loi de Curie-Weiss dont les paramètres principaux sont $\mu_{eff} = 2{,}94\mu_B$/at.U et une température paramagnétique de Curie positive θ_p = 40K.

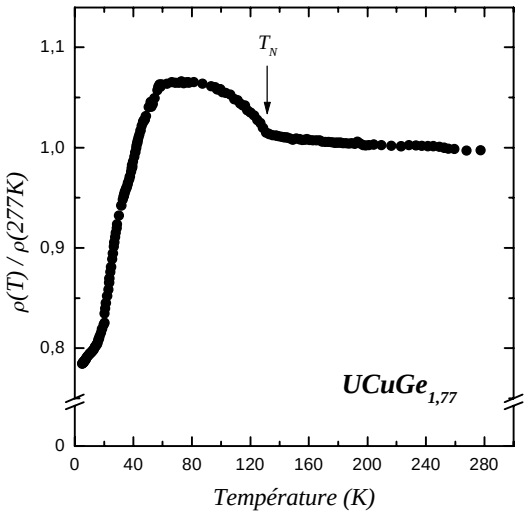


Figure II-28 : Variation thermique de la résistivité électrique réduite de $UCuGe_{1,77(3)}$

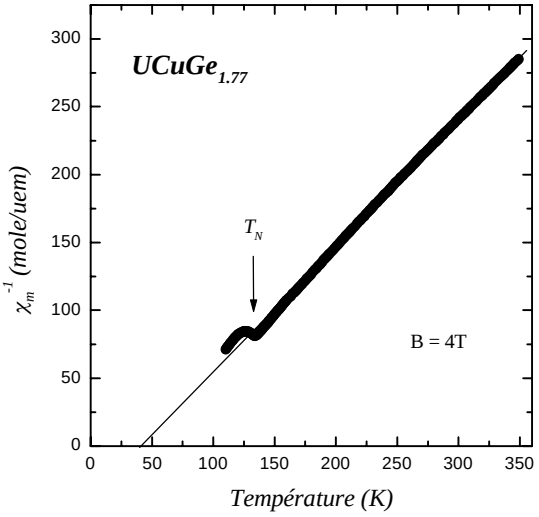


Figure II-29 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique de $UCuGe_{1,77(3)}$

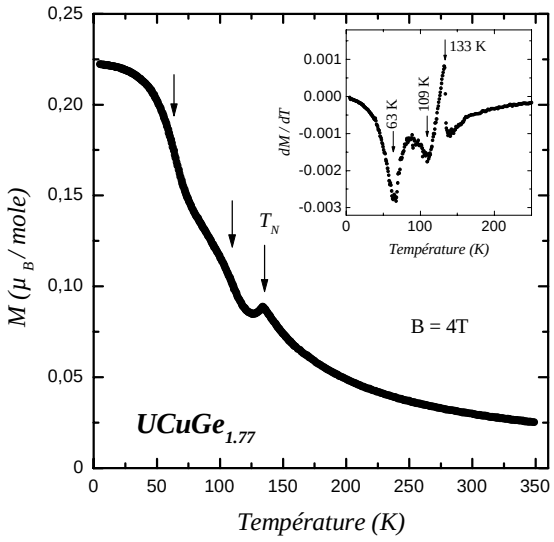


Figure II-30 : Variation thermique de l'aimantation de $UCuGe_{1,77(3)}$

La figure II-30 montre l'évolution thermique de l'aimantation du germaniure $UCuGe_{1,77(3)}$. On y observe le maximum à T_N = 133(1)K qui caractérise l'ordre antiferromagnétique. Par contre, les deux anomalies présentes autour de T = 109K et T = 63K sont dues à la présence dans notre échantillon des impuretés ferromagnétiques UCu_2Ge_2 et UGe_2. Ce résultat est cohérent avec l'analyse par microsonde électronique. Par ailleurs, la valeur relativement faible atteinte par l'aimantation à T = 5K indique que le signal ferromagnétique provient de phases qui sont minoritaires dans l'échantillon étudié.

II-C. La solution solide UCu_xSi_{2-x} ($0,28 \leq x \leq 0,96$).

Le disiliciure de thorium $ThSi_2$ apparaît sous deux formes allotropiques : la variété haute température de symétrie quadratique (α-$ThSi_2$) et l'autre, basse température - hexagonale (β-$ThSi_2$), est isostructurale avec le type AlB_2. Des travaux antérieurs ont montré que le remplacement progressif du silicium par des atomes d'éléments de transition modifient les propriétés supraconductrices des composés ThM_xSi_{2-x} ($0 \leq x \leq 1$) avec M = Co, Rh, Ir [46, 47]. Dans le cas où M = Co on observe aussi une séquence de transitions structurales α-$ThSi_2 \rightarrow AlB_2 \rightarrow \alpha$-$ThSi_2$ selon la composition chimique.

Le composé binaire USi_2 a été signalé dans la littérature comme présentant le même dimorphisme que $ThSi_2$ [48, 49]. Mais le disiliciure d'uranium étant instable, on observe à température ambiante et pression atmosphérique la phase lacunaire $USi_{1,88}$ de type α-$ThSi_2$. Aucun ordre magnétique n'y a été détecté jusqu'à T = 2K [50, 51].

Dans le système U - Cu - Si il a été signalé l'existence de deux composés ternaires pour lesquels la formulation générale UCu_xSi_{2-x} pourrait s'appliquer. Il s'agit de $U_2CuSi_3 \equiv UCu_{0,5}Si_{1,5}$ (x = 0,5) de type α-$ThSi_2$ [52] et UCuSi (x = 1) qui adopte une structure dérivée de AlB_2 [23]. Le premier composé s'ordonne ferromagnétiquement à T_C = 30K puis présente un comportement de type verre de spins en dessous de T_f = 26K [53]. La diffraction des neutrons à T = 4.2K indique l'absence d'ordre magnétique à longe distance dans le siliciure équiatomique [24], tandis que des mesures magnétiques et électriques effectuées par d'autre auteurs [23, 54] suggèrent un comportement verre de spins.

A la lumière de ces résultats, il nous a donc paru intéressant d'étudier plus en détails l'influence de la substitution du cuivre au silicium sur les propriétés structurales et magnétiques des composés dans la solution solide UCu_xSi_{2-x}.

II-C-1. Synthèse et domaine d'existence

Divers échantillons de composition nominale 1U : xCu : (2-x)Si pour $0,4 \leq x \leq 1,5$ ont été préparés par fusion suivie d'un recuit sous vide à des températures entre 600°C et 800°C pendant un mois . Les résultats des analyses par microsonde électronique sont résumés dans le tableau II-10. Pour toutes les compositions, le rapport atomique (Cu+Si) / U est très proche de

2 ce qui exclut l'existence de lacunes sur les sites occupés par le silicium et le cuivre comme dans le cas de $USi_{1,88}$. La limite supérieure de la solution solide est x = 0,96. Le composé équiatomique UCuSi [23] n'a pas été obtenu ; en effet l'échantillon de composition nominale 1Cu : 1Cu : 1Si s'est avéré être un mélange de $UCu_{0,84}Si_{1,16}$, UCu_5 et U. On peut noter la nécessité d'introduire un important excès de cuivre dans la composition de départ pour effectuer la synthèse des phases les plus riches en cuivre.

x (nominal)	x (expérimental)	Composition expérimentale (%at.)			(Cu+Si) / U	Phase parasite
		U	Cu	Si		
0,40	0,28(1)	33,8(2)	9,3(2)	56,9(4)	1,96	$U_{26}Cu_{25}Si_{47}$-traces
0,50	0,49(1)	33,4(6)	16,3(3)	50,3(6)	1,99	-
0,60	0,59(1)	33,3(2)	19,5(2)	47,2(3)	2,00	-
0,70	0,70(3)	33,6(4)	23,3(9)	43,0(9)	1,97	-
0,80	0,80(1)	33,4(2)	26,8(3)	39,8(3)	1,99	-
0,90	0,84(3)	33,5(5)	28,1(9)	38,5(9)	1,99	U, UCu_5
1,00	0,84(2)	33,2(1)	28,0(8)	38,8(9)	2,01	U, UCu_5
1,50	0,92(2)	33,2(2)	30,7(6)	36,5(5)	2,02	U, UCu_5
1,20	0,96(2)	33,4(3)	32,0(7)	34,6(8)	1,99	U, UCu_5

Tableau II-10 : Analyse chimique des différents échantillons UCu_xSi_{2-x}

II-C-2. Propriétés structurales.

Notre étude des propriétés structurales des différentes compositions de la solution solide UCu_xSi_{2-x} a démontré qu'en fonction du taux de substitution du cuivre au silicium, trois domaines d'homogénéité peuvent être identifiés:

- $0,28 \leq x \leq 0,49$; les composés cristallisent avec une structure quadratique de type α-$ThSi_2$ (groupe d'espace $I4_1/amd$) (Figure II-31) ;
- $0,49 \leq x \leq 0,84$; la structure adoptée est hexagonale de type AlB_2 (groupe d'espace *P6/mmm*) (Figure II-32) ;
- $0,84 < x \leq 0,96$; nous observons une surstructure de la maille hexagonale de type AlB_2 qui correspond à $a_h = a_{AlB_2}$ et $c_h = 2c_{AlB_2}$.

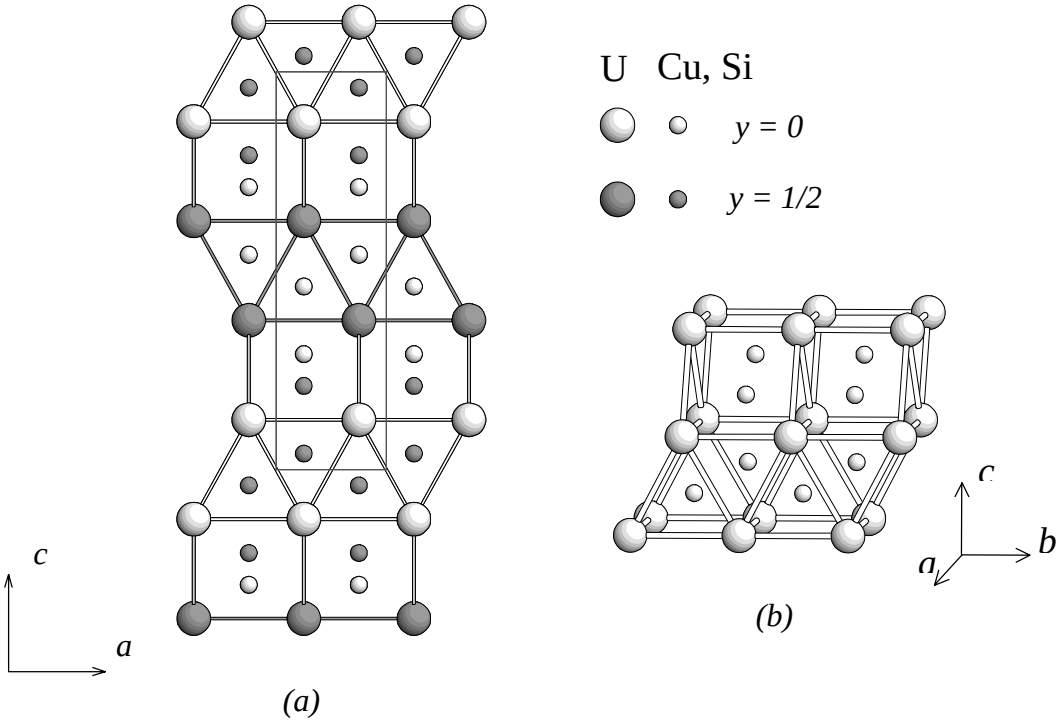


Figure II-31 : Structure de type α-$ThSi_2$. Projection suivant la direction [010] *(a)* et disposition des prismes à base triangulaire [U_6] *(b)*

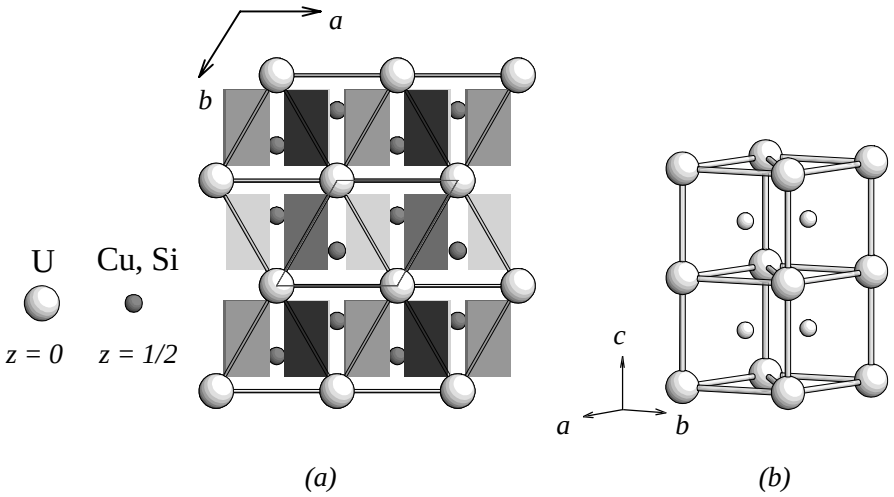
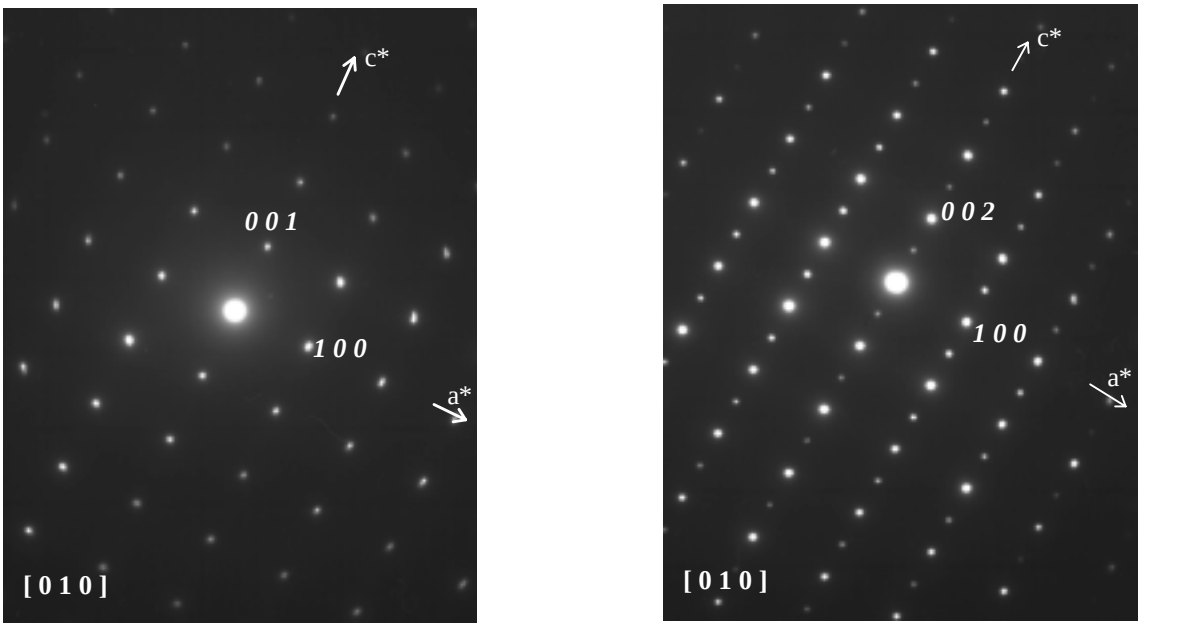


Figure II-32 : Structure de type AlB_2. Projection suivant la direction [001] *(a)* et disposition des prismes à base triangulaire [U_6] *(b)*

Comme nous le montrent les figures II-31 et II-32, les deux structures α-$ThSi_2$ et AlB_2 peuvent être décrites à partir du même motif, à savoir un prisme à base triangulaire [U_6] qui contient des atomes du cuivre ou du silicium. Dans le cas de α-$ThSi_2$ ces prismes mettent en commun leurs faces pour former des rangées qui sont alternativement parallèles aux axes $\vec{a}$ et

$\vec{b}$ (Figure II-31b). En revanche, dans la structure hexagonale AlB_2, tous les prismes trigonaux ont la même orientation et s'empilent selon l'axe $\vec{c}$. Suivant cette même direction on observe une séquence de plans U - Cu, Si - U - Cu, Si - U... (Figure II-32b).

Les raies du diffractogramme X de la surstructure observées pour les composés les plus riches en cuivre ne peuvent pas être indexées avec les paramètres d'une maille simple de type AlB_2. La figure II-33 représente un cliché de diffraction obtenu en microscopie électronique en transmission (MET) pour $UCu_{0,96}Si_{1,04}$. Il est comparé à celui obtenu pour $UCu_{0,84}Si_{1,16}$ suivant le même axe de zone [0 1 0]. Pour x = 0,96 des taches supplémentaires de faible intensité apparaissent clairement entre deux taches principales suivant la direction réciproque $\vec{c}^*$. Cela impose le doublement de la périodicité de la maille selon l'axe $\vec{c}$ par rapport à celle correspondant à x = 0,84.



(a) *(b)*

Figure II-33 : Clichés de diffraction électronique relatifs à $UCu_{0,84}Si_{1,16}$ *(a)* et $UCu_{0,96}Si_{1,04}$ *(b)*

Une caractérisation structurale complète de la surstructure par diffraction X n'a pu être faite en raison de l'absence d'un monocristal de suffisamment grande taille et bonne qualité. Nous avons analysé par la méthode de Rietveld des acquisitions sur poudre en utilisant différentes hypothèses structurales qui expliquent l'existence d'une surstructure nécessitant un doublement du paramètre *c*. Mais la présence d'impuretés dans nos échantillons (Tableau II-

10) ne nous à pas permis de privilégier un modèle plutôt qu'un autre, dans la mesure où les résultats obtenus sont comparables. Dans ces conditions, nous avons envisagé le modèle structural de type Ni_2In (groupe d'espace $P6_3/mmc$) qui avait déjà été observé pour des siliciures équiatomiques à base de terre rares TRCuSi (Figure II-34) [55]. Cette structure est caractérisée par un ordre entre les atomes de cuivre (1/3, 2/3, 1/4) et de silicium (1/3, 2/3, 3/4).

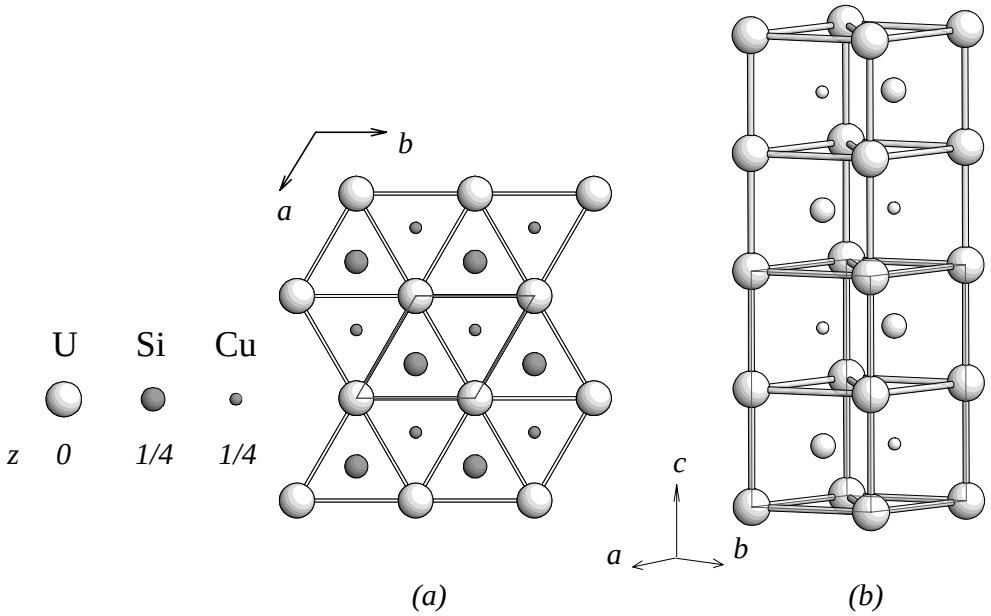


Figure II-34 : Structure de $UCu_{0,96}Si_{1,04}$ (type Ni_2In)

Les données cristallographiques pour les différentes compositions de UCu_xSi_{2-x} qui ont été examinés sont reportées dans le tableau II-11. L'évolution des paramètres de maille avec la composition est représentée à la figure II-35. Plusieurs remarques peuvent être faites :

- dans le domaine où la structure quadratique est adoptée le paramètre *a* présente une tendance à augmenter, tandis que le paramètre *c* décroît ;
- pour les composés de type AlB_2 le paramètre *a* montre une légère décroissance avec la composition, atteint un minimum, puis augmente. Le paramètre *c* suit une évolution inverse ;
- l'apparition de la surstructure pour x > 0,84 est accompagnée d'une importante augmentation du paramètre *a*, tandis que *c* chute brutalement.

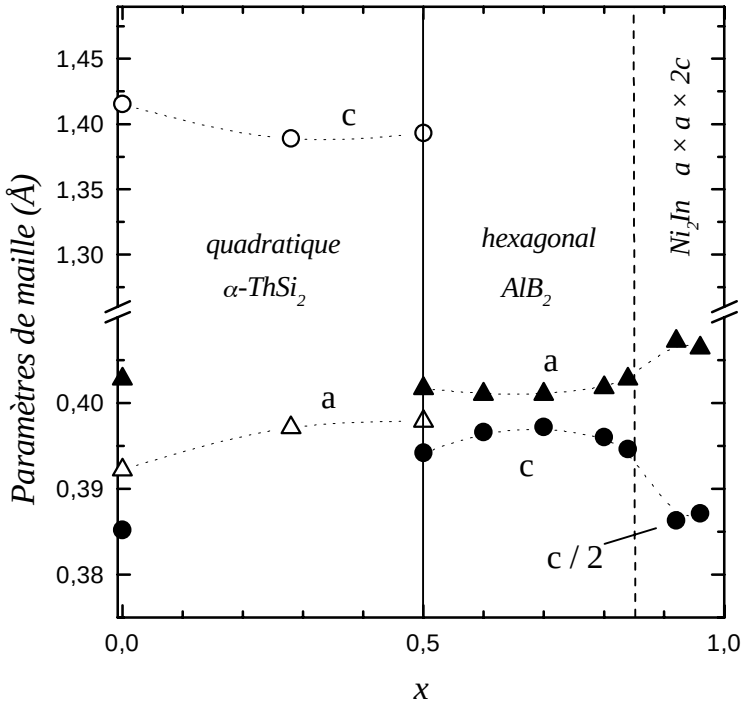


Figure II-35 : Evolution en fonction de la composition des paramètres de maille des phases UCu_xSi_{2-x}

Pour toutes les compositions de la solution solide, les plus courtes distances d_{U-U} sont supérieures à la valeur critique de Hill et celles $d_{U-Cu(Si)}$ sont supérieures à la somme des rayons atomiques (Tableau II-11).

La composition x = 0,49 présente un intérêt particulier dans la mesure où elle marque la transition entre les types structuraux α-$ThSi_2$ et AlB_2. En effet les diagrammes de diffraction X des échantillons fondu et recuit à 800° montrent la coexistence de deux variétés allotropiques - α-$ThSi_2$ et AlB_2. L'analyse chimique a montré en même temps une bonne homogénéité et l'absence de phases parasites ou d'écart important par rapport à la formulation $UCu_{0,49}Si_{1,51}$. Un composé monophasé de type AlB_2 (variété basse température) a été finalement obtenu après un recuit de 9 semaines à 600°C. Ce résultat est à comparer avec l'étude de Kaczorowski et al [53] sur $U_2CuSi_3 \equiv UCu_{0,5}Si_{1,5}$ de symétrie quadratique type α-$ThSi_2$ (variété haute température), qui a été obtenu après un recuit à 1000°C. Ces auteurs font état de la présence dans leurs échantillons fondu et recuit à 800°C d'une phase hexagonale qu'ils ont identifiée comme étant UCuSi. Les paramètres de maille rapportés a_h = 4,013Å et c_h = 3,954Å, assez proches de nos résultats (Tableau II-11), nous laissent penser qu'il s'agit plutôt de la variété AlB_2 de $UCu_{0,5}Si_{1,5}$.

Siliciure	Type structural	a (Å)	c (Å)	c / a	d_{U-U} (Å)	$d_{U-(Cu, Si)}$ (Å)	Réf.
$USi_{1,88}$	*α-$ThSi_2$*	*3,938(1)*	*13,729(1)*	*3,486*	*3,938*	*3,019*	*[50]*
x	***UCu_xSi_{2-x}***						
0,28	α-$ThSi_2$	3,971(1)	13,887(3)	3,497	3,971	3,032	+
0,49[a]	α-$ThSi_2$	3,979(1)	13,929(2)	3,501	3,979	3,053	+
	AlB_2	4,020(4)	3,960(3)	0,985	3,960	3,051	+
0,49[b]	AlB_2	4,017(3)	3,942(2)	0,981	3,942	3,044	+
0,50[c]	*α-$ThSi_2$*	*3,971*	*13,926*	*3,507*	*3,971*	*3,047*	*[53]*
0,59	AlB_2	4,010(1)	3,966(1)	0,989	3,966	3,048	+
0,70	AlB_2	4,010(1)	3,972(1)	0,991	3,972	3,050	+
0,80	AlB_2	4,018(1)	3,960(1)	0,986	3,960	3,050	+
0,84	AlB_2	4,028(2)	3,946(1)	0,980	3,946	3,050	+
0,92	Ni_2In	4,072(1)	7,725(2)	1,879	3,863	3,042	+
0,96	Ni_2In	4,064(1)	7,742(2)	1,905	3,871	3,041	+
1	*AlB_2*	*4,030*	*3,950*	*0,980*	*3,950*	*3,052*	*[23]*

[a] Recuit 800°C ; [b] Recuit 600°C ; [c] *Recuit 1000°C* ; + ce travail

Tableau II-11 : Principales données cristallographiques de différentes compositions de UCu_xSi_{2-x}

D'après une règle empirique établie par Parthé [56] pour des composés binaires bâtis sur la base de prismes trigonaux, différentes déformations sont observées suivant la nature de l'élément situé au centre des prismes. Ainsi, quand il s'agit d'un élément de transition, les prismes trigonaux sont compressés et lorsqu'ils contiennent des élément *np* les prismes sont allongés. Dans le domaine quadratique de UCu_xSi_{2-x} la face carrée, commune à deux prismes trigonaux appartenant à deux rangées perpendiculaires (Figure II-31b), sera soumise à des tensions opposées. Elles sont provoquées d'un côté par l'augmentation du paramètre *a* et d'un autre par la tendance à une compression des prismes due à l'accroissement du taux de cuivre dans le site central. Ainsi, peut-on supposer qu'à partir d'un certain taux de substitution du cuivre au silicium les contraintes stériques amènent l'alignement uniforme des prismes à base triangulaire et la structure de type AlB_2 est alors adoptée. Pour les composés à symétrie hexagonale la relative compression des prismes se traduit par un rapport *c/a* inférieur à 1 (Tableau II-11).

II-C-3. Propriétés électriques et magnétiques

La variation thermique de la résistivité électrique réduite ρ(T)/ρ(160K) des différents compositions UCu_xSi_{2-x} est représentée à la figure II-36. Les observations des courbes conduisent aux déductions suivantes :

- la résistivité de x = 0.28 qui décroît continuellement avec la température jusqu'à 4,2K. correspond au comportement d'un métal ;
- pour tous les composés avec x ≥ 0,49 la courbe ρ(T)/ρ(160K) = f(T) présente à basse température une anomalie exprimée par une brusque chute de la résistivité. Ce phénomène peut être attribué à la diminution de la diffusion incohérente des électrons de conduction provoquée par l'établissement d'un ordre magnétique ;
- l'enrichissement en cuivre des composés engendre une évolution de la pente des courbes dans le domaine paramagnétique. Pour x ≥ 0,70, la diminution de la température est accompagnée d'une augmentation de la résistivité qui atteint un maximum avant de chuter; cela est caractéristique de l'effet du champ cristallin sur un réseau Kondo.

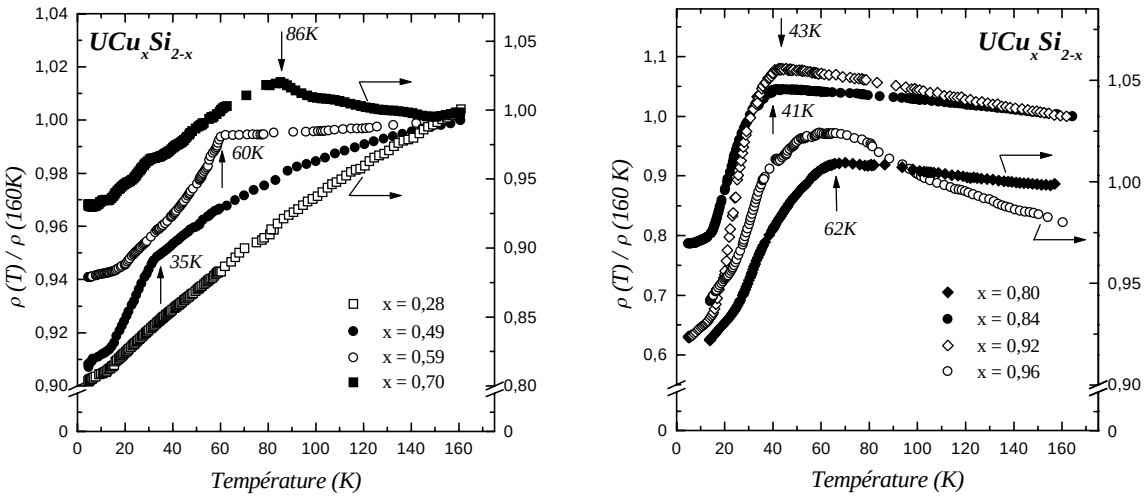


Figure II-36 : Variation thermique de la résistivité électrique réduite de différentes compositions de UCu_xSi_{2-x}

Les mesures de la variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température montrent qu'une loi de Curie-Weiss est observée au-dessus de 30K pour x = 0,28

et ,selon le taux de cuivre substitué, de 120 à 160K pour les autres compositions (Figure II-37). Les valeurs de μ_{eff} et θ_p, calculées pour les différentes compositions, sont rassemblées dans le tableau II-12.

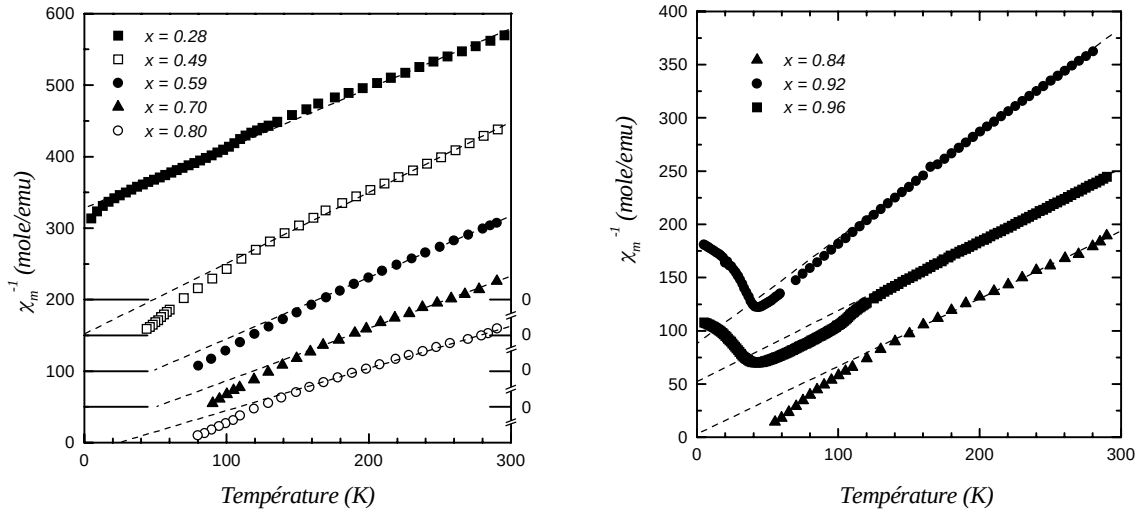


Figure II-37 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique de différentes compositions de UCu_xSi_{2-x}

Aucune anomalie dans la courbe $\chi_m^{-1} = f(T)$ n'est décelée jusqu'à T = 4,2K pour x = 0,28. Dans le domaine de composition $0,49 \leq x \leq 0,84$ χ_m^{-1} tend vers zéro à basse température, tandis que pour x = 0,92 et x = 0,96 un minimum suivi d'une remontée est observé.

Le résultat obtenu pour $UCu_{0,28}Si_{1,72}$ est en accord avec celui des mesures électriques et indique que ce composé ne s'ordonne pas magnétiquement. La valeur fortement négative, calculée pour la température paramagnétique de Curie (θ_p = -148K), témoigne de la présence de fluctuations de spins dues aux interactions Kondo. Cette valeur de θ_p est tout de même moins négative que θ_p = -410K rapportée pour $USi_{1,88}$ [50]. On peut donc en conclure que le remplacement partiel du silicium par du cuivre affaiblit les interactions Kondo.

En effet, les compositions plus riches en cuivre présentent des θ_p positives (Tableau II-12) qui caractérisent des interactions ferromagnétiques. En revanche, à la limite de la solution solide, pour x = 0,92 et x = 0,96, le minimum des courbes $\chi_m^{-1} = t(T)$ est accompagné de valeurs de θ_p négatives indiquant ainsi la présence de couplages antiferromagnétiques.

Siliciure	μ_{eff} (μ_B/atU)	θ_p (K)	T_C (K)	T_N (K)	T_{VS} (K)	M(4,8T) μ_B/at,U	M_{REM} μ_B/at,U	Réf,
$USi_{1,88}$	*3,53*	*-410*	-	-	-	-	-	*[50]*
x	***UCu_xSi_{2-x}***							
0,28	3,06	-148	-	-	-	-	-	+
0,49[a]	2,91	0	37(1)	-	-	0,78	0,55	+
0,50[b]	*2,56[*]*	*5[*]*	*30*	-	*26*	*0,52[**]*	*0,25[**]*	*[53]*
0,59	3,05	48	71(1)	-	-	1,73	1,61	+
0,70	3,31	51	91(1)	-	-	1,71	1,46	+
0,80	3,67	24	65(1)	-	-	1,19	0,77	+
0,84	3,52	-2	-	-	43(2)	0,45	0,12	+
0,92	2,90	-83	-	43(1)	-	0,0047[***]	-	+
0,96	3,42	-67	-	40(1)	-	0,0058	-	+
1	*3,18*	*24*	-	-	*52*	-	-	*[23]*

[a] type AlB_2 ; [b] type $ThSi_2$; + ce travail

[*] Loi de Curie-Weiss modifiée ; [**] B = 3T ; [***] Valeur extrapolée - M = f(B) est linéaire

Tableau II-12 : Principales caractéristiques magnétiques de différentes compositions de la solution solide UCu_xSi_{2-x}

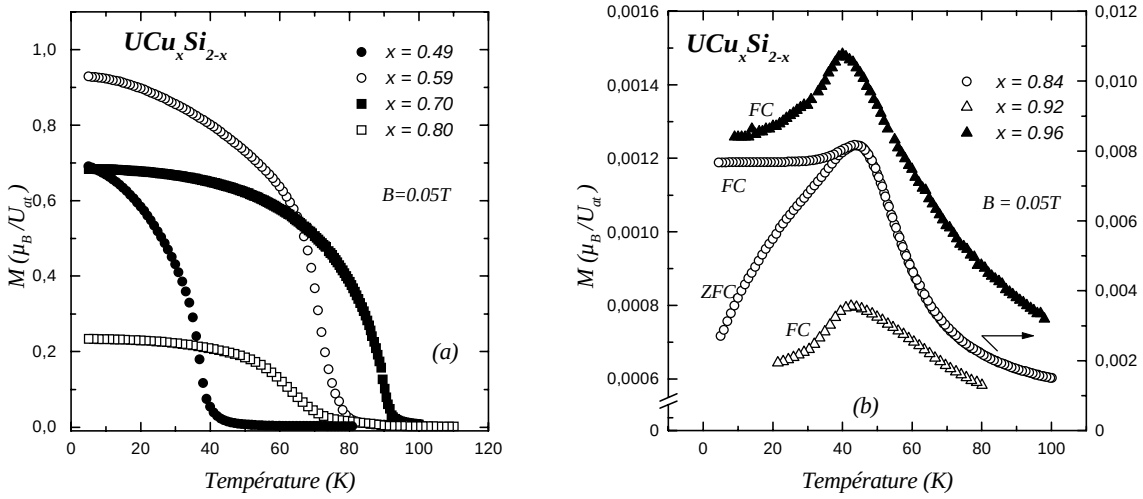


Figure II-38 : Variation thermique de l'aimantation pour différentes compositions de UCu_xSi_{2-x}

L'établissement d'un ordre ferromagnétique pour 0,49 ≤ x ≤ 0,80 a été confirmé par la variation thermique de l'aimantation qui augmente brusquement avec la baisse de la température puis tend vers une saturation (Figure II-38a). Les courbes M = f(B) à T = 5K montrent également une tendance vers la saturation avec un effet de rémanence important (Figure II-39a). Les températures d'ordre T_C correspondent aux points d'inflexion des courbes M = f(T). On peut remarquer dans le tableau II-12 que la température de Curie la plus élevée coïncide avec un maximum de θ_p pour x = 0,70. Cela suggère que c'est autour de cette composition que les interactions ferromagnétiques sont les plus fortes.

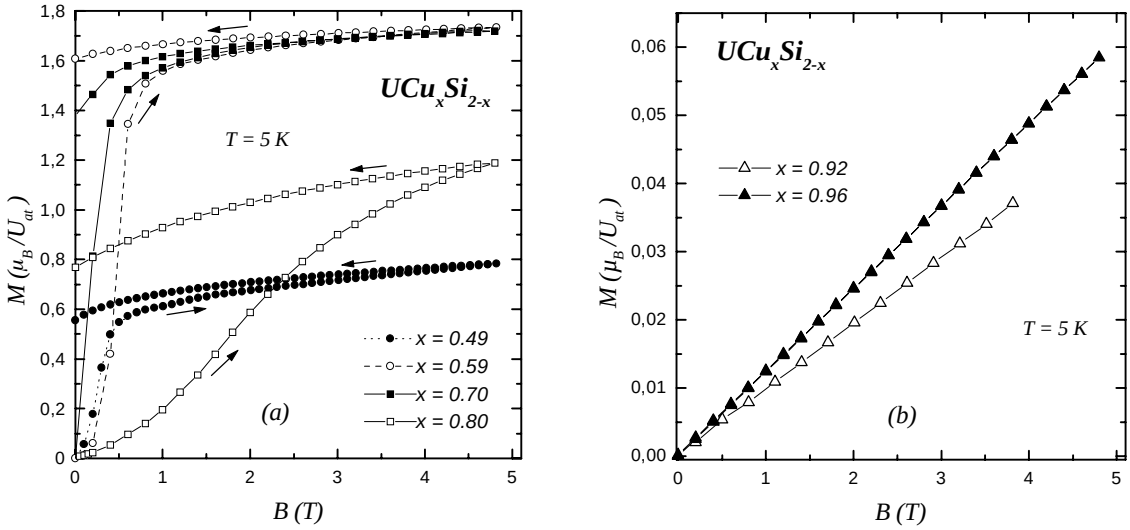


Figure II-39 : Variation de l'aimantation en fonction du champ appliqué à T = 5K pour différentes compositions de UCu_xSi_{2-x}

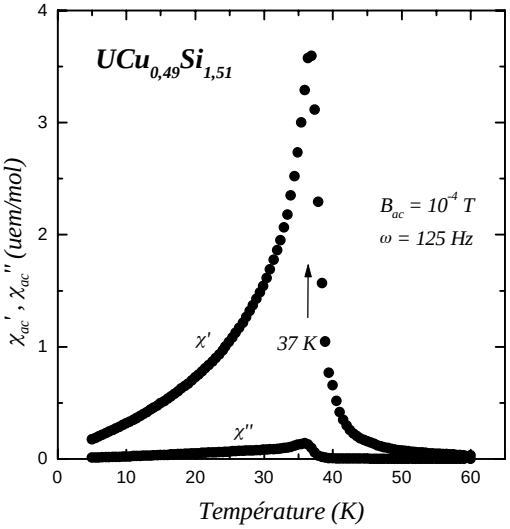


Figure II-40: Variation thermique de la susceptibilité alternative de $UCu_{0,49}Si_{1,51}$

Nous pouvons rappeler que deux transitions (paramagnétique - ferromagnétique - verre de spins) magnétiques ont été observées par des mesures de susceptibilité alternative pour la variété α-$ThSi_2$ de $UCu_{0,5}Si_{1,5}$ [53]. Notre travail sur la variété AlB_2 de $UCu_{0,49}Si_{1,51}$ montre une seule transition ferromagnétique et la mesure χ_{ac} = f(T) (Figure II-40) confirme ce résultat.

Pour x = 0,92 et x = 0,96 l'évolution thermique de l'aimantation passe par un maximum ce qui indique que ces siliciures s'ordonnent antiferromagnétiquement en dessous de T_N = 43K et T_N = 41K respectivement (Figure II-38b). Les mesures en fonction du champ à T = 5K montrent une variation M = f(B) qui est linéaire, sans hystérésis et qui correspond bien à un ordre antiferromagnétique (Figure II-39b).

La composition pour x = 0,84 présente un comportement quelque peu différent des phases ferro- et antiferromagnétiques qui l'entourent de part et d'autre dans la solution solide. Avec la diminution de la température l'aimantation montre une forte remontée suivie à T_g = 43K d'un petit épaulement, pour atteindre une valeur constante jusqu'à T = 5K (Figure II-38b). Les mesures faites en ZFC et FC montrent une forte irréversibilité en dessous de T_g. La figure II-41 présente l'évolution des composantes réelle χ' et imaginaire χ" de la susceptibilité alternative avec la température pour différentes fréquences d'oscillation du champ appliqué. Le pic observé autour de T_g = 43K pour χ' indique l'établissement à cette température d'un ordre magnétique. L'anomalie dans la courbe de χ" exclut la présence d'un ordre antiferromagnétique. D'un autre côté, les faibles valeurs atteintes par l'aimantation dans M = f(T), aussi bien que l'absence de saturation de M = f(B) à T = 5K (insert de le figure II-41) excluent également l'établissement d'un ordre ferromagnétique dans $UCu_{0,84}Si_{1,16}$. Nous remarquons, par contre, que la position du maximum de χ' se déplace vers les hautes températures avec l'augmentation de la fréquence du champ alternatif en passant de 44K (ω≤ 1,25Hz) à 46K (ω = 1250Hz). Parallèlement, une diminution de la valeur absolue de χ'

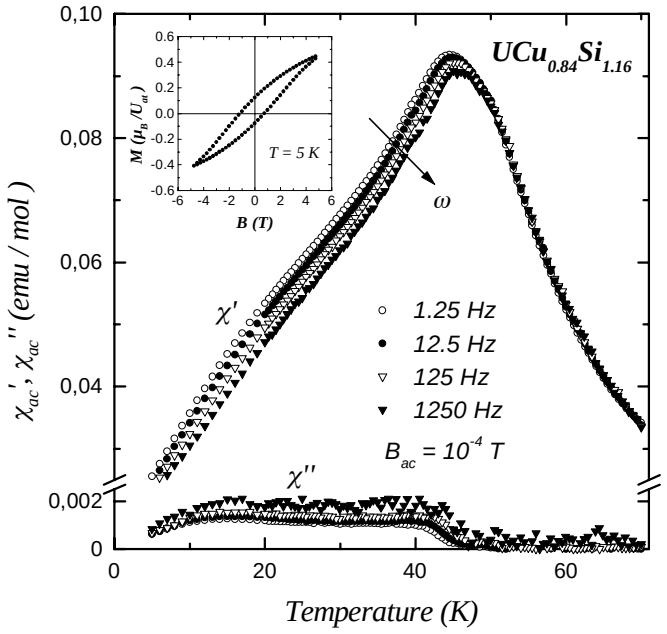


Figure II-41 : Variation thermique de la susceptibilité χ_{ac} de $UCu_{0,84}Si_{1,16}$ pour différentes valeurs de la fréquence du champ alternatif. Insert - M = f(B) à T = 5K.

et une augmentation de χ" sont observées. Ces résultats témoignent de l'existence dans $UCu_{0,84}Si_{1,16}$ de phénomènes de relaxation typiques pour les composés verre de spins. Un tel comportement correspond à la présence dans le matériau de domaines magnétiquement ordonnés qui sont désorientés les uns par rapport aux autres.

L'existence d'un état verre de spins à la frontière entre composés ferro- et antiferromagnétiques n'est pas illogique. En effet, la distribution statistique du cuivre et du silicium dans le même site de la structure AlB_2 est à l'origine d'environnements différents pour les atomes d'uranium. Ainsi nous pouvons nous attendre à ce que la propagation de l'ordre à longue distance soit entravée, étant donné la nature oscillatoire des interactions RKKY. D'un autre côté, la disposition des atomes porteurs de moments magnétiques aux sommets d'un motif triangulaire (base des prismes $[U_6]$) et la compétition des interactions ferro- et antiferromagnétiques peuvent faire apparaître des phénomènes de frustrations magnétiques. Il a déjà été démontré [21] que le désordre et les frustrations sont les conditions essentielles pour l'apparition d'un état verre de spins. Il semble donc que pour la valeur $x = 0,84$ de la solution solide UCu_xSi_{2-x} ces deux éléments sont réunis.

Le composé UCuSi a été rapporté comme présentant un comportement verre de spins [23, 24, 54], très semblable à celui de $UCu_{0,84}Si_{1,16}$. A la lumière des résultats que nous venons d'exposer (conditions d'existence des composés et propriétés physiques) nous pouvons conclure que cette phase n'avait probablement pas la stoechiométrie équiatomique parfaite. Cette hypothèse est également confortée par la proximité des paramètres de maille de UCuSi et de $UCu_{0,84}Si_{1,16}$ (Tableau II-11).

En conclusion nous pouvons dire que l'évolution des propriétés magnétiques avec la composition semble être gouvernée par la compétition entre les interactions de type Kondo et RKKY. La figure II-42 présente la variation avec la composition des températures d'ordre T_C, T_N et la température paramagnétique de Curie θ_p. La forte valeur négative de θ_p pour $x = 0,28$ indique la prédominance des interactions démagnétisantes de type Kondo. Nous pouvons nous attendre à ce que le remplacement progressif du silicium par du cuivre modifie la structure électronique. Cela affectera le paramètre d'échange J entre les états 5f et les électrons de conduction. Le modèle de Doniach d'un réseau Kondo [13] montre que pour des valeurs de

$J < J_C$ il apparaît un ordre magnétique, régi par les interactions RKKY. En effet, pour $x > 0,49$ $T_{C,N} = f(x)$ suit l'évolution prévue par le mécanisme d'échange RKKY, indiquant que celui-ci joue un rôle prédominant dans ce domaine de composition.

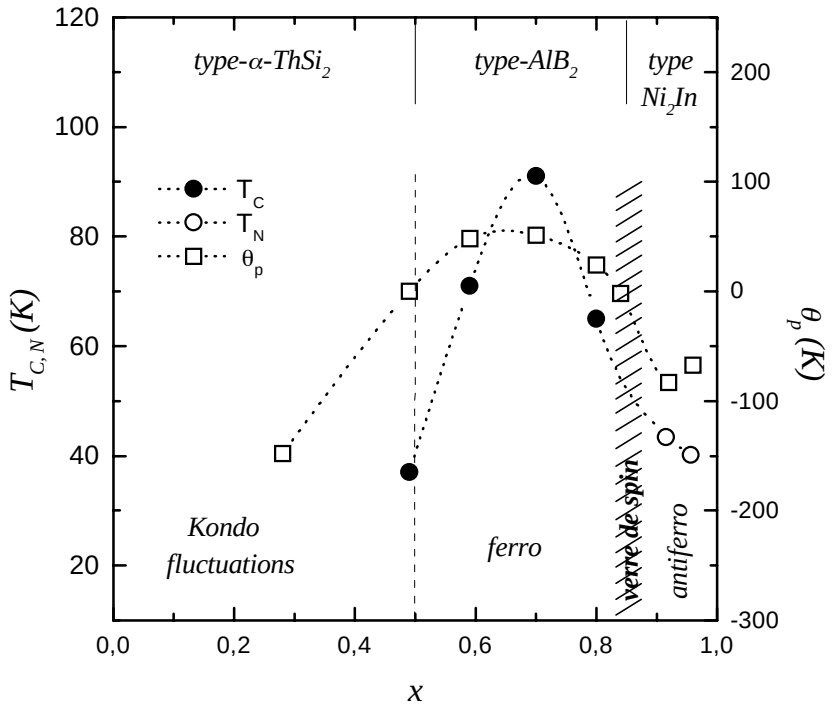


Figure II-42 : Evolution des propriétés magnétiques avec la composition de la solution solide UCu_xSi_{2-x} ($0,28 \leq x \leq 0,96$)

Etant donné leur nature oscillatoire, les interactions d'échange indirect de type RKKY sont tributaires de la périodicité et des distances entre les atomes magnétiques dans la structure cristalline. Ainsi, le passage ferro - antiferromagnétique peut - être associé à l'apparition de la surstructure cristallographique.

Afin de confirmer l'apparition de la surstructure ainsi que celle des différentes transitions magnétiques observées dans la solution solide UCu_xSi_{2-x}, nous avons entrepris une étude par diffraction des neutrons sur poudre.

II-C-4. Structures magnétiques de quelques compositions représentatives du système UCu_xSi_{2-x}

Quatre compositions, représentatives des différents domaines d'homogénéité du système UCu_xSi_{2-x}, ont été choisies pour cette étude: $UCu_{0,49(1)}Si_{1,51(1)}$, $UCu_{0,65(5)}Si_{1,35(5)}$, $UCu_{0,90(2)}Si_{1,10(2)}$ et $UCu_{0,96(1)}Si_{1,04(1)}$.

II-C-4-a. $UCu_{0,49(1)}Si_{1,51(1)}$

L'échantillon utilisé pour l'étude par diffraction neutronique comportait les deux variétés allotropiques de $UCu_{0,49}Si_{1,51}$, le type hexagonal AlB_2 et le type quadratique α-$ThSi_2$. Il est intéressant de préciser qu'il provient de la même préparation fondue d'où avait était extrait l'échantillon étudié par mesures magnétiques. En effet, un recuit à 600°C pendant 9 semaines sur une faible quantité de produit (~ 300mg) a permis d'éliminer la variété quadratique et d'obtenir un échantillon de type AlB_2; il a servi pour les mesures magnétiques. L'échantillon "neutrons" était d'une masse nettement supérieure (~10g) et n'a été recuit à 600°C que pendant 7 semaines. Cela explique son polymorphisme.

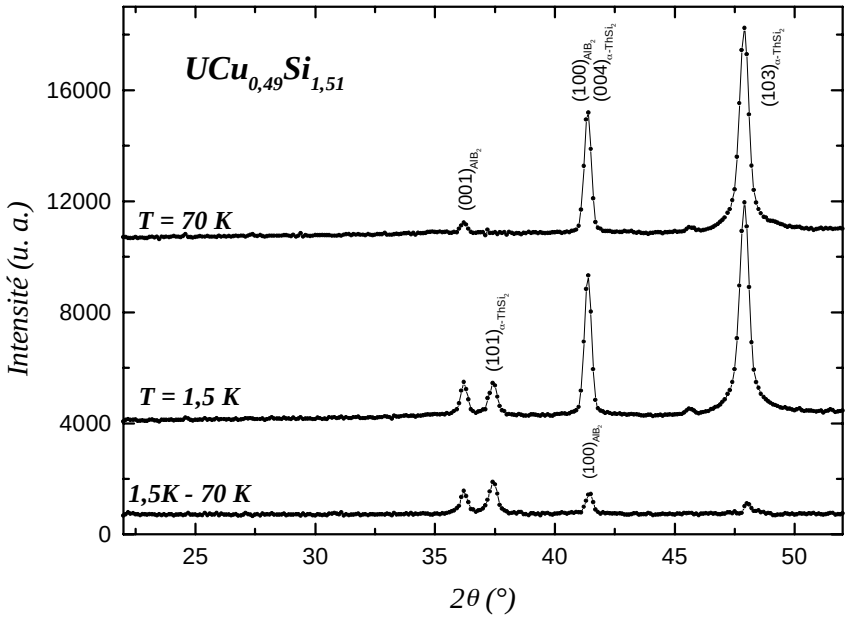


Figure II-43 : Diagrammes de diffraction des neutrons (λ = 2,425Å) sur poudre de $UCu_{0,49(1)}Si_{1,51(1)}$ à T = 70K, T = 1,5K et la différence 1,5K-70K

Les diffractogrammes sur poudre ont été enregistrés dans le domaine de température 70K ≥ T ≥ 1,5K. La figure II-43 représente ceux à T = 70K et T = 1,5K, ainsi que le diagramme différence entre 1,5K et 70K.

Toutes les raies du diagramme obtenu à T = 70K s'indexent entièrement sur la base à la fois d'une maille hexagonale (type AlB_2, a_h = 4,009(1)Å et c_h = 3,957(1)Å) et d'une maille quadratique (type α-$ThSi_2$, a_q = 3,979(1)Å et c_q = 13,888(2)Å).

A T = 1,5K nous n'observons pas de raies supplémentaires, mais des contributions magnétiques s'ajoutent aux réflexions d'origine nucléaire. Cela correspond à l'établissement d'un ordre ferromagnétique.

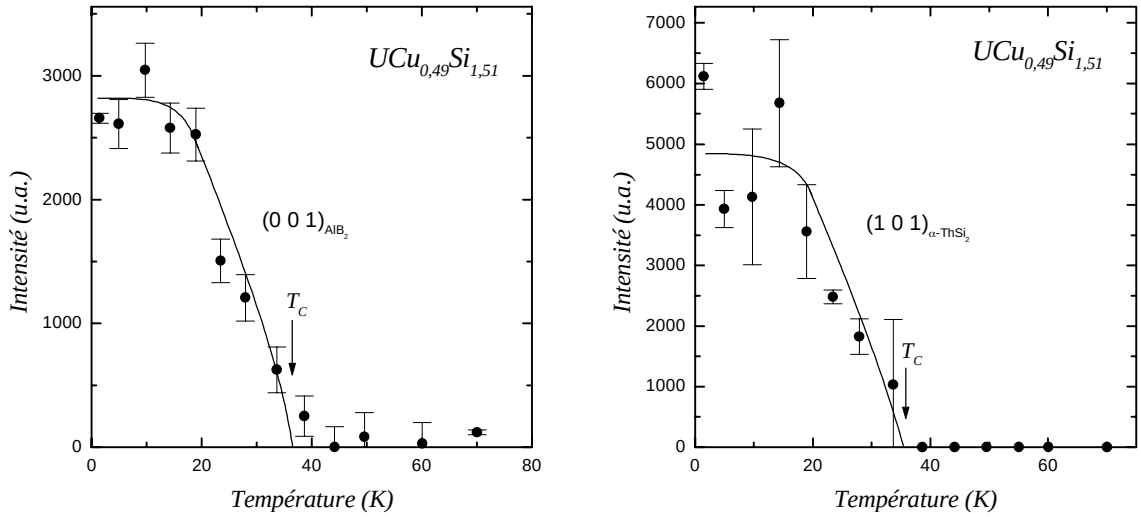


Figure II-44 : Evolution thermique de l'intensité des réflexions magnétiques $(001)_{AlB_2}$ et $(101)_{\alpha\text{-}ThSi_2}$ de $UCu_{0,49(1)}Si_{1,51(1)}$

Il est intéressant de noter que les principales raies magnétiques des deux variétés allotropiques - $(001)_{AlB_2}$ et $(101)_{\alpha\text{-}ThSi_2}$, apparaissent à la même température T_C = 37(3)K (Figure II-44). Cette température de transition ferromagnétique est identique à celle, déterminée par les mesures magnétiques pour la seule variété hexagonale de cette même composition (Tableau II-12).

Le meilleur accord entre les intensités observées et calculées du diffractogramme à T = 1,5K (Tableau II-13) a été obtenu en considérant deux structures ferromagnétiques :

- une structure hexagonale avec les moments magnétiques des atomes de l'uranium alignés suivant l'axe $\vec{a}$ ou toute autre direction équivalente dans le plan de base ab;
- une structure quadratique dans laquelle les moments de l'uranium sont orientés le long de l'axe $\vec{c}$.

h k l	**2θ (°)**	**d (Å)**	**$I_{cal.}$ (u. a.)**	**$I_{obs.}$ (u. a.)**
0 0 1	35,69	3,956	268	298
1 0 0	40,90	3,471	266	246
1 0 1	55,39	2,609	264	285
1 1 0	74,48	2,003	25	25
0 0 2	75,60	1,978	16	16
1 1 1	85,42	1,788	31	35
2 0 0	88,65	1,735	11	13
1 0 2	89,75	1,719	35	36
2 0 1	99,46	1,589	13	12
R_M = 8,2 %				

(a)

h k l	**2θ (°)**	**d (Å)**	**$I_{cal.}$ (u. a.)**	**$I_{obs.}$ (u. a.)**
1 0 1	36,98	3,823	432	487
0 0 4	40,89	3,471	0	0
1 0 3	47,40	3,016	121	118
1 1 2	55,44	2,607	203	221
1 0 5	64,35	2,277	21	19
2 0 0	75,14	1,989	32	34
1 1 6	85,46	1,787	14	16
1 0 7	86,17	1,775	3	3
2 1 1	86,83	1,764	30	30
2 0 4	89,25	1,726	20	22
2 1 3	93,82	1,660	18	22
R_M = 9,2 %				

(b)

Tableau II-13 : Intensités calculées et observées des réflexions magnétiques de $UCu_{0,49(1)}Si_{1,51(1)}$ - variété hexagonale AlB_2 (a) et variété quadratique α-$ThSi_2$ (b) à T = 1,5K ($22° \leq 2\theta \leq 102°$).

Les deux structures magnétiques propres à $UCu_{0,49}Si_{1,51}$ sont représentées schématiquement à la figure II-45. Les moments magnétiques portés par l'uranium dans les deux cas sont orientés dans le plan de base des prismes trigonaux et leurs amplitudes sont proches : $M = 1,1(1)\mu_B$ pour la variété hexagonale et $M = 1,03(9)\mu_B$ pour la variété quadratique.

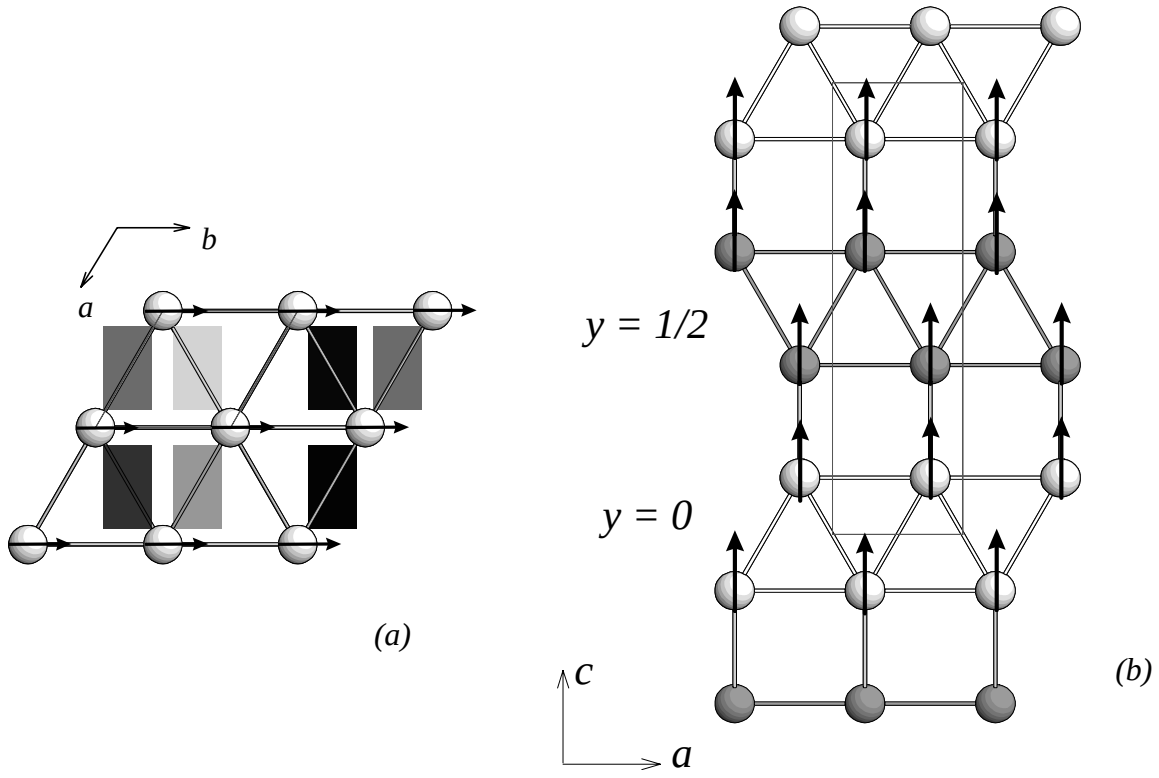


Figure II-45 : Structures ferromagnétiques des variétés AlB_2 (a) et α-$ThSi_2$ (b) de $UCu_{0,49(1)}Si_{1,51(1)}$

II-C-4-b. $UCu_{0,65(5)}Si_{1,35(5)}$

D'après les résultats des mesures magnétiques on peut situer cette composition dans le domaine ferromagnétique de la solution solide UCu_xSi_{2-x}. La figure II-46 présente les diffractogrammes dans les domaines paramagnétique (T = 110K) et ferromagnétique (T = 1,5K), ainsi que la différence entre les deux (1,5K - 110K).

A T = 110K le diagramme s'indexe avec une maille hexagonale de type AlB_2 de paramètres a = 4,007(1)Å et c = 3,971(1)Å. Les contributions magnétiques qui renforcent les intensités des raies nucléaires et l'absence de réflexions supplémentaires à T = 1,5K témoignent de l'établissement d'un ordre ferromagnétique.

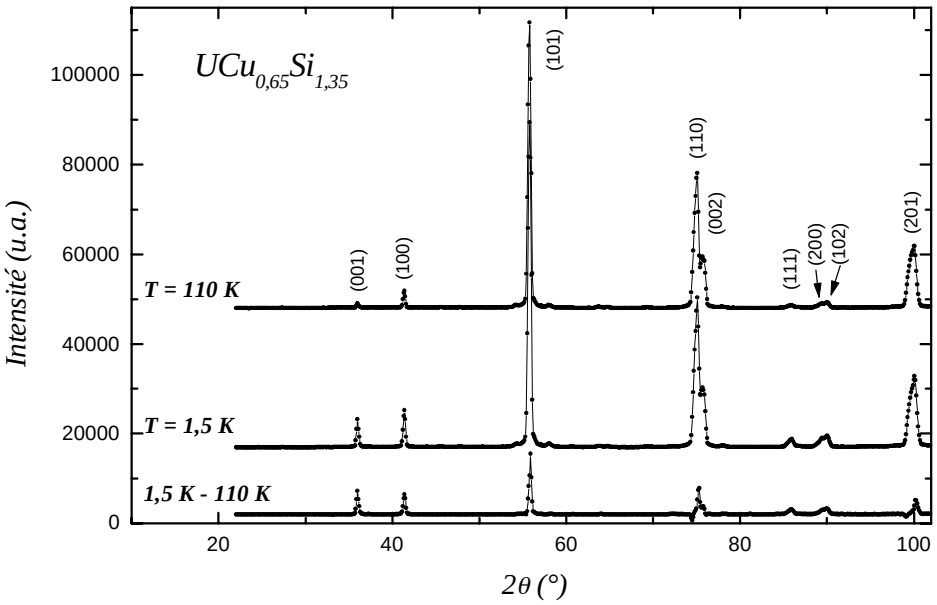


Figure II-46 : Diagrammes de diffraction des neutrons (λ = 2,425Å) sur poudre de $UCu_{0,65(5)}Si_{1,35(5)}$ à T = 110K, T = 1,5K et la différence 1,5K-110K

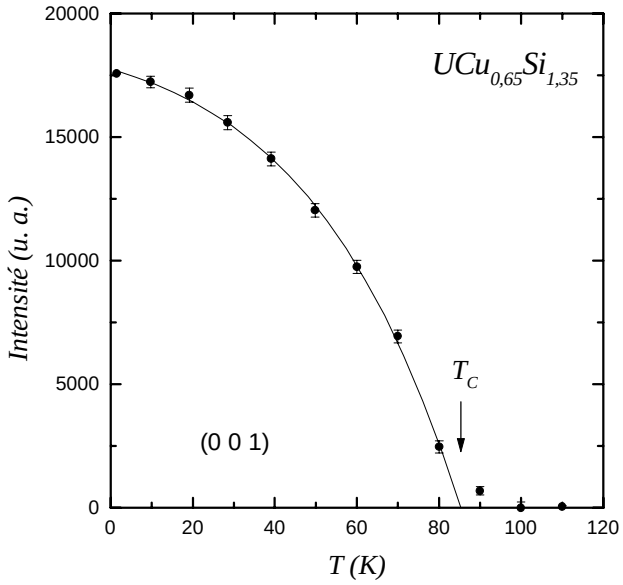


Figure II-47 : Evolution thermique de l'intensité de la réflexion magnétique (001) de $UCu_{0,65(5)}Si_{1,35(5)}$

La variation thermique de l'intensité intégrée de la contribution magnétique (001) (Figure II-47) nous permet de fixer la température d'ordre à T_C = 85(2)K. Cette valeur est

intermédiaire entre les températures de Curie déterminées par mesures magnétiques pour les deux compositions voisines - $UCu_{0,59}Si_{1,41}$ (T_C = 71K) et $UCu_{0,70}Si_{1,30}$ (T_C = 91K) (Tableau II-12).

h k l	**2θ (°)**	**d (Å)**	**$I_{cal.}$ (u. a.)**	**$I_{obs.}$ (u. a.)**
0 0 1	35,56	3,971	1697	1653
1 0 0	40,92	3,469	1562	1611
1 0 1	55,31	2,612	1657	1665
1 1 0	74,53	2,002	159	160
0 0 2	75,27	1,986	101	113
1 1 1	85,39	1,788	195	409
2 0 0	88,72	1,734	66	115
1 0 2	89,44	1,723	223	395
2 0 1	99,44	1,589	84	94
R_M = 8,9 %				

Tableau II-14: Intensités calculées et observées des réflexions magnétiques de $UCu_{0,65(5)}Si_{1,35(5)}$ à T = 1,5K (22° ≤ 2θ ≤ 102°).

L'analyse par la méthode de Rietveld du diffractogramme à 1,5K (Tableau II-14) montre que $UCu_{0,65}Si_{1,35}$ adopte une structure ferromagnétique colinéaire avec les moments magnétiques de l'uranium alignés dans le plan de base hexagonal. Elle est identique à celle qui caractérise la variété hexagonale de $UCu_{0,49}Si_{1,51}$ (Figure II-45a). La valeur du moment magnétique porté par les atomes de l'uranium est M = 2,5(1)μ_B.

II-C-4-c. $UCu_{0,90(2)}Si_{1,10(2)}$

Les expériences de diffraction neutronique sur poudre réalisées entre T = 70K et T = 1.5K ont montré l'absence pour cette composition d'ordre à longue distance. En effet, le diffractogramme différence 1,5K - 70K (Figure II-48) ne présente aucune réflexion magnétique significative.

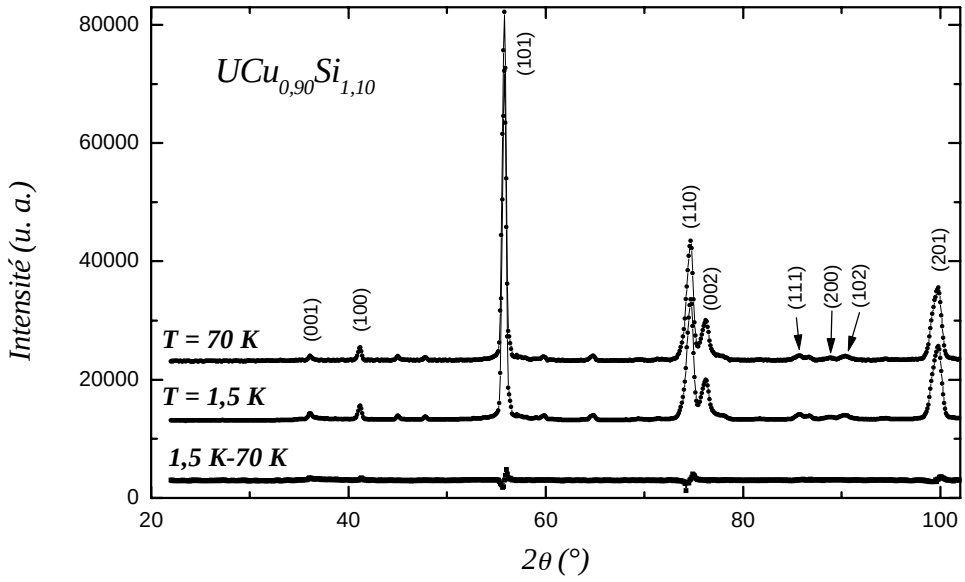


Figure II-48 : Diagrammes de diffraction des neutrons (λ = 2,425Å) sur poudre de $UCu_{0,90(2)}Si_{1,10(2)}$ à T = 70K, T = 1,5K et la différence 1,5K-70K

II-C-4-d. $UCu_{0,96(1)}Si_{1,04(1)}$

La composition $UCu_{0,96(1)}Si_{1,04(1)}$ constitue la limite supérieure de la solution solide étudiée. Les mesures magnétiques ont montré que cette phase s'ordonne antiferromagnétiquement à T_N = 40(1)K.

Sur la figure II-49 sont reportés les diffractogrammes enregistrés dans les domaines paramagnétique (39K) et antiferromagnétique (1,5K), ainsi que celui qui représente la différence 1,5K - 39K. On observe les traces des impuretés U et UCu_5, détectées également lors de l'analyse par microsonde électronique.

A 39K le diagramme s'indexe sur la base d'une maille nucléaire hexagonale avec a = 4,065(1)Å et c = 7,727(2)Å. L'affinement de la structure cristallographique a été fait avec le groupe d'espace $P6_3/mmc$. Il révèle la présence d'un ordre cristallographique entre les atomes du cuivre et du silicium (type Ni_2In) et conduit au facteur de confiance R_{Bragg} = 9,4%.

A 1,5K le diffractogramme montre cinq réflexions supplémentaires (Figure II-49). Elles caractérisent un ordre antiferromagnétique et peuvent être indexées à l'aide de l'un des trois vecteurs de propagation k_1 = [1/2 0 0], k_2 = [0 1/2 0], k_3 = [1/2 1/2 0] qui constituent l'étoile

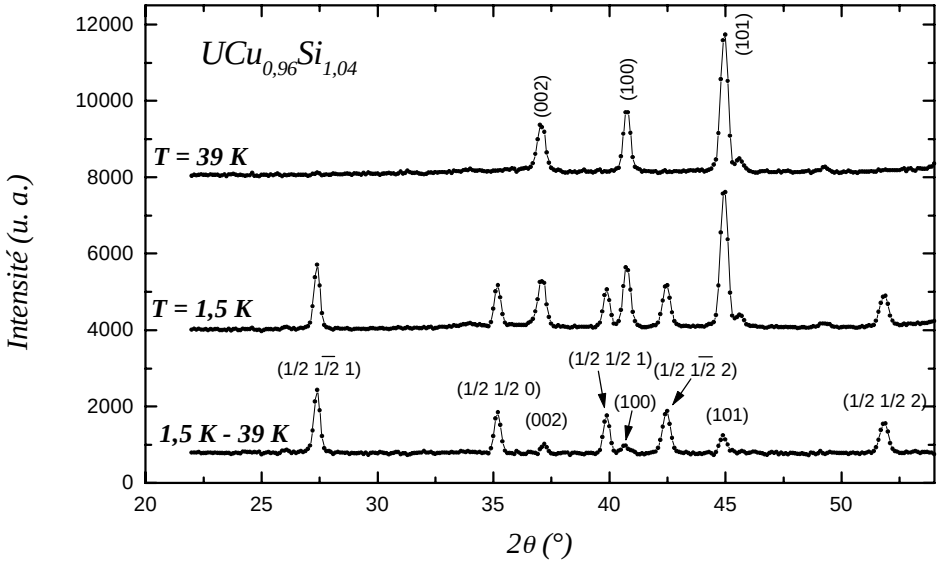


Figure II-49 : Diagrammes de diffraction des neutrons (λ = 2,425Å) sur poudre de $UCu_{0,96(1)}Si_{1,04(1)}$ à T = 39K, T = 1,5K et la différence 1,5K-39K

des vecteurs k. En fait, l'analyse des différents modes magnétiques possibles a montré que ces trois vecteurs représentent trois structures magnétiques rigoureusement identiques. Un changement de maille permet de passer de l'une à l'autre. Les réflexions magnétiques de la figure II-49 sont donc indexées dans la maille nucléaire (a, a, c) avec k_3 = [1/2 1/2 0] en sachant que ce vecteur de propagation impose une maille magnétique (2a, 2a, c).

h k l	**2θ (°)**	**d (Å)**	**$I_{cal.}$ (u. a.)**	**$I_{obs.}$ (u. a.)**
1/2 $\overline{1/2}$ 1	26,97	5,199	644	608
1/2 1/2 0	34,72	4,064	538	570
1/2 1/2 1	39,42	3,595	327	344
1/2 $\overline{1/2}$ 2	42,01	3,382	470	454
1/2 1/2 2	51,37	2,780	304	384
R_M = 10,1 %				

Tableau II-15: Intensités calculées et observées des réflexions relatives à la structure antiferromagnétique de $UCu_{0,96}Si_{1,04}$ à T = 1,5K (22° ≤ 2θ ≤ 54°).

L'affinement de la structure magnétique de $UCu_{0,96}Si_{1,04}$ à T = 1,5K indique une structure antiferromagnétique non colinéaire avec des composantes des moments magnétiques ($-M_x$, M_x, M_z) ou ($-M_x$, M_x, $-M_z$) (Figure II-50). A T = 1,5K M_x = 0,88(2)μ_B et M_z = 1,15(2)μ_B, d'où un moment résultant porté par les atomes de l'uranium M = 1,9(2)μ_B. La comparaison des intensités observées et calculées est résumée au tableau II-15.

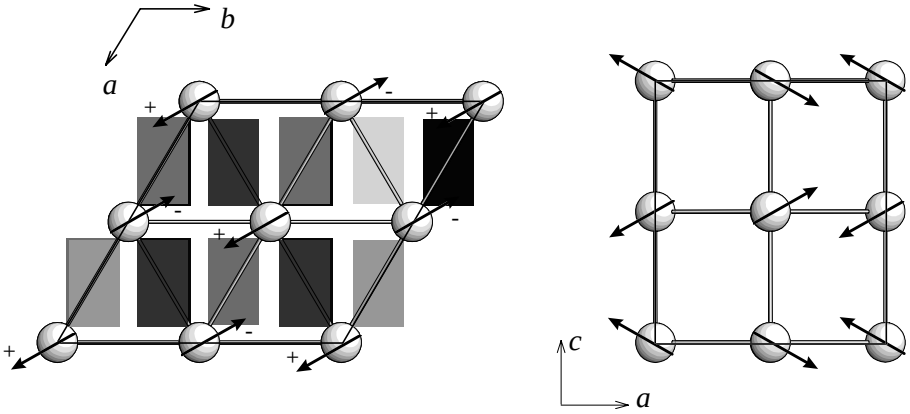


Figure II-50 : Structure antiferromagnétique de $UCu_{0,96(1)}Si_{1,04(1)}$ (k_3 = (1/2 1/2 0))

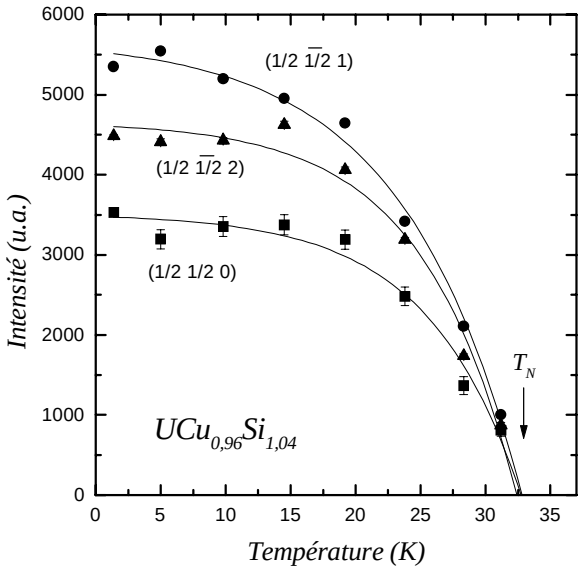


Figure II-51 : Evolution thermique de l'intensité des principales réflexions magnétiques de $UCu_{0,96(1)}Si_{1,04(1)}$

La variation thermique des intensités des principales raies magnétiques (Figure II-51) montre une température d'ordre antiferromagnétique T_N = 33(1)K qui est inférieure à celle déterminée par les mesures magnétiques.

II-C-5 Conclusions

L'étude de la solution solide UCu_xSi_{2-x} ($0,28 \leq x \leq 0,96$) a montré que la substitution du cuivre au silicium est à l'origine de changements structuraux et d'une évolution des propriétés magnétiques. Trois domaines sont présents :

- $0,28 \leq x < 0,49$ où les composés cristallisent dans une structure quadratique de type α-$ThSi_2$ et les interactions démagnétisantes de type Kondo sont prédominantes ;

- $0,49 < x \leq 0,84$ où le type structural AlB_2 hexagonal est adopté. Les composés présentent un ordre ferromagnétique confirmé par les expériences de diffraction des neutrons sur $UCu_{0,49}Si_{1,51}$ et $UCu_{0,65}Si_{1,35}$. La valeur du moment magnétique à saturation pour $x = 0,49$ ($M = 1,1\mu_B$) est réduite par rapport à celle pour $x = 0,65$ ($M = 2,51\mu_B$). Cela indique qu'au début du domaine magnétiquement ordonné de la solution solide (Figure II-42) les interactions Kondo ont encore une influence non - négligeable sur celles de type RKKY. Dans la mesure où une structure ferromagnétique a été observée pour la variété quadratique de $UCu_{0,49}Si_{1,51}$ il serait intéressant d'approfondir l'étude pour les compositions $x < 0,49$ afin de mieux déterminer la limite non magnétique - magnétique dans le système ;

- $0,84 < x \leq 0,96$ où une surstructure de type Ni_2In apparaît. Elle est caractérisée par un ordre cristallographique parfait entre les atomes de cuivre et de silicium au sein de la maille hexagonale. Pour les compositions $x > 0,90$ un ordre antiferromagnétique a été observé; il est illustré par la structure magnétique de $UCu_{0,96}Si_{1,04}$. L'absence d'ordre magnétique à longue distance pour la composition $UCu_{0,9}Si_{1,1}$, étudiée par diffraction des neutrons, confirme que le passage ferro → antiferromagnétique dans la solution solide s'effectue via un comportement verre de spins, observé en particulier pour $UCu_{0,84}Si_{1,16}$.

CHAPITRE III

ETUDE DES PROPRIETES PHYSIQUES ET D'HYDRURATION DE QUELQUES INTERMETALLIQUES APPARTENANT AUX SYSTEMES GD - NI - X OU X = GA, AL, SN

III-A. Influence de l'insertion d'hydrogène sur les propriétés magnétiques de $Gd_3Ni_6Al_2$

L'existence de $Gd_3Ni_6Al_2$ a été rapportée pour la première fois par Rykhal' et al. [57] lors d'une étude systématique du diagramme de phases Gd - Ni - Al. Ce composé fait partie d'une famille $TR_3Ni_6Al_2$ (Gd, Tb, Dy, Er, Tm, Y), dont les membres adoptent une structure cubique de type Ca_3Ag_8 ($Ce_3Ni_6Si_2$) [58]. L'analyse de cette structure montre qu'elle contient six sites cristallographiques dont le rayon est proche ou supérieur à 0,4Å. Cette valeur a été déterminée par Westlake [59] comme la taille minimale requise pour qu'un site puisse être occupé par de l'hydrogène. Une étude par diffraction des neutrons effectuée sur un composé deutéré $Tb_3Ni_6Al_2D_{6,5}$ [60] a montré que les atomes du deutérium occupent préférentiellement trois des six sites disponibles : Tb_3Al (r_{site} = 0,37 Å), $TbNi_3$ (r_{site} = 0,4 Å), Ni_4 (r_{site} = 0,43 Å).

Récemment Yartys et Pavlenko [61] ont signalé la préparation à température ambiante et P_{H_2} = 1MPa de l'hydrure $Gd_3Ni_6Al_2H_{8,6}$. La maille élémentaire de cet hydrure correspond à un élargissement de la maille cubique d'origine.

A notre connaissance les propriétés magnétiques de $Gd_3Ni_6Al_2$ n'ont fait jusqu'ici l'objet d'aucune étude. Par ailleurs, la formation d'un hydrure stable est un facteur favorable à l'analyse de l'évolution de ces propriétés après l'insertion d'hydrogène. Voilà pourquoi nous avons entrepris ce travail et les résultats obtenus seront exposés au cours de ce paragraphe. Quelques précisions concernant les particularités de la synthèse du composé ternaire seront également apportées.

III-A-1. Préparation et structure cristallographique

Les analyses par diffraction X sur poudre et par microsonde de Castaing (Tableau III-1) ont montré que le composé $Gd_3Ni_6Al_2$ est à fusion non congruente. En effet, l'échantillon obtenu par fusion est constitué d'un mélange de Gd_2Ni_2Al, Gd_3Ni_8Al et $GdNi_{3,7}Al_{1,3}$ ($GdNi_{5-x}Al_x$) qui sont trois phases ternaires voisines de $Gd_3Ni_6Al_2$ dans le diagramme Gd -

Ni - Al (Figure III-1). Ce n'est qu'après un recuit de 20 jours à 700°C que le composé $Gd_3Ni_6Al_2$ a été obtenu. Tout de même, des traces de $GdNi_{3,3}Al_{1,7}$ et GdNi étaient détectées après ce traitement thermique (Tableau III-1) ; l'élévation de la température de recuit et le prolongement de sa durée n'ont pas permis de les éliminer.

Echantillon	Compositions expérimentales (% at.)			Formulation chimique	Estimation taux (%)
	Gd	Ni	Al		
Fondu	35,1(9)	49,4(7)	15,5(7)	Gd_2Ni_2Al	38(5)
	25,7(3)	58,6(6)	15,6(7)	Gd_3Ni_8Al	31(5)
	17,3(1)	60,9(7)	21,9(6)	$GdNi_{3,7}Al_{1,3}$	31(5)
Recuit	27,6(3)	54,6(3)	17,8(3)	$Gd_3Ni_6Al_2$	90(2)
	18(1)	54,8(5)	27(1)	$GdNi_{3,3}Al_{1,7}$	6(2)
	49,3(9)	49,2(2)	1,5(9)	GdNi	4(2)

Tableau III-1 : Résultats de l'analyse par microsonde électronique des échantillons $Gd_3Ni_6Al_2$

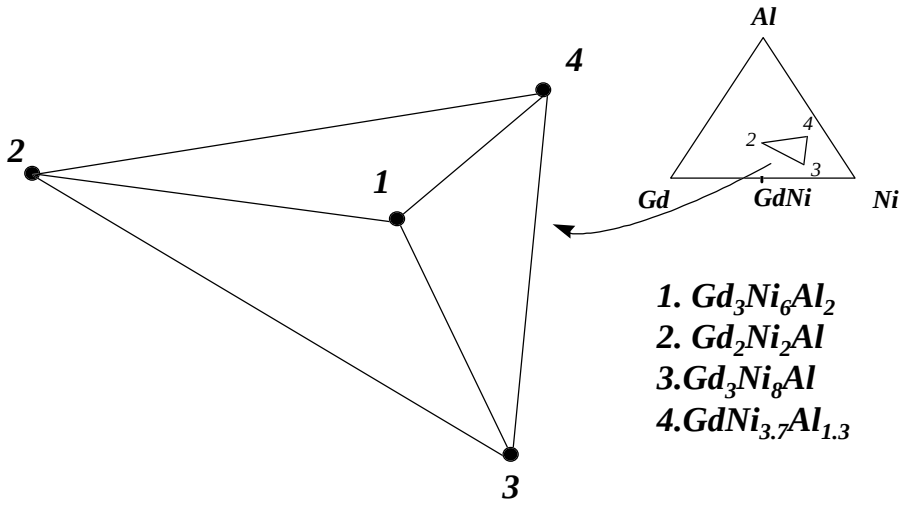


Figure III-1 : Le composé $Gd_3Ni_6Al_2$ dans le diagramme ternaire Gd - Ni - Al

Le diffractogramme de rayons X sur poudre de $Gd_3Ni_6Al_2$ s'indexe sur la base d'une maille cubique de type Ca_3Ag_8 (groupe d'espace *Im3m*). La valeur affinée du paramètre a = 8,981(1)Å est en bon accord avec celle rapportée par Rykhal' et al. [57] et Yartis et al. [61]. Un affinement de la structure par la méthode de Rietveld nous a conduit aux positions atomiques présentées dans le tableau III-2. La comparaison entre les diffractogrammes

observé et calculé est montrée à la figure III-2 ; on peut y voir qu'il a été tenu compte de la présence des phases d'impuretés $GdNi_{3,3}Al_{1,7}$ et NiAl.

Atome	Site	x	y	z	$B_{iso.}(Å^2)$
Gd	12e	0,2917(2)	0	0	0,30(fixé)
Ni	24h	0	0,6668(2)	0,6668(2)	0,36(5)
Al	8c	1/4	1/4	1/4	0,3(2)
R_{Bragg} = 5,6% ; R_{wp} = 19,6%					

Tableau III-2 : Positions atomiques affinées relatives à $Gd_3Ni_6Al_2$

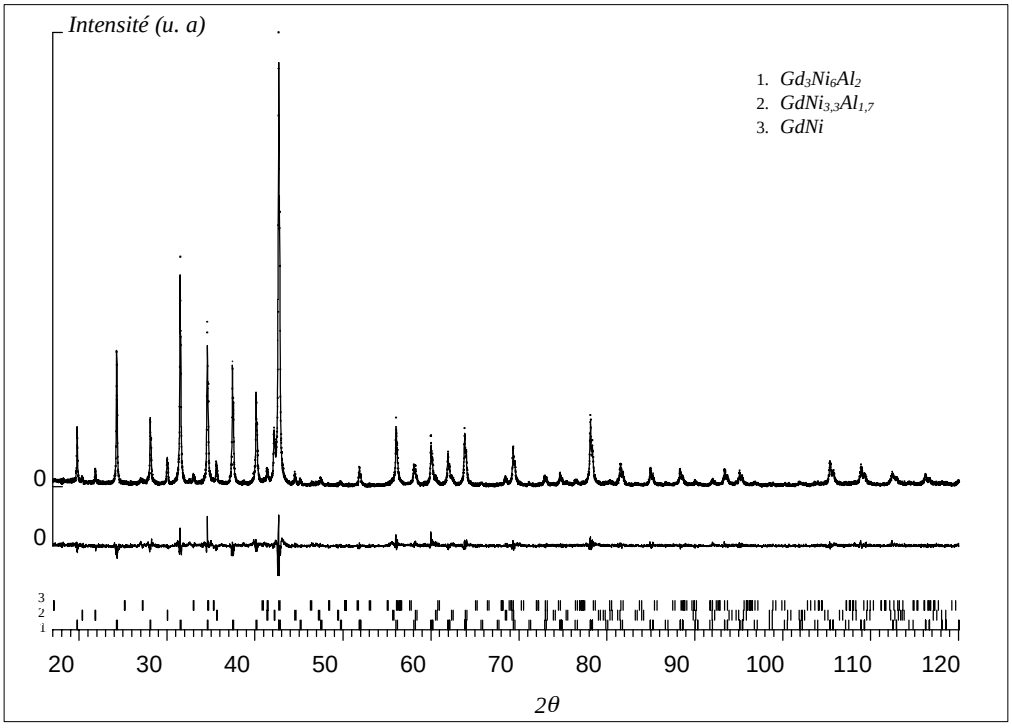


Figure III-2 : Affinement Rietveld du diagramme de diffraction X sur poudre de $Gd_3Ni_6Al_2$

La structure cristallographique de $Gd_3Ni_6Al_2$ est représentée à la figure III-3 à la fois en projection sur le plan *0yz* et en perspective. Les trois sites tétraédriques occupés par l'hydrogène dans cette structure [60] sont également schématisés. Les principales distances interatomiques sont résumées dans le tableau III-3.

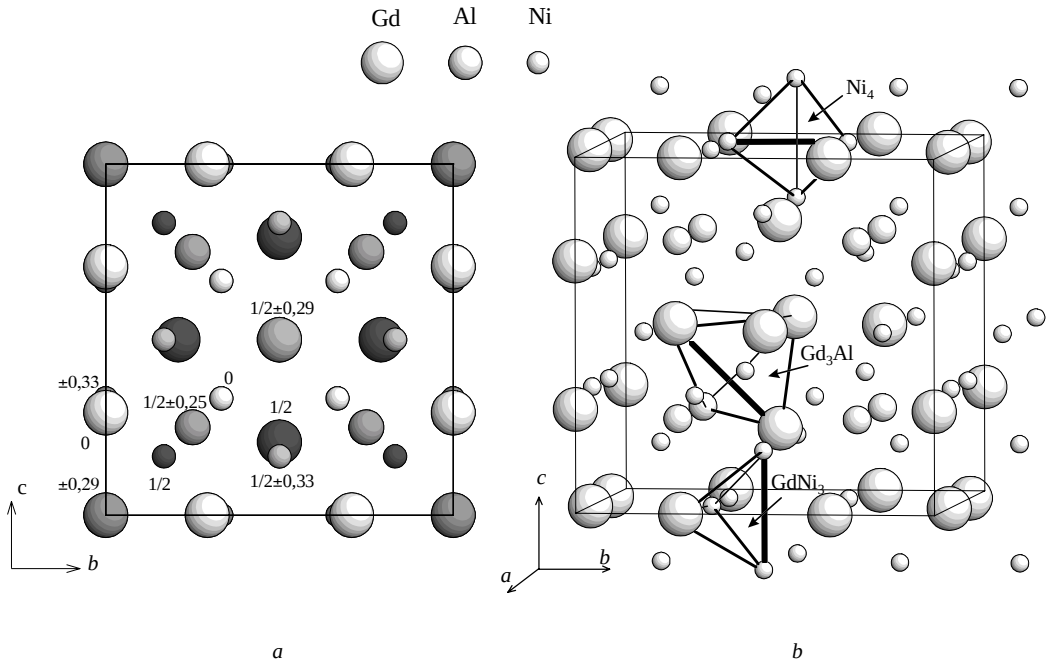


Figure III-3 : Structure cristallographique de $Gd_3Ni_6Al_2$

Distances interatomiques (Å)								
Gd	- 4Gd	3,707(1)	Ni	- 2Gd	2,829(2)	Al	- 2Gd	3,197(1)
	- 1Gd	3,737(1)		- 2Gd	3,011(2)		- 6Ni	2,479(1)
	- 4Ni	2,829(2)		- 4Ni	2,593(2)			
	- 4Ni	3,011(2)		- 2Al	2,479(1)			
	- 4Al	3,197(1)						

Tableau III-3 : Distances interatomiques relatives à $Gd_3Ni_6Al_2$.

III-A-2. Hydruration

Les expériences d'hydruration ont été menées sous pression d'hydrogène avec des échantillons de $Gd_3Ni_6Al_2$ soit à l'état de poudre (taille des grains inférieure à 200µm) soit massifs. Dans les deux cas l'insertion de l'hydrogène est précédée d'une étape d'activation de l'échantillon. Ce processus consiste en plusieurs cycles successifs d'absorption - désorption à des températures comprises entre 573 K et 773 K et des pressions d'hydrogène allant de 1 à 5,2 MPa. On peut noter que l'absorption d'hydrogène par l'échantillon massif réduit ce dernier en poudre (décrépitation), ce qui est le résultat des contraintes induites par l'extension de la maille cristalline. La quantité d'hydrogène absorbé est déterminée par une méthode

volumétrique en mesurant la baisse de pression dans l'enceinte réactionnelle de volume connu.

La cinétique du processus d'hydruration de $Gd_3Ni_6Al_2$ est illustrée à la figure III-4. On voit que l'élévation de la température réduit le temps nécessaire pour atteindre la saturation. Elle réduit aussi la quantité maximale d'hydrogène inséré. A température ambiante (T = 293 K) et $P_{H_2} = 1$ MPa le taux d'hydruration maximal correspond à une formulation $Gd_3Ni_6Al_2H_{8,6}$ qui est en parfait accord avec les travaux de Yartys et Pavlenko [61]. Nos expériences ont montré que le taux maximal d'hydruration ne dépend pas de la morphologie initiale de l'échantillon non hydruré, à savoir poudre ou bloc.

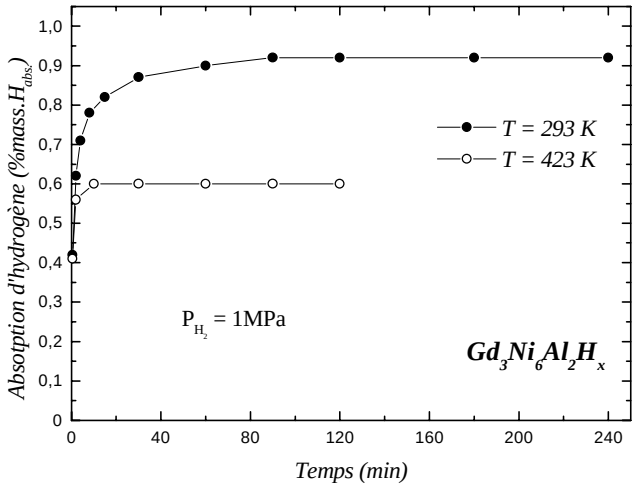


Figure III-4 : Absorption d'hydrogène par $Gd_3Ni_6Al_2$ en fonction du temps à 293 et 423K

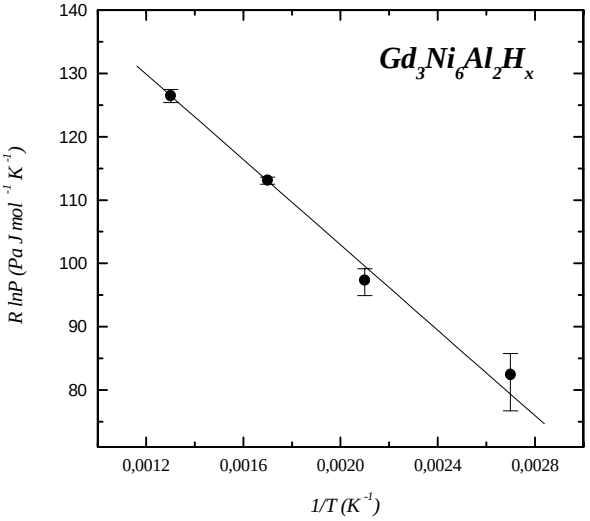


Figure III-5 : Variation de la pression du palier d'absorption en fonction de 1/T pour $Gd_3Ni_6Al_2H_x$

La stabilité thermique de l'hydrure $Gd_3Ni_6Al_2H_{8,6}$ a été confirmée par une série de mesures de l'évolution isothermique de la teneur en hydrogène en fonction de la pression. Les principaux paramètres des courbes PCT (pression - composition - température) sont résumés dans le tableau III-4. L'absence de plateaux bien définies pour les courbes PCT et le manque de précision de notre appareillage pour $P_{H_2} < 0,2$ MPa expliquent les écarts - types relativement élevés sur les valeurs des pressions d'équilibre. Néanmoins, l'application de la loi de Van't Hoff ($lnP = \Delta H/RT + \Delta S/R$), dont la représentation graphique est montrée à la figure III-5, permet d'évaluer les valeurs de l'enthalpie et de l'entropie du processus d'hydruration :

ΔH = -33(2) kJmol^{-1} et ΔS = 170(3) Jmol^{-1}K^{-1}. Ainsi, nous pouvons estimer que la pression du plateau de désorption de l'hydrure $Gd_3Ni_6Al_2H_{8,6}$ à la température ambiante est de l'ordre de 0,9.10^{-3}MPa - valeur nettement inférieure à la pression atmosphérique ($P_{H_2} \cong$ 0,1MPa).

N°	Température (K)	Quantité d'hydrogène absorbée (H/g.f.)	Temps pour atteindre 90% de la capacité maximale (min.)	Pression du plateau d'absorption (×10^{-3}MPa)	Pression du plateau de désorption (×10^{-3}MPa)
1	373	8,44(11)	30	20(10)	-
2	473	8,28(11)	22	121(30)	-
3	573	8,09(10)	18	810(50)	557(80)
4	773	7,87(10)	8	4052(507)	3340(500)

Tableau III-4 : Propriétés d'absorption d'hydrogène de $Gd_3Ni_6Al_2$

La diffraction sur poudre des rayons X par l'hydrure $Gd_3Ni_6Al_2H_{8,6}$ a confirmé qu'il conserve la structure cubique du composé initial. La valeur affinée du paramètre a = 9,111(4)Å est supérieure de 1,45% à celle du composé non hydruré et correspond à une expansion de la maille cristalline ($\Delta V/V$ = 4,41%).

III-A-3. Propriétés magnétiques de $Gd_3Ni_6Al_2$ et de son hydrure $Gd_3Ni_6Al_2H_{8,6}$

La courbe de la variation thermique de la résistivité réduite de $Gd_3Ni_6Al_2$ est présentée à la figure III-6. On observe en dessous de 117(2)K une brusque chute de ρ qui généralement traduit l'apparition d'un ordre magnétique, entraînant une diffusion cohérente des électrons de conduction.

L'inverse de la susceptibilité magnétique de $Gd_3Ni_6Al_2$ suit une loi de Curie - Weiss au dessus de 120K (Figure III-7). Le moment effectif dans le domaine paramagnétique μ_{eff} = 8,27μ_B/at.Gd est proche de celui calculé pour l'ion Gd^{3+} (μ_{eff} = 7,94μ_B/at.Gd). La valeur positive de la température de Curie paramagnétique θ_p = 119K témoigne de la présence d'interactions ferromagnétiques.

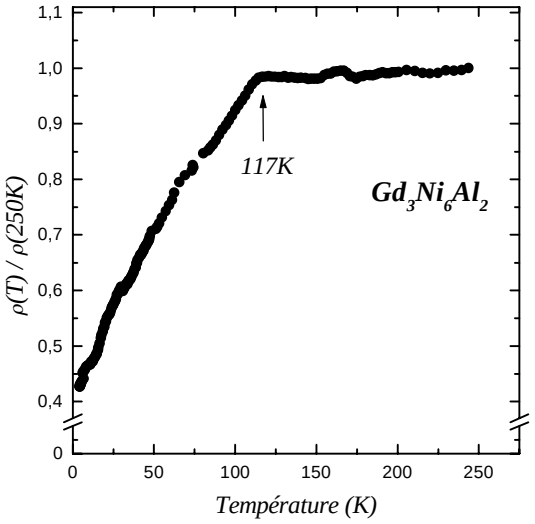


Figure III-6 : Variation thermique de la résistivité électrique réduite de $Gd_3Ni_6Al_2$

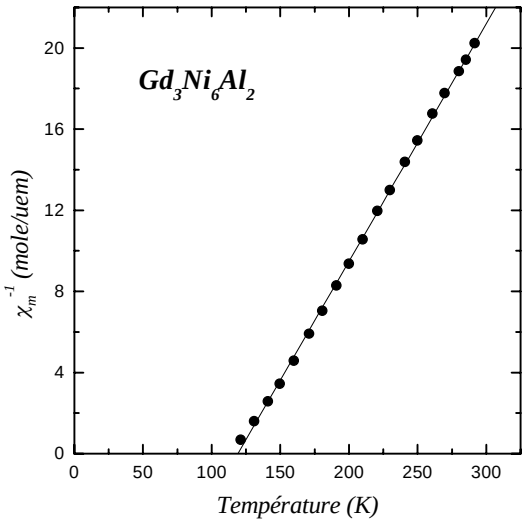


Figure III-7 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique de $Gd_3Ni_6Al_2$

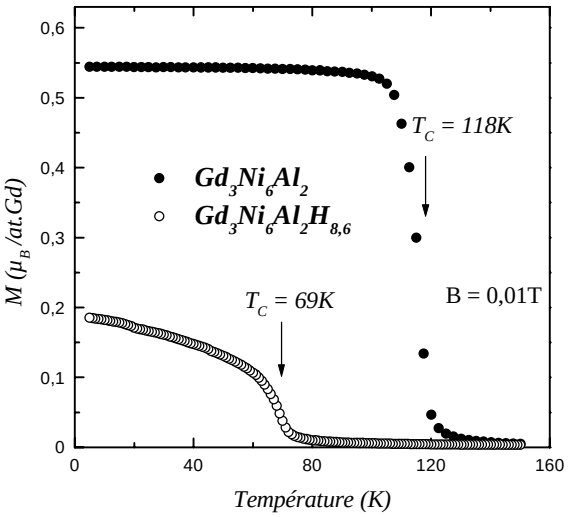


Figure III-8 : Evolution avec la température de l'aimantation de $Gd_3Ni_6Al_2$ et de son hydrure $Gd_3Ni_6Al_2H_{8,6}$

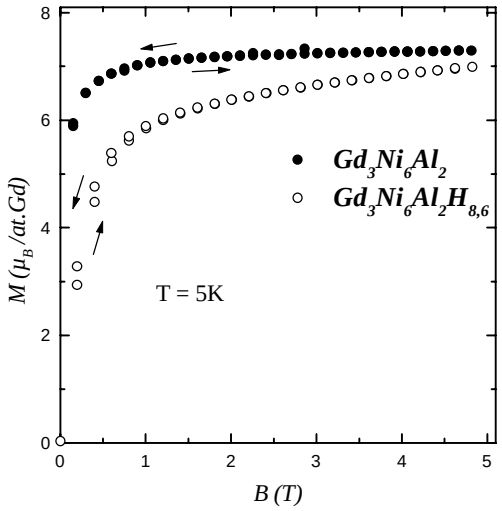


Figure III-9 : Variation de l'aimantation en fonction du champ appliqué à T = 5K pour $Gd_3Ni_6Al_2$ et $Gd_3Ni_6Al_2H_{8,6}$

De fait, une transition ferromagnétique à T_C = 118(1)K est mise en évidence par mesure de l'aimantation de $Gd_3Ni_6Al_2$ en fonction de la température (Figure III-8). A T = 5K la courbe M = f(B) atteint facilement la saturation (Figure III-9) et pour B = 4,8T la valeur de l'aimantation $M_{sat.}$ = 7,3(4)μ_B/at.Gd est très proche du moment à saturation calculé pour l'ion

Gd^{3+} ($M_{sat.}$ = 7,0μ_B/at.Gd). Cela indique que dans $Gd_3Ni_6Al_2$, probablement, seuls les ions de gadolinium sont porteurs de moment magnétique. Cette hypothèse est corroborée aussi par l'absence d'aimantation rémanente dans la mesure en fonction du champ (Figure III-9), ce qui correspond à la symétrie sphérique de l'ion Gd^{3+} (L = 0). Le mécanisme d'interactions indirectes RKKY assure le couplage entre les moments des espèces magnétiques. Un transfert électronique Gd → Ni conduisant au remplissage complet de la bande 3d pourrait expliquer le caractère non - magnétique du nickel. Un tel phénomène a déjà été observé pour les composés binaires $GdNi_2$ [62]et GdNi [63]. Il est intéressant de noter que parmi les composés binaires et ternaires dont les propriétés magnétiques ont été étudiées, $Gd_3Ni_6Al_2$ présente une des températures d'ordre les plus élevées.

Comme le montre la figure III-8, l'insertion d'hydrogène dans $Gd_3Ni_6Al_2$, abaisse considérablement sa température d'ordre ferromagnétique. Ainsi, pour l'hydrure $Gd_3Ni_6Al_2H_{8,6}$ la température de Curie est T_C = 68(1)K; de plus la transition est plus large que dans le composé non hydruré. Le moment à saturation atteint, à T = 5K et B = 4,8T, $M_{sat.}$ = 7,0(1)μ_B/at.Gd, valeur comparable à celle du composé initial. Néanmoins, la tendance vers la saturation de l'aimantation dans les champs forts est moins nettement exprimée (Figure III-9).

Afin d'expliquer l'évolution observée des propriétés magnétiques de $Gd_3Ni_6Al_2$ et de son hydrure, nous allons revenir sur l'étude par diffraction neutronique du composé isostructural $Tb_3Ni_6Al_2D_{6,5}$, faite par Yartys et al. [60]. Ces auteurs ont montré que les trois sites cristallographiques qui accueillent les atomes de deutérium (hydrogène) sont inégalement occupés : Tb_3Al - à 92%, Ni_4 - à 20,4% et $TbNi_3$ - à 18,4%. Cette distribution irrégulière des atomes d'hydrogène dans la maille de type Ca_3Ag_8 peut créer un certain désordre à l'échelle de quelques distances interatomiques, perturbant ainsi le caractère oscillatoire des interactions magnétiques. Un autre effet de l'hydruration est l'expansion de la maille cristalline. De cette manière, les distances entre plus proches voisins Gd - Gd qui étaient de 3,707Å dans $Gd_3Ni_6Al_2$ passent à 3,761Å dans l'hydrure. Ce plus grand espacement entre ions magnétiques aura comme conséquence l'affaiblissement des interactions d'échange Gd - Gd et contribuera à la baisse de la température de Curie.

Une décroissance de la température de transition magnétique sous l'effet de l'insertion d'hydrogène a déjà été rapportée pour d'autres composés à base de gadolinium. Pour $GdNi_2$ par exemple, T_C passe de 38K à 8K [64]. Le composé ternaire GdNiAl s'ordonne également ferromagnétiquement à T_C = 56K, tandis que pour GdNiAlH T_C = 30K [65].

III-B. Influence de l'élément X et du mode de préparation sur les propriétés physiques et d'hydruration des composés $GdNi_3X_2$ (X = Al, Ga, Sn).

Un travail récent, effectué au sein de notre équipe, concernant la solution solide $GdNi_{5-y}Al_y$ ($0 \leq y \leq 3,07$) a montré que les propriétés structurales des composés recuits à 800°C sont fortement influencées par le taux de substitution de l'aluminium au nickel [66].

Dans le domaine $0 \leq y < 2$, les composés cristallisent avec une structure hexagonale de type $CaCu_5$. En revanche, pour $2 \leq y \leq 3,07$, nous avons observé une maille élémentaire hexagonale plus grande de type $HoNi_{2,6}Ga_{2,4}$. Cette dernière structure dérive du type $CaCu_5$ avec $a = a_{CaCu_5}\sqrt{3}$ et $c = c_{CaCu_5}$. L'apparition d'une transition structurale dans la solution solide $GdNi_{5-y}Al_y$ peut être suivie à travers l'évolution des paramètres de maille (Figure III-10). Ainsi, dans le domaine de composition $0 \leq y \leq 2$ *a* et *c* augmentent régulièrement dans la mesure où les atomes plus volumineux de l'aluminium (r_{Al} = 1,43Å) remplacent ceux du nickel (r_{Ni} = 1,246Å); le rapport *c/a* montre une faible tendance à augmenter (Figure III-11). Un brusque changement de comportement associé à la transition

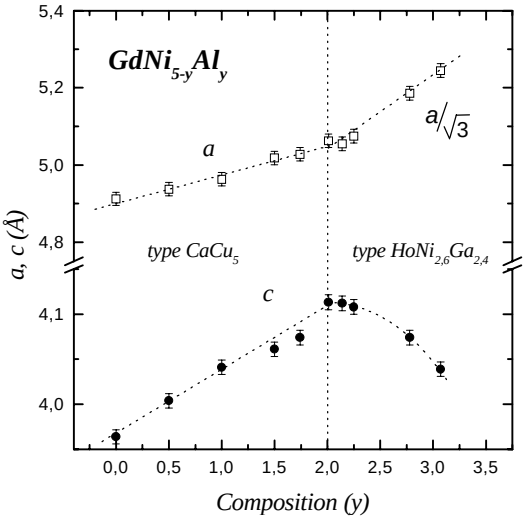


Figure III-10 : Evolution avec la composition des paramètres de maille de $GdNi_{5-y}Al_y$

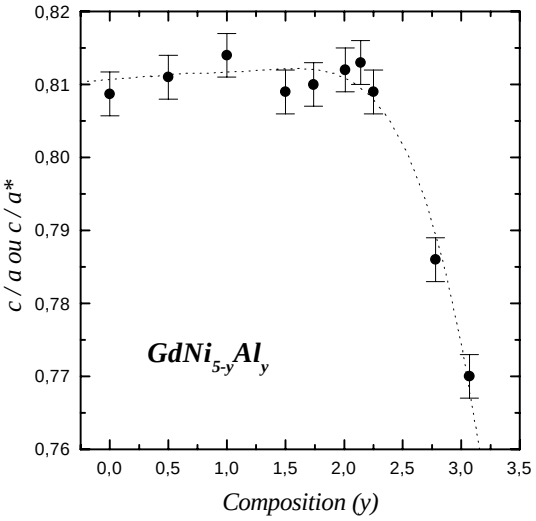


Figure III-11 : Evolution avec la composition du rapport *c/a* dans $GdNi_{5-y}Al_y$

structurale est observé à partir de $y \approx 2$: le paramètre *a* augmente plus rapidement, tandis que *c* commence à décroître. Nous observons également une chute du rapport *c/a*.

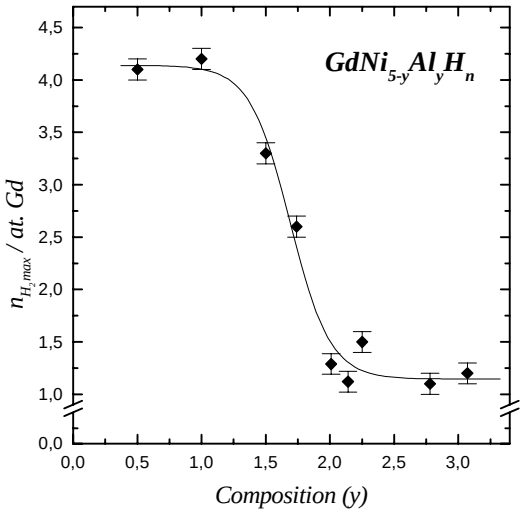


Figure III-12 : Evolution de la teneur en hydrogène pour différentes compositions de $GdNi_{5-y}Al_y$

Les propriétés d'absorption d'hydrogène des composés $GdNi_{5-y}Al_y$ ont été aussi étudiées [66, 67]. Elles se sont avérées étroitement liées aux propriétés structurales puisque l'apparition de la structure de type $HoNi_{2,6}Ga_{2,4}$ pour $y \approx 2$ est accompagnée d'une forte diminution de la capacité d'absorption (Figure III-12).

Les effets stériques sont la principale cause de la transition structurale dans le système $GdNi_{5-y}Al_y$. Elle est liée aux tailles respectives des atomes du nickel et de l'aluminium. La composition $GdNi_3Al_2$, qui marque la limite entre les deux types structuraux, nous a paru donc un point de départ intéressant afin d'élargir nos connaissances sur les mécanismes qui régissent cette transition. Un passage $CaCu_5 \rightarrow HoNi_{2,6}Ga_{2,4}$ avait été signalée également dans le système $GdNi_{5-y}Ga_y$ pour y =1,8 [68]. Par ailleurs, il était tout aussi intéressant d'étudier l'influence des changements structuraux sur les propriétés magnétiques des composés.

C'est dans cette perspective, que nous avons choisi de remplacer l'aluminium par un atome de plus petite taille comme le gallium (r_{Ga} = 1,40 Å) et par un autre plus volumineux - l'étain (r_{Sn} = 1,623Å). Au cours de notre travail, le mode de préparation (fusion ou recuits à différentes températures) est apparu aussi comme un facteur important pour les propriétés des composés.

L'ensemble des résultats obtenus sera exposé au cours de ce chapitre III-B. Mais tout d'abord nous allons présenter plus en détail les deux types structuraux $CaCu_5$ et $HoNi_{2,6}Ga_{2,4}$.

III-B-1. Les types structuraux $CaCu_5$ et $HoNi_{2,6}Ga_{2,4}$.

La maille élémentaire du type $CaCu_5$ est de symétrie hexagonale (groupe d'espace *P6/mmm*) ; elle caractérise la plupart des composés TRM_5 (TR = terre rare, M = élément de transition). La structure est décrite comme un empilement suivant $\vec{c}$ de deux différents plans atomiques hexagonaux: celui de cote *z* = 0 constitué d'atomes TR et M, alors que celui en z = 1/2 n'est formé que par des atomes M. Les positions atomiques sont rassemblées dans le tableau III-5.

Atome	**Site**	**x**	**y**	**z**
TR	1a	0	0	0
M1	2c	1/3	2/3	0
M2	3g	1/2	0	1/2

Tableau III-5 : Positions atomiques dans la maille de type $CaCu_5$

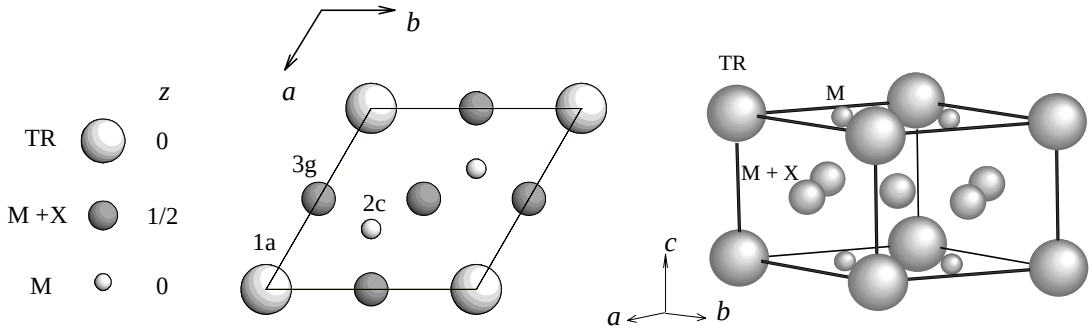


Figure III-13 : Projection sur le plan *a0b* et vue tridimensionnelle de la maille élémentaire des composés $TRM_{5-y}X_y$ de type structural $CaCu_5$

Les études effectuées sur divers composés $TRM_{5-y}X_y$ (X = élément *np*) qui adoptent ce type structural [68, 69] montrent la très nette tendance de l'élément X à se substituer au métal de transition sur le site *3g* (Figure III-13). Cette préférence de l'élément X (souvent plus volumineux que l'élément de transition) pour le site *3g* par rapport au site *2c* est dictée essentiellement par des considérations stériques car les distances TR - X(*3g*) sont supérieures, ou proches, de la somme des rayons atomiques, alors que les distances TR - X(*2c*) sont très

souvent trop courtes. Avec un tel arrangement, les éléments de transition M(*2c*) forment autour de la terre rare dans le plan de base un hexagone de côté $a\sqrt{3}/3$.

Comme nous avons déjà eu l'occasion de le dire plus haut, le type structural hexagonal $HoNi_{2,6}Ga_{2,4}$ (groupe d'espace *P6/mmm*) [68] (Figure III-14) est apparenté à $CaCu_5$ par les relations entre paramètres cristallins :

$$a_{HoNi_{2,6}Ga_{2,4}} = a_{CaCu_5}\sqrt{3} \quad \text{et} \quad c_{HoNi_{2,6}Ga_{2,4}} = c_{CaCu_5}.$$

La maille ainsi obtenue est trois fois plus grande que celle des composés TRM_5. Les positions des atomes dans cette maille sont rassemblées dans le tableau III-6.

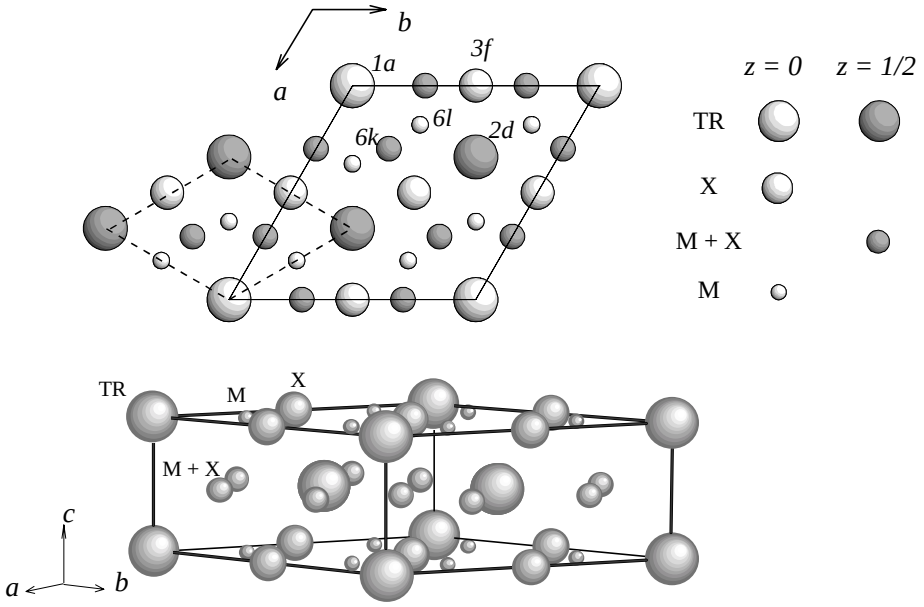


Figure III-13 : Projection sur le plan *a0b* et vue tridimensionnelle de la maille élémentaire des composés $TRM_{5-y}X_y$ de type structural $HoNi_{2,6}Ga_{2,4}$

Atome	**Site**	**x**	**y**	**z**
TR1	1a	0	0	0
TR2	2d	1/3	2/3	1/2
X1	3f	1/2	0	0
M1 + X2	6k	x'	0	1/2
M2	6l	x"	2x"	0

Tableau III-6 : Positions atomiques dans une maille de type $HoNi_{2,6}Ga_{2,4}$

Les atomes de terre rare de la maille de type $HoNi_{2,6}Ga_{2,4}$ ne sont plus uniquement dans le plan de base; en effet, comme on peut le lire dans le tableau III-6, deux tiers d'entre - eux sont passés en côte z = 1/2. Dans les composés $TRM_{5-y}X_y$ les atomes X (élément *np*) sont eux aussi répartis entre le plan de base z = 0 et le plan z = 1/2. Dans le site 6k (x' 0 1/2) il y a une distribution statistique d'atomes M et X dont les proportions évoluent au fur et à mesure que X est substitué à l'élément de transition M.

Ce type de structure a déjà été signalé pour des composés $TRNi_{5-y}Ga_y$ avec presque toutes les terres rares; les valeurs de y varient entre 1,7 et 2,5 selon la nature de TR [68].

III-B-2. Synthèse et propriétés structurales des composés $GdNi_3X_2$ (X = Ga, Al, Sn)

Les composés $GdNi_3X_2$ (X = Ga, Al, Sn) ont été préparés par fusion dans un four haute fréquence, à partir de mélanges stoechiométriques des éléments constitutifs. Des recuits d'une durée atteignant un mois ont été effectués à des températures de 800°C et 1000°C sur des échantillons obtenus par fusion (nommés "fondus" dans la suite du texte).

Les échantillons ainsi obtenus ont été caractérisés par microsonde de Castaing, diffraction des rayons X sur poudre et microscopie électronique en transmission. La méthode de Rietveld a été également utilisée pour effectuer les analyses de profil et d'intensités des raies des diffractogrammes X sur poudre.

L'analyse chimique par microsonde électronique des échantillons issus des différents types de préparation a donné les résultats qui sont présentés dans le tableau III-7.

		Fondu	Recuit à 1000°C	Recuit à 800°C
$GdNi_3Ga_2$		$GdNi_{3,1(1)}Ga_{1,9(1)}$	$GdNi_{2,9(1)}Ga_{2,1(1)}$	$GdNi_{2,99(1)}Ga_{2,01(1)}$
	phases parasites	-	NiGa	-
$GdNi_3Al_2$		$GdNi_{3,10(4)}Al_{1,90(4)}$	$GdNi_{3,05(2)}Al_{1,95(2)}$	$GdNi_{2,97(1)}Al_{2,03(1)}$ $GdNi_{3,10(2)}Al_{1,90(2)}$
	phases parasites	Gd_2Ni_2Al, NiAl	NiAl	NiAl
$GdNi_3Sn_2$		$GdNi_{3,01(1)}Sn_{1,99(1)}$	$GdNi_{2,99(1)}Sn_{2,01(1)}$	$GdNi_{3,01(3)}Sn_{1,99(4)}$
	phases parasites	$GdNi_2Sn_2$,Ni_3Sn_2	Ni_3Sn_2	Ni_3Sn_2

Tableau III-7 : Résultats de l'analyse par microsonde électronique des échantillons $GdNi_3X_2$ (X = Ga, Al, Sn)

D'une manière générale on voit que les divers recuits qui ont suivi la fusion initiale améliorent l'homogénéité des échantillons mais tout de même, ne permettent pas d'éliminer complètement toutes les impuretés. Par ailleurs, la température de recuit peut avoir une influence sur la composition de la phase principale. Ce dernier effet est visible surtout pour l'aluminiure dont l'échantillon recuit à 800°C est constitué de deux compositions différentes mais très proches l'une de l'autre. L'image reconstituée à partir d'électrons retrodiffusés par $GdNi_3Al_2$ recuit à 800°C (Figure III-15) est à ce propos très significative, puisque nous y voyons deux types de

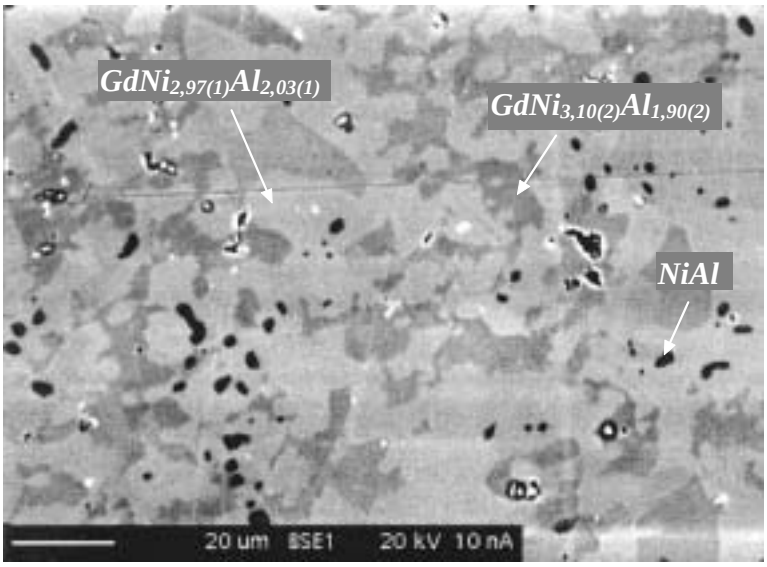


Figure III-15 : Image d'électrons retrodiffusés obtenue pour $GdNi_3Al_2$ recuit à 800°C à l'aide de la microsonde électronique

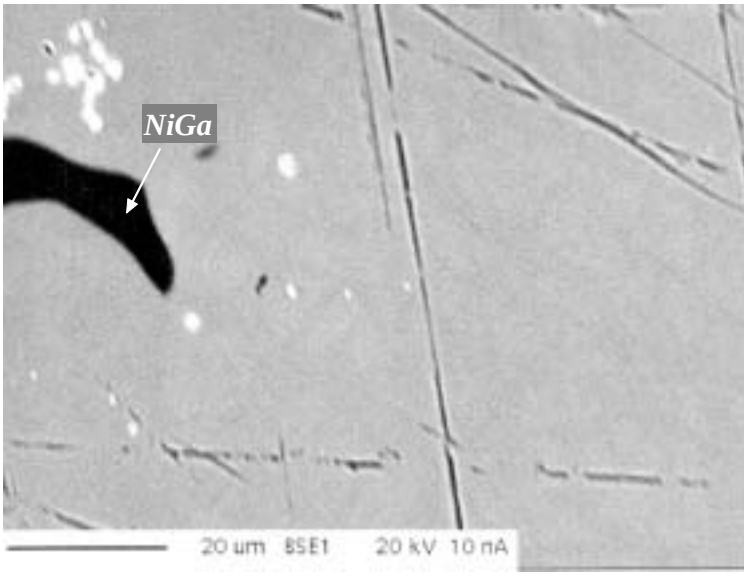


Figure III-16 : Image d'électrons retrodiffusés obtenue pour $GdNi_3Ga_2$ recuit à 1000°C à l'aide de la microsonde électronique

contrastes principaux qui correspondent à chacune des deux compositions. A titre de comparaison nous présentons à la figure III-16 une image relative au recuit à 1000°C de $GdNi_3Ga_2$. Elle montre, à part la présence de l'impureté NiGa, la grande homogénéité chimique de la phase principale.

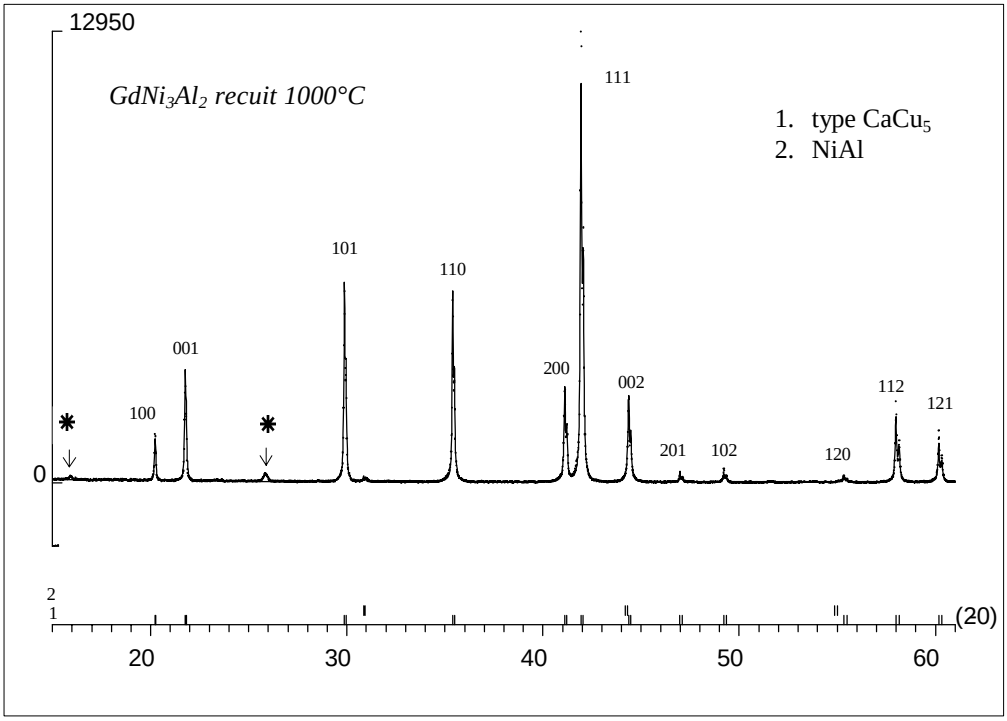
III-B-2-a. Diffraction des rayons X.

Les résultats de l'étude par diffraction X pour les différentes préparations sont résumés dans le tableau III-8. Nous pouvons constater que les composés identifiés dans les différents échantillons adoptent soit la structure de type $CaCu_5$, soit celle de type $HoNi_{2,6}Ga_{2,4}$.

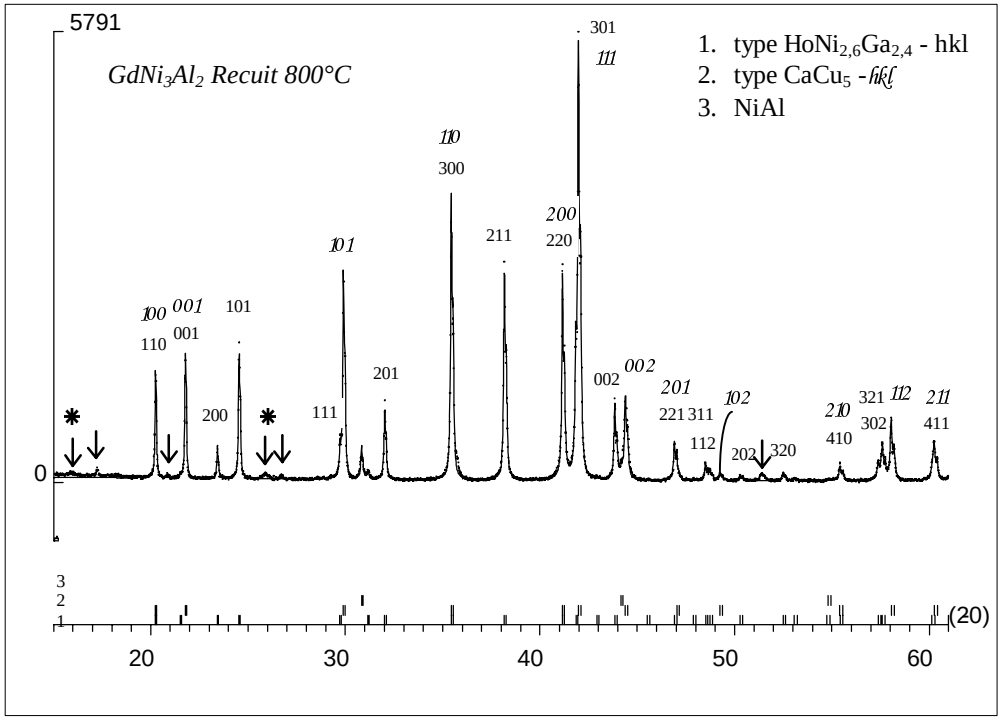
Echantillon	Mode de préparation	Type structural	a (Å)	c (Å)	c/a	V (Å^3)
$GdNi_3Ga_2$	Fondu	$CaCu_5$	5,086(8)	4,051(1)	0,797	181,5
	Recuit à 1000°C	$CaCu_5$	5,070(4)	4,052(3)	0,799	180,4
		$HoNi_{2,6}Ga_{2,4}$	8,717(8)	4,131(5)	0,474	543,7
	Recuit à 800°C	$HoNi_{2,6}Ga_{2,4}$	8,737(1)	4,132(1)	0,473	544,3
$GdNi_3Al_2$	Fondu	$CaCu_5$	5,059(1)	4,063(2)	0,803	180,1
	Recuit à 1000°C	$CaCu_5$	5,058(2)	4,079(2)	0,806	180,7
	Recuit à 800°C	$CaCu_5$	5,062(1)	4,078(1)	0,806	180,9
		$HoNi_{2,6}Ga_{2,4}$	8,769(2)	4,113(2)	0,469	547,8
$GdNi_3Sn_2$	Fondu et Recuits à 1000 ou 800°C	$HoNi_{2,6}Ga_{2,4}$	9,175(1)	4,259(1)	0,464	621,0

Tableau III-8 : Principales caractéristiques cristallographiques des différents échantillons $GdNi_3X_2$ (X = Ga, Al, Sn)

Les propriétés structurales du galliure et de l'aluminiure évoluent en fonction du traitement thermique qu'ils subissent. Deux échantillons - $GdNi_3Ga_2$ recuit 1000°C et $GdNi_3Al_2$ recuit 800°C comportent la coexistence des deux types structuraux $CaCu_5$ et $HoNi_{2,6}Ga_{2,4}$. Le stannure $GdNi_3Sn_2$, quant à lui cristallise uniquement dans le type structural $HoNi_{2,6}Ga_{2,4}$ Sa structure n'est pas modifiée quelle que soit la température de recuit.



(a)



(b)

Figure III-17 : Analyses de profil des diagrammes de diffraction X des échantillons recuits à 1000°C (a) et) 800°C (b) de $GdNi_3Al_2$

Les diffractogrammes X correspondant respectivement aux échantillons fondu, recuit à 800°C et 1000°C de la composition $GdNi_3Al_2$ laissent apparaître des réflexions supplémentaires de faible intensité. Sur la figure III-17 (a) et (b) sont représentées les analyses de profil des diffractogrammes des produits recuits à 1000°C et à 800°C. Des flèches indiquent les raies qui ne peuvent être attribuées à aucune de phases identifiées par analyse élémentaire et qui manifestement n'appartiennent ni au réseau de type $CaCu_5$, ni à celui de type $HoNi_{2,6}Ga_{2,4}$. L'existence de ces raies, qui n'apparaissent pas dans les diffractogrammes des échantillons équivalents du galliure, suggère d'effectuer une analyse radiocristallographique plus approfondie. Malgré de nombreux essais, nous n'avons pu obtenir des monocristaux de $GdNi_3Al_2$. Nous avons donc entrepris tout naturellement une étude par diffraction électronique des échantillons recuits et fondu des aluminiures et galliures de composition globale $GdNi_3X_2$ (X = Al, Ga).

III-B-2-b. Etude par microscopie électronique en transmission (MET)

III-B-2-b-α. $GdNi_3Ga_2$

Les expériences de MET ont été effectuées sur des poudres microcristallines des composés fondu et recuit à 800°C. Les figures III-18 et III-19 montrent respectivement les clichés de diffraction électronique , qui correspondent aux plans principaux des réseaux réciproques des deux préparations.

Pour le produit fondu (Figure III-18) les indexations des taches ont été effectuées à partir des paramètres de la maille de type $CaCu_5$ (a = 5,086Å, c = 4,051Å). Les clichés du produit recuit à 800°C (Figure III-19) s'indexent avec une maille de type $HoNi_{2,6}Ga_{2,4}$ (a = 8,737Å, c = 4,132Å). La comparaison des clichés des figures III-18 et III-19 permet de tirer les conclusions suivantes:

(i) pour l'axe de zone [001], les clichés (a) des deux figures laissent apparaître dans les deux cas une symétrie hexagonale avec un rapport entre les deux paramètres a égal à $\sqrt{3}$;

(ii) pour l'axe de zone $[0\,\bar{1}\,0]$ nous notons que les valeurs du paramètre *c* sont très voisines dans chacune des mailles.

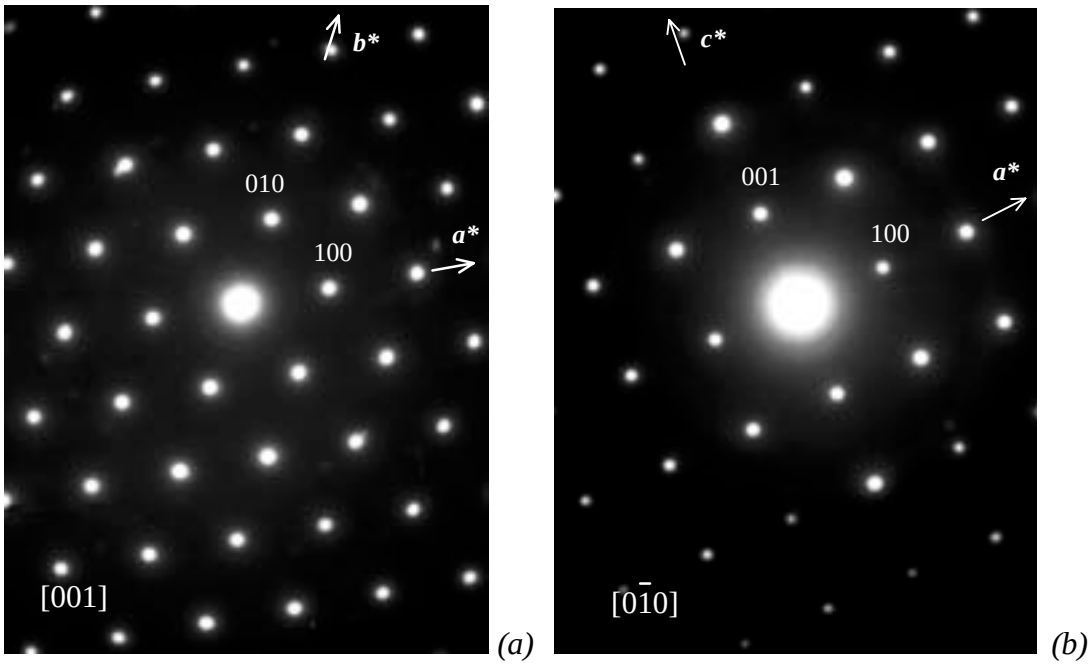


Figure III-18 : Clichés de diffraction électronique obtenus suivant les axes de zone [001] (a) et $[0\,\bar{1}\,0]$ (b) d'une microcristallite de $GdNi_3Ga_2$ Fondu

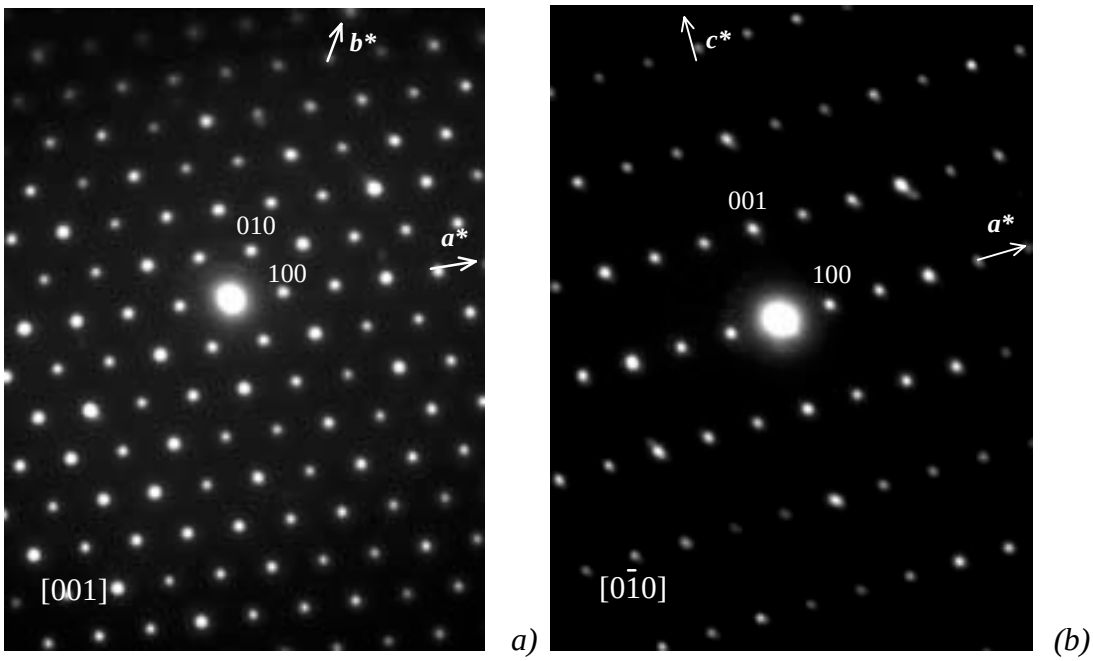


Figure III-19 : Clichés de diffraction électronique obtenus suivant les axes de zone [001] (a) et $[0\,\bar{1}\,0]$ (b) d'une microcristallite de $GdNi_3Ga_2$ Recuit à 800°C

Ces observations par MET confirment bien les résultats obtenus par diffraction X et par analyse élémentaire. En effet, pour $GdNi_3Ga_2$ fondu nous identifions la variété structurale de type $CaCu_5$ alors que pour le produit recuit à 800°C nous n'avons constaté la présence que de microcristallites correspondant à la variété $HoNi_{2,6}Ga_{2,4}$. Il existe donc une transition structurale entre ces deux types structuraux qui s'effectue à une température comprise entre 800°C et 1000°C.

III-B-2-b-β. $GdNi_3Al_2$

Des poudres finement broyées issues des trois préparations - fondu, recuit à 1000°C et recuit à 800°C, ont été examinées en diffraction électronique. Les clichés que nous présentons ici sont représentatifs d'une série de plans réciproques qui ont été observés aussi bien dans l'échantillon fondu, qu'aux deux températures de recuit. L'ensemble des clichés obtenus nous a permis de reconstruire l'ensemble du réseau réciproque.

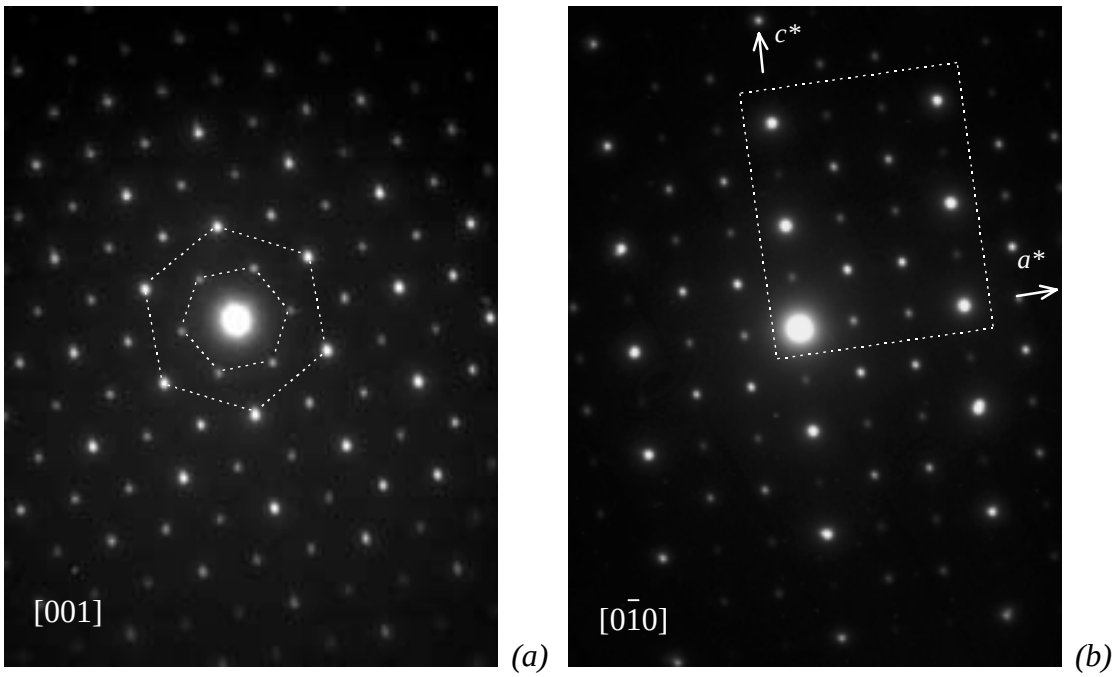


Figure III-20 : Clichés de diffraction électronique obtenus suivant les axes de zone [001] (a) et [0 $\bar{1}$ 0] (b) d'une microcristallite de $GdNi_3Al_2$

L'examen de la figure III-20(a) correspondant à l'axe de zone [001] permet de constater que ce cliché de diffraction :

(i) présente de fortes similitudes avec celui de $GdNi_3Ga_2$ recuit à 800°C (Figure III-19 *(a)*). Les plans réciproques sur ces deux clichés correspondent au plan de base hexagonal *a*b** d'une maille de type $HoNi_{2,6}Ga_{2,4}$;

(ii) a des taches de diffraction d'intensités très différentes qui sont organisées en deux sous réseaux hexagonaux parfaitement ordonnés l'un par rapport à l'autre comme il est indiqué sur la figure. Le rapport entre les paramètres *a* des deux sous réseaux, qui ont un angle de 30° entre eux, est égal à $\sqrt{3}$. Cette répartition inégale des intensités n'existe pas sur le cliché équivalent de $GdNi_3Ga_2$ recuit à 800°C.

Le cliché III-20*(b)*, correspondant à l'axe de zone $[0\,\bar{1}\,0]$, peut être comparé à son équivalent pour $GdNi_3Ga_2$ recuit à 800°C (Figure III-19 *(b)*). Dans le cas présent nous observons :

(i) une rangée de taches supplémentaires perpendiculairement à la direction *c**;

(ii) de nouveau une répartition inégale des intensités des taches. La zone du cliché délimitée en pointillé est schématisée à la figure III-21. Nous pouvons voir que suivant une direction précise qui correspond aux flèches, l'intensité des réflexions dans la séquence 1-2-3-4 décroît progressivement.

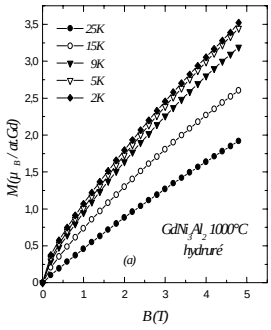


Figure III-21: Représentation schématique de la répartition de l'intensités des taches de diffraction du cliché III-20b.

Les observations que nous venons d'évoquer permettent d'envisager de décrire le réseau réciproque hexagonal de $GdNi_3Al_2$ avec la plus petite maille (sans tenir compte de la répartition inégale des intensités des taches) qui correspond au type $HoNi_{2,6}Ga_{2,4}$ avec un paramètre *c* doublé. Nous serions dans la situation courante en cristallographie d'une surstructure.

Néanmoins, une interprétation plus complète de l'ensemble des phénomènes observés (notamment la variation des intensité des taches) est possible en appliquant le concept de structure cristallographique modulée. Alors, la périodicité du réseau cristallin se décrit à l'aide d'une maille de base tridimensionnelle et d'un vecteur dit de modulation. Comme nous allons

le voir, cette approche n'est pas incompatible avec la notion de surstructure. Mais avant de continuer, nous allons ouvrir une parenthèse et présenter quelques notions de base sur les structures modulées.

Quelques rappels sur les structures cristallographiques modulées :

En 1974 de Wolff [70] a proposé la description de structures modulées dans l'espace à quatre dimensions (4D). Certains cristaux ont des clichés de diffraction constitués d'un réseau de base formé par des réflexions intenses, auquelles s'ajoutent des taches supplémentaires, de plus faibles intensités, appelées satellites. L'ensemble des taches ponctuelles sont indexées en utilisant non pas les trois indices de Miller habituels, mais quatre indices qui correspondent aux quatre vecteurs de base d'un réseau réciproque ***a****, ***b****, ***c**** *et* ***q****. Le quatrième vecteur* ***q****, introduit pour définir vectoriellement la position de chaque tache du réseau réciproque par rapport à* ***a****, ***b**** *et* ***c****, est appelé vecteur de modulation. Il peut être écrit selon la forme* $\mathbf{q^*} = \alpha\mathbf{a^*} + \beta\mathbf{b^*} + \gamma\mathbf{c^*}$. *Lorsqu'au moins un des coefficients* α, β *ou* γ *est irrationnel, la structure est dite incommensurable. Par contre, lorsque* α, β *et* γ *sont rationnels, la structure est modulée commensurable. Bien entendu le réseau peut être décrit par une maille multiple de la maille de base, c'est à dire comme une surstructure. L'avantage de la maille modulée commensurable est de décrire le réseau avec la plus petite maille cristalline. Dans tous les cas, la position d'un noeud du réseau réciproque sera défini dans l'espace à 4 dimensions par les indices* ***hklm*** *correspondant aux coefficients de la relation vectorielle*

$$\boldsymbol{H} = \boldsymbol{ha^*} + \boldsymbol{kb^*} + \boldsymbol{lc^*} + \boldsymbol{mq^*}.$$

m *représentera l'ordre de la tache satellite par rapport à la tache principale de mêmes indices* ***hkl****. L'intensité des taches satellites décroît selon la direction du vecteur de modulation lorsque* ***m*** *augmentera.*

L'apparition d'une modulation structurale peut être générée par deux phénomènes :

- *un déplacement des atomes autour de leur position dans la structure de base. La modulation est dite de déplacement ;*
- *une variation de la probabilité de présence d'un atome dans son site cristallographique de la structure de base. La modulation est dite d'occupation.*

Dans les deux cas la modulation se traduit par la présence de taches de diffraction supplémentaires qui correspondent à l'existence d'un ordre à longue distance.

En conclusion, une structure modulée peut être décrite comme une déformation périodique d'une structure tridimensionnelle de base. La période de cette déformation est commensurable ou non avec le réseau de base.

Caractérisation de $GdNi_3Al_2$

Les clichés de diffraction électronique de $GdNi_3Al_2$ peuvent être interprétés par analogie avec ceux de $GdNi_3Ga_2$ recuit à 800°C. L'indexation des taches de diffraction sur la base d'une maille de type $HoNi_{2,6}Ga_{2,4}$ est donnée à la figure III-22. Par rapport au galliure, la maille de l'aluminiure a un paramètre de maille *c* doublé: *a* = 8,769Å et *c* = 8,226Å. Ces paramètres permettent d'indexer les réflexions des diagrammes X marquées sur la figure III-17 avec une étoile et qui n'étaient pas prises en compte par les mailles simples de type $CaCu_5$ et $HoNi_{2,6}Ga_{2,4}$.

Comme nous l'avons déjà mentionné, l'indexation des clichés de MET peut être effectuée à partir d'une maille de base de type $CaCu_5$ avec un vecteur de modulation *q**. Cette approche permet de tenir compte de la répartition des intensités des taches.

Les réflexions intenses (réseau de base) du plan hexagonal (Figure III-23a) sont indexées sur la base d'une maille de type $CaCu_5$. Le plan réciproque correspondant à l'axe de zone $[1\,\bar{1}\,0]$ nous permet de déterminer le vecteur de modulation commensurable *q** = (1/3 1/3 1/2) (Figure III-23b). Sur ce même cliché nous pouvons observer l'intensité décroissante des taches satellites de premier et second ordre selon les directions parallèles au vecteur de modulation *q**. L'intensité des réflexions satellites diminue au fur et à mesure que l'ordre de la tache satellite augmente. Ainsi les taches satellites de deuxième ordre (Figure III-23b) $(00\,\bar{1}\,2)$ et $(111\,\bar{2})$ situées suivant la direction *[110]** ont des intensités voisines mais inférieures à celles des (0001) et $(111\,\bar{1})$ qui sont des satellites de premier ordre. Les faibles réflexions observées suivant la direction *c** du cliché III-23b, qui n'apparaissent pas suivant la même direction du cliché III-23c sont dues à un phénomène de diffraction multiple qui est souvent observé en MET.

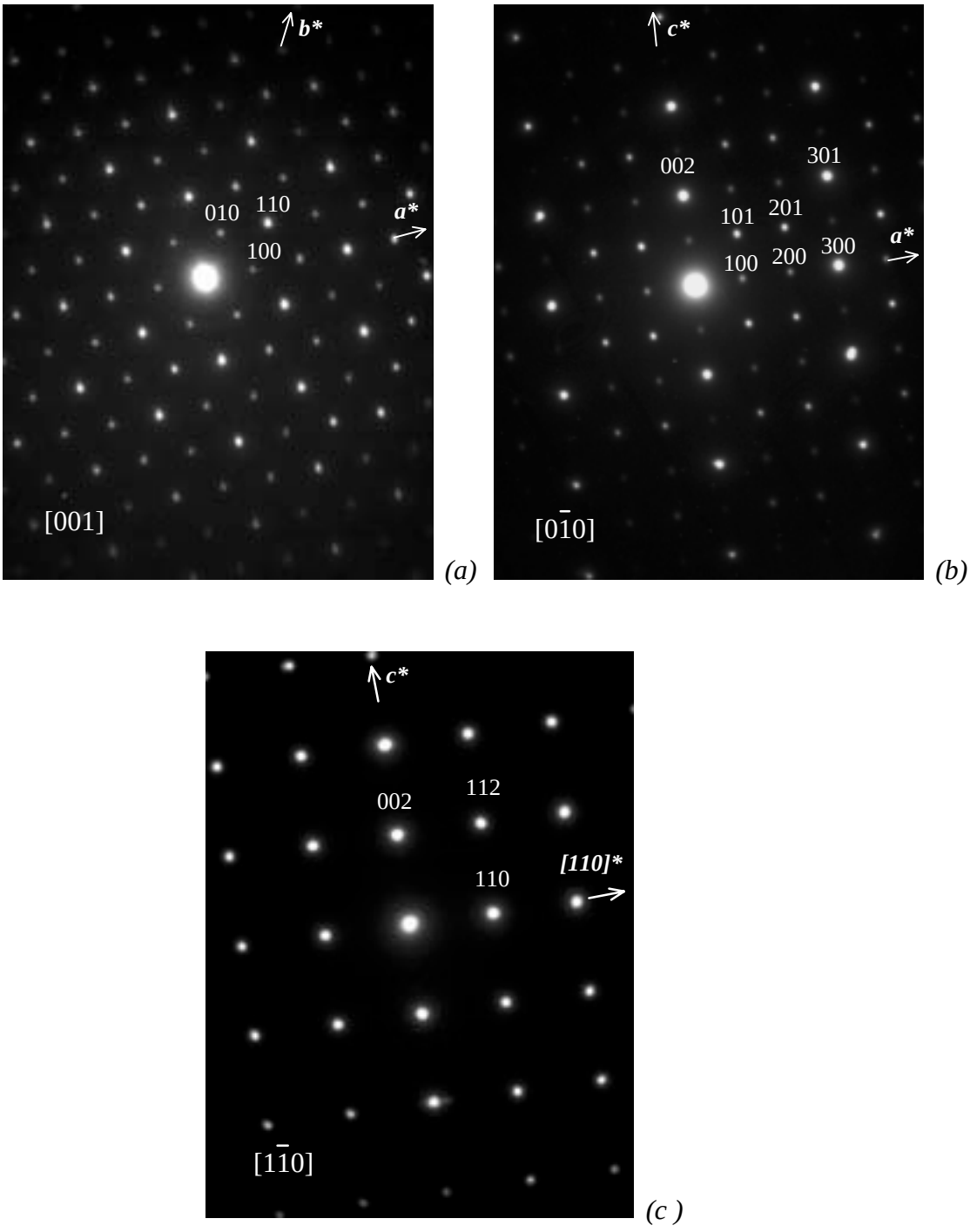


Figure III-22 : Clichés de diffraction électronique obtenus suivant les axes de zone [001] (a), [0 $\bar{1}$ 0] (b) et [1 $\bar{1}$ 0] (c) d'une microcristallite de $GdNi_3Al_2$. Les trois plans principaux du réseau réciproque hexagonal son indexés sur la base d'une maille de type $HoNi_{2,6}Ga_{2,4}$ avec un paramètre *c* doublé (*a* = 8,769Å et *c* = 8,226Å).

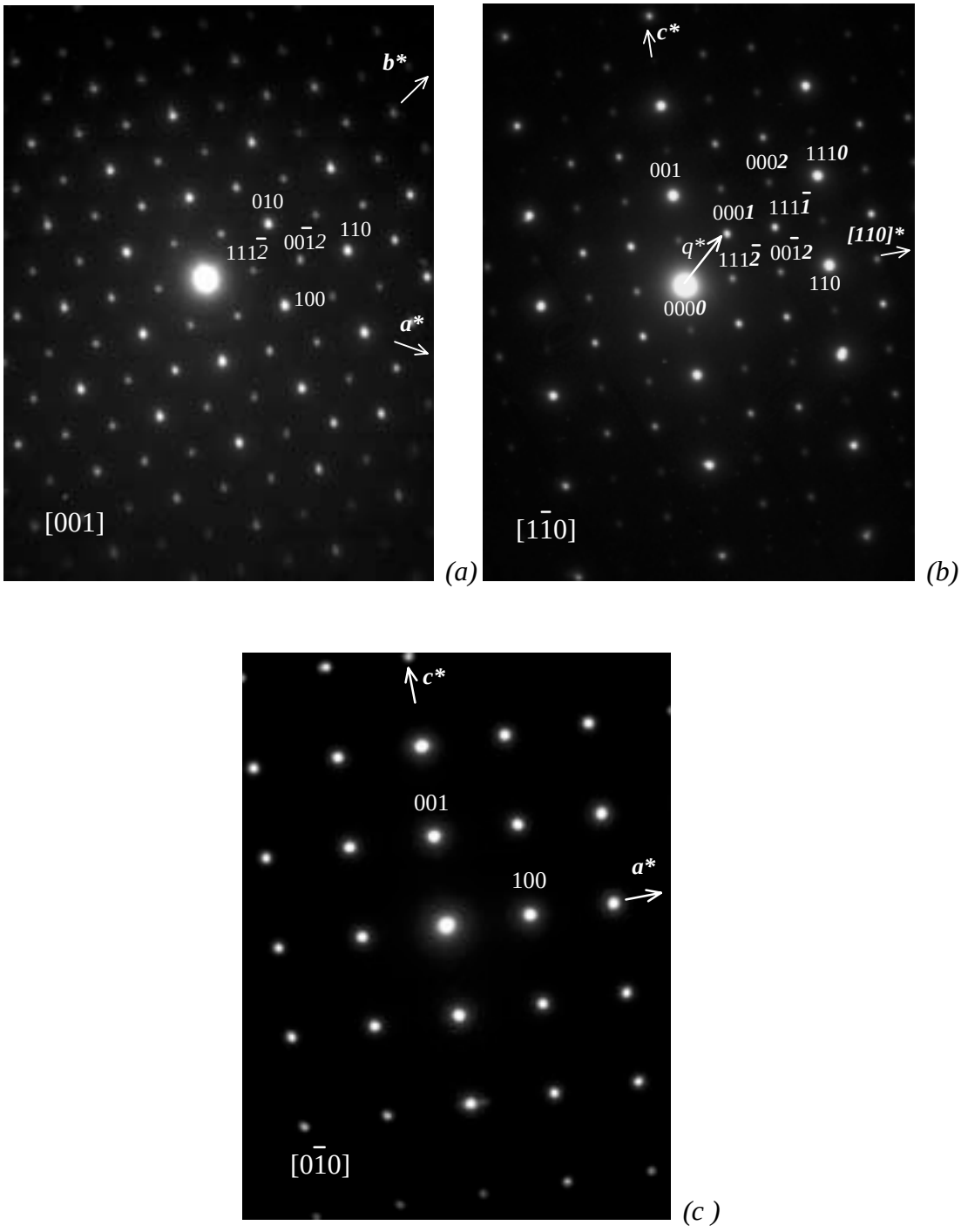


Figure III-23 : Clichés de diffraction électronique obtenus suivant les axes de zone [001] (a), $[1\ \bar{1}\ 0]$ (b) et $[0\ \bar{1}\ 0]$ (c) d'une microcristallite de $GdNi_3Al_2$. Les trois plans principaux du réseau réciproque hexagonal son indexés sur la base d'une maille de type $CaCu_5$ (a = 5,058Å, c = 4,079Å) et un vecteur de modulation q^* = (1/3 1/3 1/2).

La figure III-24 montre l'analyse du profil du diffractogramme X de $GdNi_3Al_2$ recuit à 1000°C avec une maille $CaCu_5$ modulée (q^* = 1/3, 1/3, 1/2). Nous voyons que les deux faibles réflexions à 15,9° et 25,8° sont bien pris en compte (par rapport au diagramme III-17a) et qui correspondent aux distances réticulaires des taches satellites du premier ordre observées sur les clichés de diffraction électronique, c'est à dire des satellites les plus intenses.

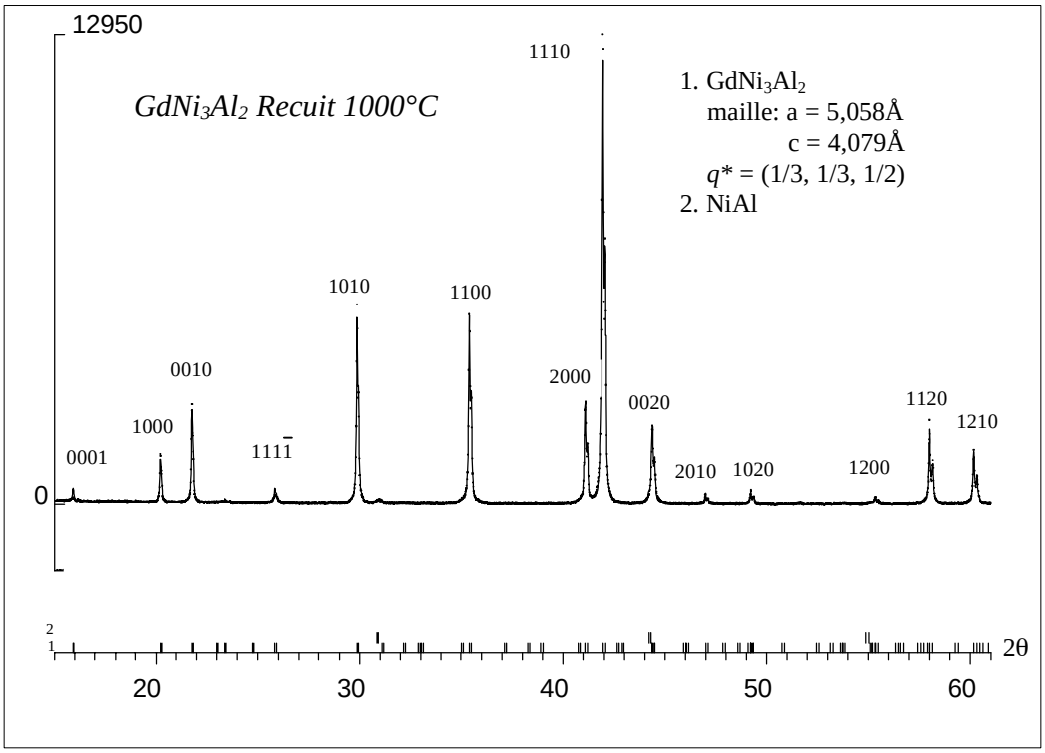


Figure III-24 : Analyse de profil du diagramme de diffraction X de $GdNi_3Al_2$ recuit à 1000°C, basée sur une maille de type $CaCu_5$ (a = 5,058Å, c = 4,079Å) et un vecteur de modulation q^* = (1/3 1/3 1/2).

Puisque dans l'échantillon recuit à 800°C la coexistence de deux types de mailles a été observée (Tableau III-8) la modulation dans le type $CaCu_5$ explique la présence dans le diagramme X des deux réflexions à 15,9° et 25,8° marqués avec une étoile (Figure III-17-b). Par ailleurs, la maille de type $HoNi_{2,6}Ga_{2,4}$ a été observée aussi en MET. Néanmoins le nombre limité d'informations obtenues par diffraction électronique ne nous permet pas de tirer des conclusions pour expliquer éventuellement l'origine des autres raies de très faible intensité qui apparaissent sur le diagramme de diffraction X.

En conclusion, la microscopie électronique en transmission nous a permis de mettre en évidence un ordre à longue distance dans $GdNi_3Al_2$ qui peut être décrit soit comme une modulation périodique commensurable, soit comme une surstructure de $CaCu_5$.

III-B-2-c. Discussion sur les propriétés structurales des composés $GdNi_3X_2$ (X = Ga, Al, Sn)

L'ensemble des données expérimentales que nous venons de présenter, nous permettent de faire un certain nombre de remarques en ce qui concerne l'évolution des propriétés structurales des composés $GdNi_3X_2$ (X = Ga, Al, Sn) avec la nature de l'élément X.

A la lumière des résultats de l'analyse chimique et de la diffraction électronique nous pouvons préciser l'origine du polymorphisme de $GdNi_3Al_2$ recuit à 800°C et $GdNi_3Ga_2$ recuit à 1000°C (Tableau III-8). Comme nous l'avons décrit au début de ce chapitre il existe une transition $CaCu_5 \rightarrow HoNi_{2,6}Ga_{2,4}$ au sein de la solution solide $GdNi_{5-y}Al_y$ pour $y \approx 2$. Les deux compositions présentes dans l'échantillon recuit à 800°C de l'aluminiure (Tableau III-7) sont situées de part et d'autre de ce taux $y \approx 2$. Nous pouvons suggérer que chacune des compositions soit associée à un des deux types structuraux observés dans l'échantillon. Seule une détermination structurale sur monocristal permettrait de confirmer cette hypothèse.

En ce qui concerne le galliure, la présence des deux types structuraux dans le recuit à 1000°C pourrait correspondre à la coexistence des variétés haute température ($CaCu_5$) et basse température ($HoNi_{2,6}Ga_{2,4}$). Ces deux variétés polymorphiques ont été respectivement mis en évidence dans le produit fondu et dans celui recuit à 800°C.

Par contre nous n'avons jamais mis en évidence une variété $CaCu_5$ pour $GdNi_3Sn_2$. Ce résultat n'est pas surprenant et peut s'expliquer à partir de l'examen des distances interatomiques calculées dans le galliure, l'aluminiure et le stannure pour une composition $GdNi_3X_2$. Dans les mailles de type $CaCu_5$ du galliure et de l'aluminiure les distances d_{Ni-X} et d_{X-X} (Tableau III-9) sont courtes et inférieures aux sommes des rayons atomiques (r_{Ni} = 1,246Å, r_{Ga} = 1,40Å, r_{Al} = 1,43Å). Bien que le rayon de l'aluminium soit plus élevé que celui du gallium le tableau III-9 montre que les distances d_{Ni-X} et d_{X-X} (X = Ga, Al) de la structure type $CaCu_5$ sont peu modifiées. En comparant les longueurs des liaisons à celles calculées à partir des

	$GdNi_3Ga_2$		$GdNi_3Al_2$	
	d (Å)	Compression (%)	d (Å)	Compression (%)
Gd - 6Ni(2c)	2,927	-3,5	2,920	-4,2
- 12X(3g)	3,245	+1,5	3,249	+0,6
Ni(2c) - 6X(3g)	2,499	-5,5	2,508	-6,2
X(3g) - 4X(3g)	2,535	-9,3	2,529	-11,5

Tableau III-9 : Principales distances interatomiques entre plus proches voisins dans les composés de type $CaCu_5$. Les taux de compression sont calculés sur la base de (d - $\sum$rayons atomiques)/ $\sum$rayons atomiques.

sommes des rayons atomiques nous constatons une contraction plus importante pour celles de l'aluminiure par rapport à celles du galliure. L'absence d'un stannure de type $CaCu_5$, par conséquent, peut s'expliquer par la taille beaucoup plus grande de l'étain (r_{Sn} = 1,623 Å) qui conduirait à une contraction trop importante des liaisons Ni - Sn et Sn - Sn, incompatible avec ce type structural.

Ainsi, l'apparition d'une modulation dans la maille type $CaCu_5$ du composé à base d'aluminium peut s'expliquer par la taille intermédiaire de l'aluminium entre celle du gallium, pour lequel une structure type $CaCu_5$ existe, et celle de l'étain pour lequel ce type structural n'existe pas. En effet, les modulations cristallographiques peuvent provenir du déplacement d'atomes autour de leur position idéale. Nous pouvons donc considérer que la modulation observée dans $GdNi_3Al_2$ de type $CaCu_5$ est le résultat du plus grand encombrement stérique de l'aluminiure par rapport au galliure. En même temps, les contraintes seraient insuffisamment importantes pour provoquer l'apparition d'une maille de type $HoNi_{2,6}Ga_{2,4}$ comme c'est le cas pour le stannure. Seule une détermination structurale sur monocristal permettrait de vérifier cette hypothèse.

Pour le type structural $HoNi_{2,6}Ga_{2,4}$ le volume de la maille augmente avec la taille de l'élément X ($r_{Ga} < r_{Al} < r_{Sn}$). Cependant l'évolution des deux paramètres *a* et *c* n'est pas univoque (Tableau III-8). En effet, le paramètre *a* croît suivant la séquence $GdNi_3Ga_2$ - $GdNi_3Al_2$ - $GdNi_3Sn_2$, alors que *c* diminue du galliure à l'aluminiure, puis augmente pour le stannure. Le rapport *c/a*, en revanche, diminue régulièrement. Ce dernier résultat montre que l'accroissement du rayon atomique de l'élément X dans $GdNi_3X_2$ de type $HoNi_{2,6}Ga_{2,4}$ a comme principal effet " l'étalement " de la maille dans le plan *ab*. Ce comportement peut être

relié à la présence dans la structure de très courtes distances entre les sites occupés par l'élément X et ceux de ses plus proches voisins dans les plan de base et le plan z = ½. Nous retrouvons des distances $d_{Gd(2d)-X(6k)}$, $d_{Ni(6l)-X(3f)}$ et $d_{Ni,X-Ni,X}$ (Tableau III-10) qui sont nettement inférieures aux sommes respectives des rayons atomiques. Les principales contraintes stériques sont dirigées dans le plan *ab* et ainsi la différence des tailles des atomes X se répercutera plus sur le paramètre *a* de la maille que sur *c*. Notons que ce type de déformation non isotrope de la maille de type $HoNi_{2,6}Ga_{2,4}$ a été déjà observé dans les solutions solides $TRNi_{5-y}Ga_y$ (TR = La - Lu) [68] et $TRNi_{5-y}Al_y$ (TR = Nd, Gd) [66, 67].

	$GdNi_3Ga_2$		$GdNi_3Al_2$		$GdNi_3Sn_2$	
	d (Å)	Compression (%)	d (Å)	Compression (%)	d (Å)	Compression (%)
Gd(1a) - 6Ni(6l)	2,784	-8,7	2,795	-8,3	2,993	-1,8
Gd(2d) - 6X(6k)	3,148	-1,7	3,112	-3,7	3,112	-1,8
Ni(6l) - 2X(3f)	2,402	-9,2	2,411	-9,9	2,494	-13,1
- 4X(6k)	2,492	-5,8	2,491	-6,9	2,604	-9,2
X(6k) - X(6k)	2,485	-11,2	2,575	-10,0	2,512	-22,6

Tableau III-10 : Distances interatomiques entre plus proches voisins dans les composés de type $HoNi_{2,6}Ga_{2,4}$. Les taux de compression sont calculés sur la base de $(d - \sum \text{rayons atomiques}) / \sum \text{rayons atomiques}$.

Il est intéressant de mentionner que nos essais de préparer le composé $GdNi_3In_2$ n'ont pas abouti. L'échantillon qui correspondait à cette composition nominale était constitué principalement de la phase $GdNi_4In$ - cubique de type $MgCu_4Sn$. Nous constatons que contrairement à la majorité des composés TRM_4X ($TRM_{5-y}X_y$ avec y = 1), la structure adoptée par l'indure n'est pas de type $CaCu_5$. Ce fait nous laisse penser que, sans préjuger des facteurs thermodynamiques qui gouvernent l'existence ou non d'un composé, la taille trop importante de l'atome In (r_{In} = 1,69Å) ne permet pas la formation de $GdNi_3In_2$. Cette expérience apporte un argument supplémentaire à nos conclusions sur l'importance des effets stériques pour l'obtention de composés de structure $CaCu_5$ ou dérivées.

III-B-3. Etude de propriétés électriques et magnétiques des composés $GdNi_3X_2$ (X = Ga, Al, Sn)

Les propriétés électriques et magnétiques ont été étudiées pour les composés à base de gallium, d'aluminium et d'étain. Nous avons suivi également l'évolution des propriétés en fonction des différents traitements thermiques. Ces études ont été corrélées aux études structurales qui ont permis d'observer différentes variétés allotropiques.

Les résultats des mesures de la résistivité électrique réduite des trois composés sont présentés sur les figures III-25 à III-27.

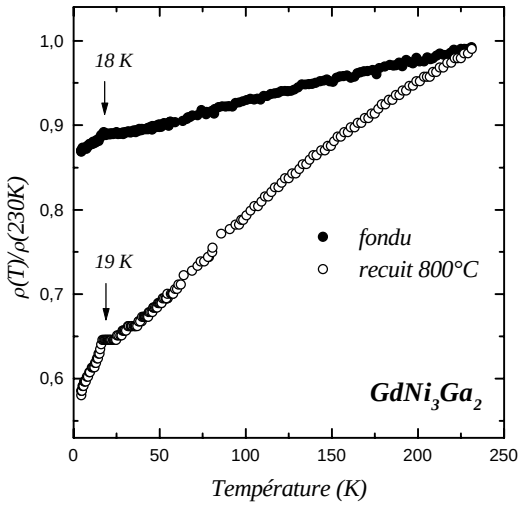


Figure III-25 : Variation thermique de la résistivité électrique réduite de $GdNi_3Ga_2$

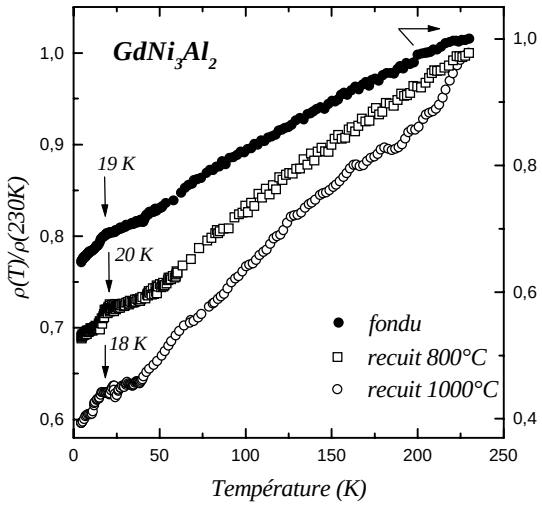


Figure III-26 : Variation thermique de la résistivité électrique réduite de $GdNi_3Al_2$

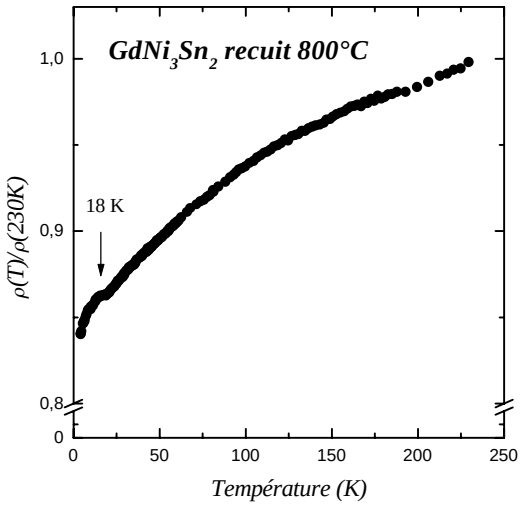


Figure III-27 : Variation thermique de la résistivité électrique réduite de $GdNi_3Sn_2$

Nous découvrons un comportement métallique avec une décroissance régulière de la résistivité avec la température. Pour tous les échantillons, une chute de ρ est observée à basse température, entre 18 et 20K. Nous pouvons en déduire l'apparition de cohérence

dans la diffusion des électrons de conduction suite à l'établissement d'un ordre magnétique. A partir des figures III-25 et III-26 nous pouvons observer que d'une manière générale les différents recuits améliorent le rapport ρ(230K)/ρ(5K) des échantillons, comparé aux produits obtenus après fusion et trempe. Dans le cas de l'aluminiure $GdNi_3Al_2$ on peut voir que les inhomogénéités chimiques et structurales de l'échantillon recuit à 800°C se traduisent par une plus forte résistivité comparée à celle de l'échantillon recuit à 1000°C (Figure III-26).

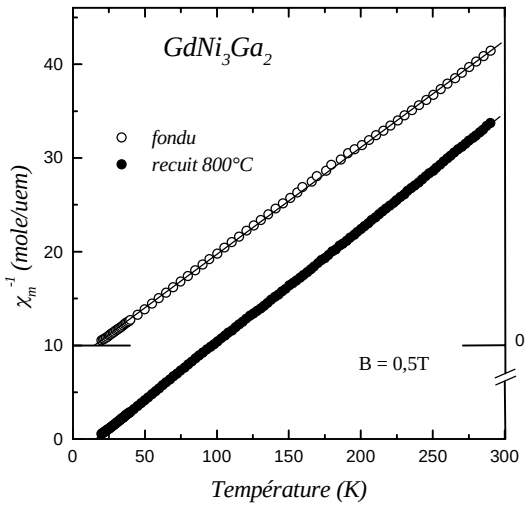


Figure III-28: Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique de $GdNi_3Ga_2$

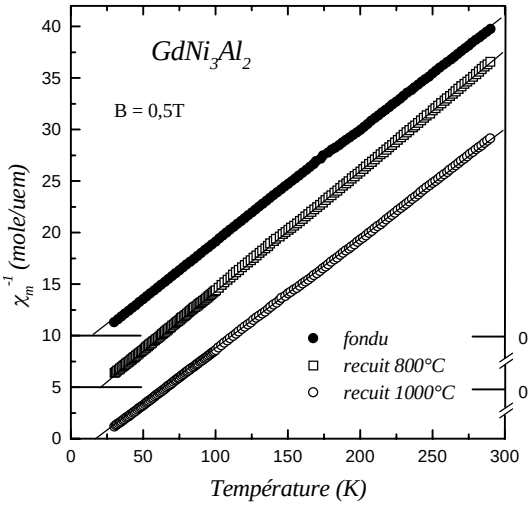


Figure III-29: Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique de $GdNi_3Al_2$

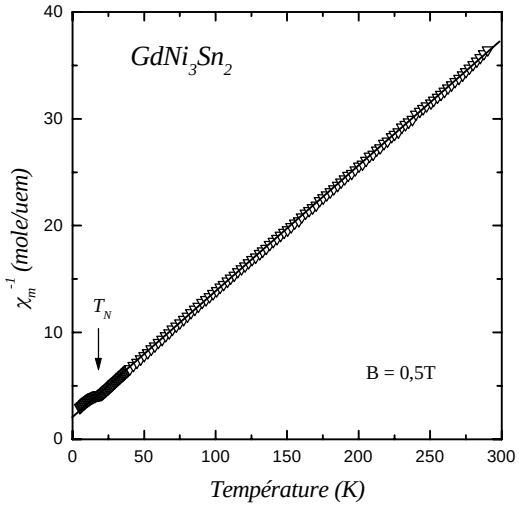


Figure III-30: Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique de $GdNi_3Sn_2$

Comme nous pouvons le constater sur les figures III-28 à III-30, pour tous les échantillons l'inverse de la susceptibilité suit dans le domaine paramagnétique une loi de Curie-Weiss. Les principaux paramètres de cette loi sont résumés dans le tableau III-11. Les composés à base de gallium et d'aluminium sont caractérisés par des valeurs de θ_p positives et très proches les unes des autres. Cela indique la prédominance d'interactions ferromagnétiques. En revanche,

la valeur négative de θ_p et le minimum dans la courbe χ^{-1} = f(T) de $GdNi_3Sn_2$ (Figure III-30) suggèrent la présence dans ce composé de couplages antiferromagnétiques.

	Mode de préparation	μ_{eff} (μ_B/Gd)	θ_p (K)
$GdNi_3Ga_2$	Fusion	8,36	15
	Recuit à 800°C	8,09	16
$GdNi_3Al_2$	Fusion	8,53	18
	Recuit à 1000°C	8,16	18
	Recuit à 800°C	8,27	14
$GdNi_3Sn_2$	Recuit à 800°C	8,24	-17

Tableau III-11 : Principaux paramètres de la loi de Curie - Weiss, relatifs aux différents échantillons $GdNi_3X_2$ (X = Ga, Al, Sn)

Ces premiers résultats sur les propriétés magnétiques de $GdNi_3X_2$ (X = Ga, Al, Sn) ont été en grande partie confirmés par les mesures de l'aimantation en fonction de la température. Le comportement observé pour les échantillons à base de gallium et d'aluminium présente de nombreuses similitudes (Figures III-31 et III-32). La brusque remontée de l'aimantation avec la baisse de la température, suivie d'une tendance vers saturation, montrent l'établissement d'un ordre ferromagnétique en dessous de respectivement T_C = 18(1)K pour les galliures et T_C = 20(2)K pour les aluminiures.

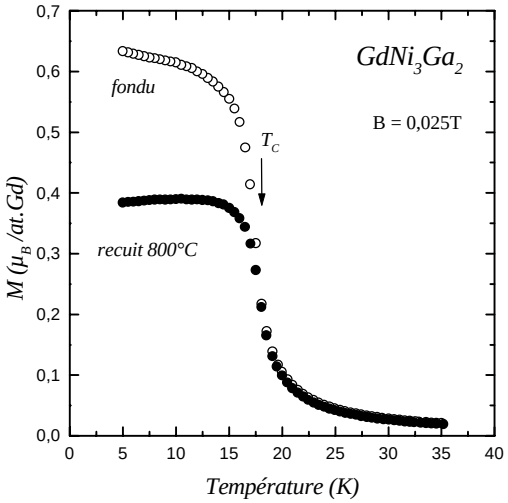


Figure III-31 : Variation thermique de l'aimantation de $GdNi_3Ga_2$

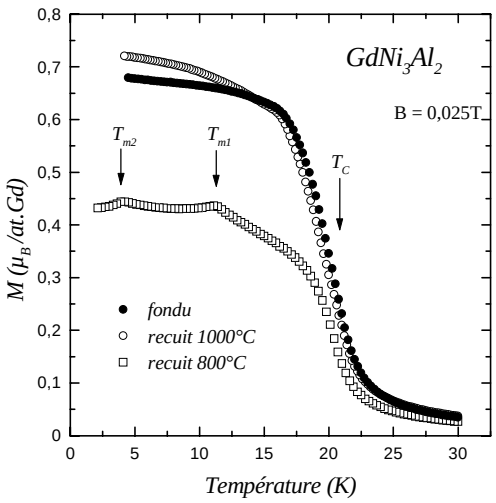
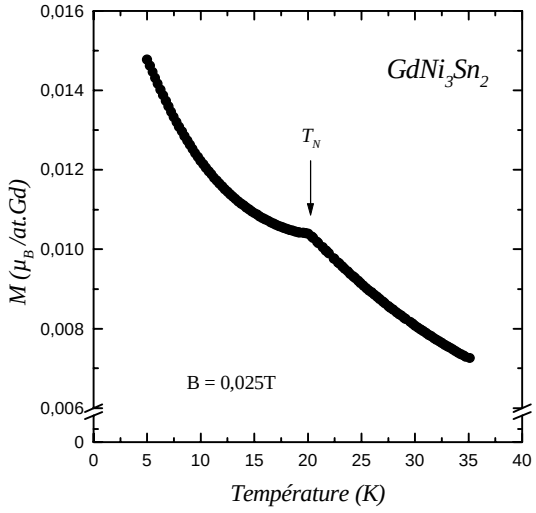


Figure III-32 : Variation thermique de l'aimantation de $GdNi_3Al_2$



Néanmoins, l'échantillon recuit à 800°C de $GdNi_3Al_2$ manifeste un comportement plus complexe avec deux anomalies supplémentaires à T_{m1} = 11,1(3)K et T_{m2} = 3,9(3)K. La variation thermique de l'aimantation de $GdNi_3Sn_2$ (Figure III-33) montre un épaulement, témoin de l'apparition d'un ordre antiferromagnétique en dessous de T_N = 22(1)K.

Figure III-33 : Variation thermique de l'aimantation de $GdNi_3Sn_2$

Au vu de ces résultats et en tenant compte de ceux des analyses chimiques et structurales nous pouvons faire un certain nombre de commentaires.

Le changement structural, observé entre l'échantillon fondu (type $CaCu_5$) et le recuit à 800°C (type $HoNi_{2,6}Ga_{2,4}$) de $GdNi_3Ga_2$ ne modifie pas la température de Curie.

En ce qui concerne $GdNi_3Al_2$, la température d'ordre ferromagnétique observée, n'évolue pas non plus entre les échantillons fondu et recuit à 1000°C ou 800°C. Tout de même, comme nous venons de le voir, l'échantillon $GdNi_3Al_2$ recuit à 800°C comporte des inhomogénéités chimiques (Tableau III-7) et structurales (Tableau III-8). Il nous est donc difficile de conclure et nous prononcer sans ambiguïté sur l'origine de chacune des trois transitions observées (Figure III-32). Tout de même, à la lumière des résultats obtenus sur les propriétés chimiques et structurales des échantillons à base d'aluminium nous pouvons faire l'hypothèse d'associer la transition ferromagnétique à 20K à la structure de type $CaCu_5$ modulée, alors que les anomalies à 11,1K et 3,9K seraient associées au type structural $HoNi_{2,6}Ga_{2,4}$. La mesure de l'aimantation en fonction du champ pour ce même recuit à 800°C (Figure III-34) nous montre une tendance à la saturation identique à celle des deux autres préparations. Les valeurs de l'aimantation à saturation varient peu, tout en restant proches de M_{sat} = 7,0μ_B/Gd qui caractérise l'ion Gd^{3+}. L'absence de rémanence également est en bon accord avec l'isotropie de Gd^{3+} (L = 0).

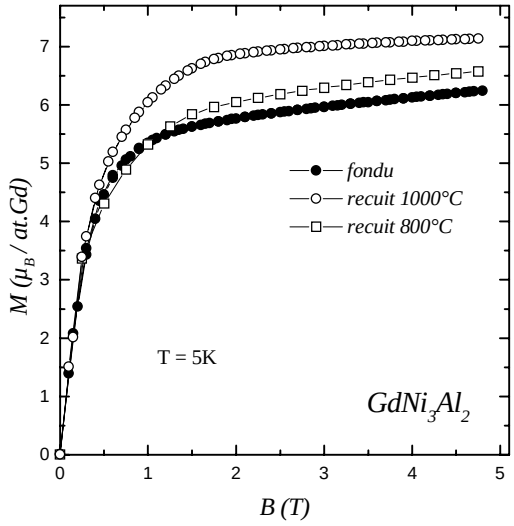


Figure III-34 : Evolution en fonction du champ de l'aimantation de $GdNi_3Al_2$ à T = 5K

Il nous paraît intéressant de faire une observation commune aux échantillons recuits à 800°C de $GdNi_3Ga_2$ et $GdNi_3Al_2$ qui, tous deux, manifestent la présence d'une structure de type $HoNi_{2,6}Ga_{2,4}$. Les valeurs atteintes par les aimantations à T = 5K et B = 0,025T sont à peu près inférieures d'un tiers à celles des échantillons fondus (Figures III-31 et III-32). Cela serait-il lié au fait qu'un tiers des atomes magnétiques dans la maille $HoNi_{2,6}Ga_{2,4}$ occupent le plan z = ½ et ont un environnement différent ? Nous pourrions envisager l'existence d'un couplage non colinéaire entre les moments magnétiques des atomes Gd qui occupent des sites cristallographiques différents. Les éléments dont nous disposons pour l'instant ne nous permettent pas de répondre à ces questions.

L'apparition d'un ordre antiferromagnétique dans $GdNi_3Sn_2$ par rapport aux couplages ferromagnétiques dans $GdNi_3Ga_2$ et $GdNi_3Al_2$ peut être expliquée avec le caractère oscillatoire des interactions RKKY qui sont responsables du magnétisme dans ces composés. En effet, le signe des couplages dépend beaucoup des distances entre les espèces magnétiques. Nous pouvons nous apercevoir que les distances les plus courtes $d_{Gd\text{-}Gd}$ dans le stannure sont sensiblement supérieures à celles dans les composés à base de gallium ou d'aluminium de type $HoNi_{2,6}Ga_{2,4}$ (Tableau III-8). Il est donc probable que cette augmentation soit à l'origine de l'inversion du signe des couplages magnétiques dans $GdNi_3Sn_2$ par rapport aux deux autres composés.

III-B-4. Influence de l'insertion d'hydrogène sur les propriétés magnétiques de $GdNi_3Al_2$

L'hydruration de $GdNi_3Al_2$ a été menée sur des échantillons massiques des trois préparations - fondu et recuits à 1000°C et 800°C. Une étape d'activation initiale était constituée de cycles successifs absorption - désorption pendant une heure à T = 300°C et une pression d'hydrogène p_{H_2} = 5 MPa. La méthode volumétrique, basée sur la variation de la pression d'hydrogène, à été utilisée pour déterminer la quantité d'hydrogène insérée.

Nous avons constaté que vis-à-vis de la quantité maximale d'hydrogène absorbée à température ambiante, les échantillons fondu et recuit à 1000°C ont un comportement comparable ; il est en même temps différent de celui du recuit à 800°C. Calculé sur la base d'une formulation $GdNi_3Al_2$, le taux d'hydruration des deux premiers échantillons est de n = 1,9(1)H/g.f., tandis que pour le troisième nous obtenons n = 1,2(1)/g.f. La dernière valeur ne peut à notre avis être utilisée qu'à titre indicatif dans la mesure où l'échantillon recuit à 800°C n'est pas homogène de point de vue structural et chimique. Néanmoins, ce résultat confirme la tendance établie avec la solution solide $GdNi_{5-y}Al_y$ [66]. Elle montre que l'existence d'une maille de type $HoNi_{2,6}Ga_{2,4}$ réduit considérablement la capacité d'absorption d'hydrogène des composés par rapport à ceux de type $CaCu_5$. Les diffractogrammes de rayons X en chambre de Guinier ont montré que les produits hydrurés conservent les structures cristallines des composés de départ. Une augmentation des paramètres et des volumes des mailles est observée (Tableau III-12).

Mode de préparation initiale	Type structural	a (Å)	c (Å)	c/a	V (Å^3)	ΔV/V (%)
Fondu	″$CaCu_5$″	5,179(1)	4,159(1)	0,803	193,2	+7,3
Recuit à 1000°C	″$CaCu_5$″	5,165(1)	4,145(1)	0,803	191,5	+6,0
Recuit à 800°C	$HoNi_{2,6}Ga_{2,4}$	8,962(8)	4,142(7)	0,462	576,2	+5,2

Tableau III-12 : Principales caractéristiques cristallographiques des différents échantillons $GdNi_3Al_2H_x$

Des mesures de susceptibilité magnétique nous ont permis de déterminer les moments magnétiques effectifs et les températures paramagnétiques de Curie qui sont résumés dans le tableau III-13. Les valeurs de μ_{eff} sont proches de celle de Gd^{3+}(μ_{eff} = 7,94μ_B/Gd). Nous pouvons constater les valeurs négatives et la forte décroissance de θ_p par rapport aux produits non - hydrurés (Tableau III-11) ; cet effet est particulièrement accentué pour le recuit à 800°C.

	Mode de préparation initiale	μ_{eff} (μ_B/Gd)	θ_p (K)
$GdNi_3Al_2$	Fusion	7,93	-6
	Recuit à 1000°C	8,05	-8
	Recuit à 800°C	7,87	-32

Tableau III-13 : Moments magnétiques effectifs et températures paramagnétiques de Curie relatifs aux différents échantillons $GdNi_3Al_2H_x$

La variation thermique de l'aimantation des trois échantillons hydrurés est présentée à la figure III-35. Nous observons la disparition de la transition ferromagnétique à T_C = 20K. Les courbes relatives aux produits fondu et recuit à 1000°C n'atteignent pas la saturations et les valeurs de l'aimantation à 5K sont fortement inférieures à celles des composés non hydrurés. La large anomalie dans la courbe du recuit à 1000°C ne peut pas être attribuée à une transition ferromagnétique.

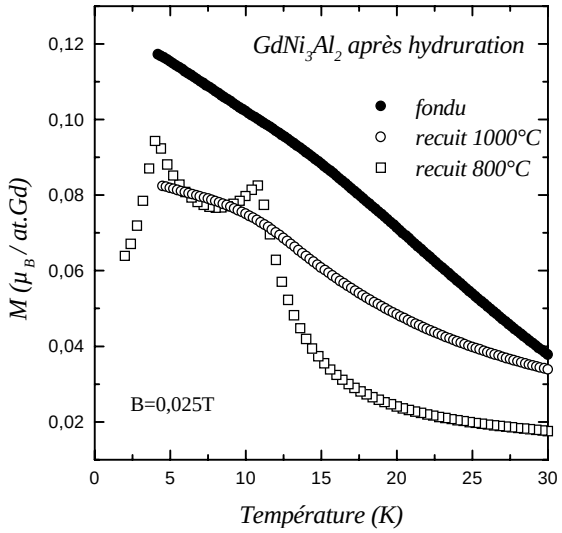


Figure III-35 : Variation thermique de l'aimantation des échantillons hydrurés de $GdNi_3Al_2$

De fait, les mesures de l'aimantation en fonction du champ (Figure III-36a) montre clairement l'absence de saturation. En revanche, les deux transitions à T_{m1} = 11K et T_{m2} = 3,9K sont toujours présentes dans le produit hydruré de l'échantillon recuit à 800°C (Figure III-35). Malgré la présence de maxima dans M = f(T), il est difficile de se prononcer sur leur nature, puisque la variation non - linéaire de l'aimantation en fonction du champ (Figure III-36b) n'est pas compatible avec un ordre antiferromagnétique.

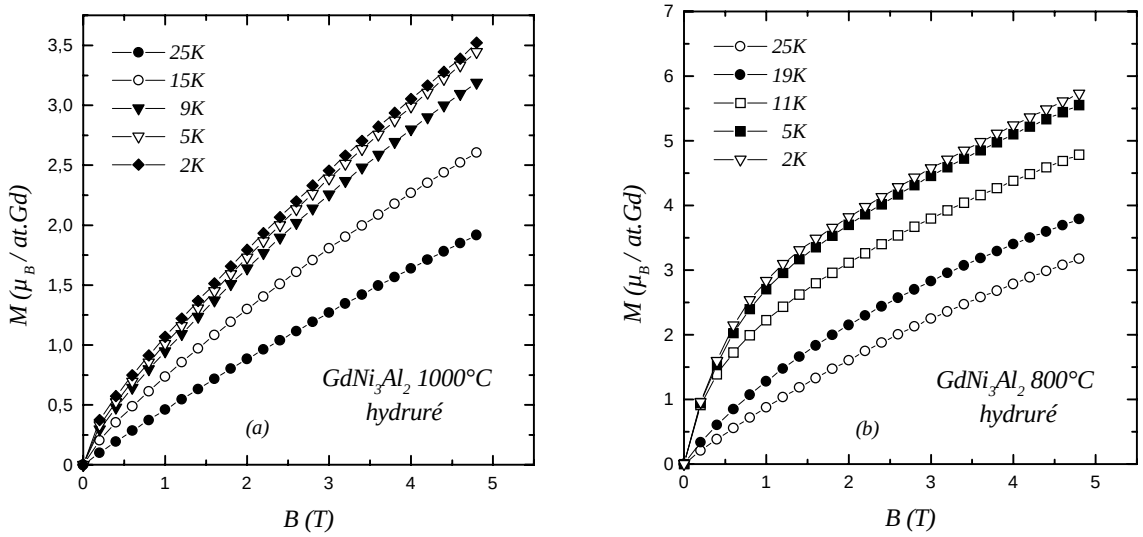


Figure III-36 : Variation en fonction du champ de l'aimantation des échantillons hydrurés de $GdNi_3Al_2$ recuit à 1000°C (a) et à 800°C (b)

L'atténuation de la transition ferromagnétique que nous venons d'observer dans les échantillons hydrurés de $GdNi_3Al_2$ est le résultat de l'affaiblissement général des interactions magnétiques. Ce phénomène est bien connu et a été observé lors de l'hydruration d'autres composés intermétalliques comme par exemple RENiAl (RE = Tb, Gd, Er, Dy) [71, 72]. L'explication qui peut être donnée est liée à l'influence que l'insertion d'hydrogène a sur les interactions de type RKKY. D'un côté, l'augmentation des distances interatomiques éloigne les atomes magnétiques les uns des autres. D'un autre côté, la distribution des atomes d'hydrogène est souvent irrégulière sur les différents sites cristallographiques au sein de la maille, ce qui perturbe le caractère oscillatoire des interactions. Par exemple, les études menés sur des composés deutérés de type $LaNi_5$ - substitués (type $CaCu_5$) ont montré que suivant la nature des substitutions et la teneur en deutérium, les cinq sites disponibles sont occupés à différents degrés et d'une façon irrégulière sur l'ensemble de la maille [73]. Enfin, certains

auteurs évoquent une modification de la configuration électronique des composés dûe à l'insertion d'hydrogène. Cela se traduit par une baisse de la densité d'états au niveau de Fermi et par la suite, une diminution du nombre d'électrons de conduction [71] qui assurent la propagation à longue distances des interactions indirectes entre les moments des atomes magnétiques.

III-B-5. Conclusion

En conclusion, nous pouvons dire que l'interprétation des résultats de l'étude des systèmes $GdNi_3X_2$ (X = Ga, Al, Sn) s'est avérée complexe. De nombreuses questions ont été soulevées et leur solution nécessite sans doute un effort expérimental supplémentaire. Néanmoins, l'ensemble des observations qui ont été faites nous permettent de dégager un certain nombre de tendances générales :

- l'augmentation de la taille de l'élément X favorise le passage d'une structure de type $CaCu_5$ vers le type $HoNi_{2,6}Ga_{2,4}$;
- cette transition structurale est accompagnée d'une évolution des propriétés magnétiques dans le sens ferromagnétisme → antiferromagnétisme. Elle est également à l'origine d'une réduction de la capacité d'absorption d'hydrogène ;
- l'insertion d'hydrogène dans le type de composés étudié affaiblit les interactions magnétiques.

Deux variétés allotropiques ont été stabilisées pour $GdNi_3Ga_2$: $CaCu_5$ (haute température) et $HoNi_{2,6}Ga_{2,4}$ (basse température). L'apparition d'une modulation structurale dans le cas de $GdNi_3Al_2$ pourrait être interprétée comme une étape intermédiaire dans la transition entre les structures de types $CaCu_5$ et $HoNi_{2,6}Ga_{2,4}$. Tout de même, cette hypothèse nécessite d'être vérifiée.

L'influence du changement structural sur les propriétés magnétiques au sein d'une même composition (cas de $GaNi_3Ga_2$ par exemple) n'a pas pu être clairement déterminée.

Dans la mesure ou le très fort coefficient d'absorption du gadolinium par rapport aux neutrons ne permet pas de faire de la diffraction neutronique, il serait intéressant de préparer des compositions analogues à base de terbium, dont le rayon atomique est très proche de celui du gadolinium.

CONCLUSIONS GENERALES

La principale motivation des études que nous avons entrepris dans les systèmes U - Cu - X (X = Si ou Ge) était la recherche de nouveaux composés ternaires ayant des propriétés physiques originales.

Nos travaux ont permis de mettre en évidence trois nouvelles phases: $U_3Cu_4Si_4$, $U_3Cu_4Ge_4$ et $UCuGe_{1,77}$. Bien que différentes, les trois structures cristallographiques adoptées par ces composés peuvent être affiliées à une même famille. En effet, elles sont constituées à partir de deux motifs communs de type AlB_2 et $ThCr_2Si_2$.

Le germaniure $UCuGe_{1,77}$ correspond à une composition "$UCuGe_2$" sous - stoechiométrique en germanium. L'étude par MET a montré la présence d'une surstructure du type $TbFeSi_2$ provenant probablement d'une mise en ordre des lacunes situées au centre des prismes [U_6] du motif AlB_2. Cet ordre supplémentaire nécessite le doublement des trois paramètres de maille *a*, *b* et *c*. L'étude des propriétés magnétiques de ce composé a montré qu'il s'ordonne antiferromagnétiquement en dessous de T_N = 133(1) K.

Des mesures électriques et magnétiques effectuées sur des échantillons polycristallins de $U_3Cu_4Si_4$ et $U_3Cu_4Ge_4$ ont montré que le siliciure s'ordonne antiferromagnétiquement en dessous de T_N = 134(1) K, alors que le germaniure est ferromagnétique avec une température de Curie T_C = 71(1) K. Dans le cas de $U_3Cu_4Si_4$ une deuxième transition magnétique a été observée à plus basse température (T_m = 49 K). Son origine n'a pu être identifiée avec certitude. Néanmoins, les mesures d'aimantation (ZFC et FC) et de susceptibilité alternative, ainsi que la présence d'un désordre cristallographique sur les sites du cuivre et du silicium nous laissent penser qu'il pourrait s'agir d'un comportement de type "verre de spin".

Les expériences de diffraction neutronique nous ont permis de déterminer les deux structures antiferromagnétique et ferromagnétique, adoptées respectivement par $U_3Cu_4Si_4$ ($M_U = 1,23\mu_B$) et $U_3Cu_4Ge_4$ ($M_U = 1,71\mu_B$).

L'influence de la substitution du cuivre au silicium sur le propriétés structurales et magnétiques des composés de la solution solide UCu_xSi_{2-x} ($0,28 \leq x \leq 0,96$) a été également étudiée. Lorsque le taux de substitution atteint x = 0,49, une transition structurale α-$ThSi_2$

quadratique → AlB_2 hexagonal est observée. Pour les compositions les plus riches en cuivre (x = 0,96) une surstructure de la maille type AlB_2 ($c = 2c_{AlB_2}$) a été mise en évidence. Son apparition correspond à l'établissement de deux sous - réseaux de cuivre et de silicium, parfaitement ordonnés à l'intérieur des prismes [U_6].

Le remplacement progressif du silicium par du cuivre dans UCu_xSi_{2-x} est à l'origine d'une évolution de la valeur de la constante de couplage J_{cf} qui gouverne la compétition entre les interactions de types Kondo et RKKY. Ainsi, le système passe d'un état non magnétique Kondo ($x < 0,49$) vers un comportement ferromagnétique ($0,49 \leq x < 0,84$), puis antiferromagnétique ($x > 0,90$). La transition ferromagnétique - antiferromagnétique s'effectue via un comportement de type "verre de spin" (x = 0,84) lié à la distribution statistique des atomes du cuivre et du silicium dans la maille de type AlB_2. L'apparition de la surstructure cristallographique contribue au rétablissement d'un ordre à longue distance.

Les propriétés structurales et magnétiques des systèmes $GdNi_3X_2$ (X = Ga, Al, Sn) ont été étudiées dans la deuxième partie de notre travail.

La cristallochimie de ces composés s'est avérée fortement dépendante de la nature de l'élément X et du mode de leur préparation. Ainsi, deux variétés allotropiques ont été observées pour $GdNi_3Ga_2$: $CaCu_5$ (haute température) et $HoNi_{2,6}Ga_{2,4}$ (basse température). Le stannure $GdNi_3Sn_2$, quant à lui, cristallise uniquement dans une structure de type $HoNi_{2,6}Ga_{2,4}$. L'absence d'une variété $CaCu_5$ pour ce composé s'explique par la taille beaucoup trop importante de l'atome Sn qui est incompatible avec les courtes distances d_{Ni-X} et d_{X-X} qui caractérisent ce type structural. En ce qui concerne l'aluminure $GdNi_3Al_2$, une modulation commensurable de la maille de type $CaCu_5$ a été observée. Ce phénomène peut être corrélé à l'encombrement stérique provoqué par l'atome de l'aluminum, dont le rayon atomique est intermédiaire à ceux du gallium et de l'étain ($r_{Ga} < r_{Al} < r_{Sn}$).

L'augmentation de la taille de l'élément X et par conséquent des distances entre atomes magnétiques dans les composés $GdNi_3X_2$ amène sans doute une inversion du signe des interactions d'échange indirect de type RKKY: le gallure $GdNi_3Ga_2$ s'ordonne ferromagnétiquement ($T_C = 18(1)$ K), tandis que $GdNi_3Sn_2$ est antiferromagnétique en dessous de $T_N = 22(1)$ K.

L'influence de l'insertion d'hydrogène sur les propriétés magnétiques a été étudiée pour les composés $Gd_3Ni_6Al_2$ et $GdNi_3Al_2$. Dans les deux cas nous avons observé un affaiblissement considérable des interactions ferromagnétiques. Cela se traduit par une chute de la température d'ordre de T_C = 118(1) K à T_C = 69(2) K pour $Gd_3Ni_6Al_2$ et la disparition de la transition ferromagnétique à T_C = 20(1) K pour $GdNi_3Al_2$. Une des raisons à l'origine de l'effet observé consiste en l'éloignement des atomes magnétiques lors de l'hydruration. D'un autre côté, la distribution non uniforme des atomes d'hydrogène dans la maille, dûe à une occupation préférentielle de certains sites cristallographiques, perturbe le caractère oscillatoire des interactions de type RKKY.

ANNEXE

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

MODE DE PREPARATION

Les produits de départ utilisés pour la synthèse des composés intermétalliques sont d'origine commerciale sous forme de blocks et présentant une pureté annoncée supérieure à 99,9%.

Les éléments constitutifs des différents composés sont pesés dans les proportions correspondant à la stoechiométrie recherchée. La synthèse est effectuée par fusion et trempe dans un four à induction haute fréquence sous atmosphère d'argon purifié. Afin d'assurer leur homogénéité, les échantillons sont refondus plusieurs fois. Les pertes de masse constatées au cours de la préparation sont généralement inférieures à 0,1%. Pour tous les échantillons, un recuit dans un tube en silice sous vide a suivi la fusion initiale. Cette dernière étape joue un rôle particulièrement important dans la préparation des composés. En effet, elle permet de stabiliser des phases à fusion non congruente, comme ce fut le cas de UCu_2Ge_2 ou $Gd_3NI_6Al_2$. Une amélioration de l'homogénéité des échantillons est également observée ainsi qu'une diminution des tensions internes dues à la trempe. Les températures de recuit varient pour les différents composés et sont compris entre 600 et 1000°C avec une durée de 3 à 9 semaines.

INSERTION D'HYDROGENE

Les échantillons utilisés pour l'hydruration ont été sous forme soit de blocs, soit de poudres (taille des grains < 200µm). Ils sont placés dans une enceinte réactionnelle en acier inoxydable (volume interne ~15cm^3), elle-même insérée dans un four. Après avoir réalisé un vide primaire, on procède à plusieurs balayages sous de faibles pressions d'hydrogène afin de purifier l'atmosphère de l'enceinte. L'hydrogène est ensuite introduit dans la chambre réactionnelle. Les pressions et les températures d'hydruration sont spécifiées dans le texte pour chaque composé.

Pour tous les composés la quantité maximale d'hydrogène insérée a été atteinte après une activation préalable des échantillons. Cette dernière étape consiste en plusieurs cycles

successifs d'absorption - désorption à des températures et pressions d'hydrogène allant respectivement jusqu'à 500°C et 5,2MPa.

Le taux d'hydruration des composés a été déterminée par une méthode volumétrique, basée sur la baisse de pression d'hydrogène observée.

MICROANALYSE ELEMENTAIRE PAR SONDE ELECTRONIQUE

La microanalyse X par sonde électronique permet l'analyse qualitative et quantitative dans un très petit volume de matière, de l'ordre de μm^3. La limite de détection est d'environ 10-14 à 10-16g, ce qui correspond à une teneur inférieure à 100ppm. Elle permet l'analyse de tous les éléments de nombre atomique supérieure à 4 (bérylium) et est particulièrement adaptée à l'étude d'échantillons massiques.

Cette technique est basée sur la spectrométrie des rayons X caractéristiques émis par un échantillon sous l'effet d'un faisceau incident d'électrons. L'intensité d'une raie émise par un élément donné est proportionnelle au titre massique de ce dernier dans le composé. Les informations quantitatives sont donc obtenus par comparaison à un échantillon de composition connue (témoin) observé dans les mêmes conditions d'analyse.

La composition et l'homogénéité de tous les échantillons issus de la fusion ou des différents recuits ont été systématiquement contrôlées. Des composés ternaires tels que UCuGe, UCu_2Si_2, ou Gd_2Ni_2X (X = Ga, Al, Sn) ont servi de témoins. Le choix du témoin dans le même système que l'échantillon analysé permet de nous affranchir des effets de matrices liés aux numéro atomique, l'absorption ou la fluorescence des différents éléments constitutifs.

DIFFRACTION DES RAYONS X

Cette technique de base pour la caractérisation cristallochimique de la matière repose sur le fait que les distances interatomiques sont de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde des rayons X ($0,2A < l < 2A$). La périodicité spatiale des structures cristallines est à l'origine

d'interférences constructives des rayonnements diffusés par les différents atomes. Les rayons X qui sont des ondes électromagnétiques interagissent avec les électrons des atomes. Ainsi les résultats de la diffraction X permettront d'avoir accès aux cartes de densité électronique dans la maille cristalline. En effet, chaque atome de numéro Z contient Z électrons qui sont distribués autour du noyau. Chaque électron j a sa propre densité électronique $\rho_{(r)j}$ et un facteur de forme f_e. Le facteur de forme atomique ou facteur de diffusion atomique f_a est la somme des facteurs de forme des électrons de l'atome: $f_a = \sum f_e(Q) = \sum \rho_{(r)j}.e^{iQ.r}dv_{(r)}$. Ce facteur de diffusion atomique est la transformé de Fourier de la densité électronique de l'atome. Pour un angle de diffraction $2\theta = 0$, le facteur de diffusion atomique est égal au nombre d'électrons Z. Lorsque l'angle de diffraction augmente, f_a diminue puisque de interférences destructives apparaissent en raison de la dispersion spatiale du nuage électronique.

Sur l'ensemble de la maille l'amplitude diffractée dans une direction donnée correspond à la somme des amplitudes complexes f_a diffusés par les atomes. Cette amplitude diffractée par tous les atomes est appelée facteur de structure et pet être écrite:

$$F_{hkl} = \sum_j N_j f_j \exp(-B_j(\sin\theta/\lambda)^2).\exp(i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)$$

avec N_j - nombre d'atomes

f_j - facteur de diffusion de l'atome j

exp(-B(sinθ/λ)2) - transformé de Fourier du nuage de probabilité de Gauss remplaçant la position ponctuelle de l'atome et où

B_j est le facteur de déplacement atomique isotropede l'atome j

$\exp(i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)$ - phase des ondes diffusées avec:

x_j, y_j z_j - coordonnées réduites de l'atome j.

Par définition, l'intensité diffractée correspond au carré du module du facteur de structure:

$$I_{hkl} = \left|F_{hkl}\right|^2.$$

Diffraction sur poudre

Tous les échantillons ont été caractérisés par leurs diagrammes de diffraction X sur poudre obtenus à l'aide d'un diffractomètre à chambre de Guinier utilisant la radiation Kα du cuivre. Cette technique est particulièrement sensible à la détection de phases parasites et permet, de part sa grande résolution angulaire, une détermination précise des paramètres cristallins des phases en présence. L'affinement de ces derniers est effectué par une méthode des moindres carrées, le silicium servant de référence interne.

Des diffractomètres Philips PW 1050 et X'Pert MPD avec une géométrie Bragg-Brentano (radiation Kα du cuivre) ont été également utilisés. Des enregistrements lents ont été faits en mode pas à pas de 0,02° avec un temps d'acquisition de 40s/pas. Pour les dernières couches diffractantes, l'échantillon a été finement broyé et saupoudré à l'aide d'un tamis (< 25µm)dans le but d'éviter les orientations préférentielles des cristallites. L'analyse du profil global des diffractogrammes ainsi obtenus nous a permis d'effectuer des affinements de structures cristallographiques par la méthode de Rietveld [74].

Cette méthode repose sur la comparaison entre les intensités et le profil du diffractogramme observé et ceux d'un diffractogramme calculé sur la base d'une hypothèse structurale. En chaque point du diagramme, l'intensité observée est considérée comme la somme des intensités de toutes les raies individuelles. Cela est particulièrement utile lorsque plusieurs réflexions se superposent.

L'affinement par la méthode de Rietveld est base sur le principe statistique des moindres carrées en minimisant la fonction suivante:

$$M = \sum_i w_i (y_{obs.} - y_{cal.})^2$$

dans laquelle:

w_i est le poids statistique affecté à chaque point de mesure avec

$$w_i = \frac{1}{\sigma^2(y_{obs.})}$$ ($\sigma^2(y_{obs.})$ étant la variance);

$y_{obs.}$ est l'intensité mesuré pour un angle de diffraction $2\theta_i$;

$y_{cal.}$ est l'intensité calculée pour l'angle $2\theta_i$, $y_{cal.} = y_{iBF} + S\sum_h L_h F_h^2 \Omega(2\theta_i - 2\theta_h) A_h P_h$

avec y_{iBF} intensité du fond continu;

P_h fonction décrivant éventuellement l'orientation préférentielle des cristallites;

A_h fonction d'asymétrie;

$2\theta_h$ angle de diffraction pour la réflexion h

$2\theta_h$ angle de diffraction pour l'abscisse i

$\Omega(x)$ fonction de profil pour la réflexion h tenant compte des paramètres structuraux et instrumentaux;

F_h facteur de structure;

L_h correction de Lorentz - Polarization et multiplicité de la réflexion;

S facteur d'échelle.

Les principaux paramètres qui peuvent être affinés sont:

- Paramètres structuraux:
  - paramètres de maille;
  - positions atomiques;
  - taux d'occupation;
  - facteurs de déplacement atomique isotrope ou anisotrope.
- Paramètres de profil des raies:
  - η_0 si O est une fonction de type pseudo-Voigt. Dans ce cas η_0 représente la proportion de Gaussienne et Lorentzienne $\Omega = \eta_0 L + (1 - \eta_0) G$;
  - U, V, et W paramètres de variation de la largeur à mi-hauteur LMH

    $LMH = U \tan^2(2\theta_i) + V \tan(2\theta_i) + W$
  - paramètres d'asymétrie des raies intervenant dans la fonction Ah.
- Paramètres du fond continu:

  Le fond continu peut être décrit par un polynôme de degé 5 en 2θ.

Des facteurs de confiance permettent de suivre la qualité de l'affinement après chaque cycle. Néanmoins, l'examen visuel du profil du diagramme calculé par rapport au diagramme expérimental reste le meilleur moyen de détection d'anomalies et d'indication sur les corrections à apporter. Les facteurs d'accord de profil sont:

$$R_p = \frac{\sum_i \left| y_{iobs.} - y_{ical.} \right|}{\sum_i y_{iobs.}}, \quad R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i \left| y_{iobs.} - y_{ical.} \right|^2}{\sum_i w_i y^2_{obs.}}},$$

$$cR_p = \frac{\sum_i \left| y_{iobs.} - y_{ical.} \right|}{\sum_i y_{iobs.} - y_{iBF}}, \quad cR_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i \left| y_{iobs.} - y_{ical.} \right|^2}{\sum_i w_i (y_{iobs.} - y_{iBF})^2}},$$

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_i w_i y^2_{iobs.}}}, \quad Chi2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}}\right)^2$$

et le facteur d'accord de structure est

$$R_B = \frac{\sum_k \left| I_{kobs.} - I_{kcal.} \right|}{\sum_k I_{kobs.}},$$

où $I_{kobs.}$ est l'intensité intégrée de la raie k.

Dans les notations ci-dessus, N est le nombre de points utilisés dans l'affinement, P est le nombre de paramètre variables, C est le nombre de contraintes et N-P+C représente donc le nombre de degrés de liberté du système.

Pour tous les affinements structuraux à partir de diffractogrammes X sur poudre, le programme FULLPROF [42] a été utilisé.

Diffraction sur monocristal

Méthode de choix pour l'étude des propriétés structurales de la matière, elle nécessite un monocristal de suffisamment grande taille pour être manipulé et en même temps petit, afin de minimiser les phénomènes d'absorption. Les monocristaux que nous avons utilisé, d'une taille de l'ordre de la centaine de µm, ont été obtenus par fragmentation mécanique et broyage fin de blocs.

La détermination structurale peut être résumé en trois étapes principales:

(1) Détermination de la symétrie, des paramètres de maille, des conditions de réflexion et du groupe d'espace. Pour ce faire, les techniques suivantes sont habituellement employées:

a - méthode de Laue pour déterminer la symétrie et la qualité du cristal;

b - méthode du cristal tournant (permet de déterminer le paramètre de maille suivant la direction parallèle à l'axe de la tête goniométrique;

c - méthode de Weissenberg (permet d'obtenir une image déformée du plan réciproque perpendiculaire à l'axe de la tête goniométrique et de déterminer le ou les groupes d'espace possibles;

d - méthode de Buerger (permet d'obtenir une image non - déformée d'un plan réciproque passant par l'axe de la tête goniométrique et perpendiculaire au faisceau de rayons X.

(2) Mesure des intensités des réflexions diffractées (dans notre cas un diffractomètre automatique quatre cercles CAD-4 ENRAF-NONIUS, radiation Kα du molybdène à été utilisé). Les étapes sont:

a - recherche et affinement, à partir de 25 réflexions intenses, des paramètre de maille et détermination de la matrice de passage du référentiel du diffractomètre à celui du cristal;

b - choix d'une vitesse de balayage, d'un domaine angulaire et mesure des intensités des taches de diffraction;

c - les intensités collectées sont corrigées du facteur de Lorentz-Polarisation et d'une premières correction d'absorption appliquée à partir des facteurs de transmission T calculés en tenant compte de la forme du monocristal préalablement déterminée. Seules les mesures indépendantes significatives sont retenues (telles que $Fo^2 > 3\sigma(Fo^2)$), puis les réflexions équivalentes sont moyennées selon la classe de Laue retenue. Le facteur de cohérence interne (R_{INT}) mesurant la différence relative entre le facteur de structure de chaque réflexion équivalente avec le facteur de structure moyen de cette série de réflexions permet de juger de la qualité des mesures:

$$R_{INT} = \frac{\sum_j \sum_i \left| Fo_{i,j} - Fo_j \right|}{\sum Fo}$$

Fo - facteur de structure moyen de chaque réflexion indépendante;

Fo_j - facteur de structure de la réflexion indépendante j;

$Fo_{i,j}$ - facteur de structure de la réflexion i équivalente à la série de réflexions j.

(3) Détermination de la structure. Dans le cas où une hypothèse structurale est disponible, il est possible d'affiner directement les paramètres structuraux. Le programme SHELX76 ou 93 ajuste les carrées des facteurs de structure observés à ceux calculés par la méthode des moindres carrées. Dans le cas d'une structure inconnue, la méthode peut consister en une déconvolution de la carte de Patterson. Cette carte est obtenue par la transformé de Fourier de F^2, c'est à dire l'intensité. Les vecteurs positions des pics de Patterson correspondent à tous les vecteurs interatomiques ramenés à l'origine. Les positions des atomes lourds sont génégalement repérées par cette méthode; les positions des atomes plus légers le sont par des séries de Fourier différence. Une seconde correction d'absorption est généralement appliquée à l'aide du programme ABSORB [39], conduisant à un calcul autocohérent où sont appliqués les

facteurs de déplacement atomique, un schéma de pondération $w = [\sigma(Fo)]^{-2}$ et un paramétrage d'extinction isotrope empirique. Les facteurs de cohérence proposés par les programmes SHELX sont:

$$R = \frac{\sum \| |Fo| - |Fc| \|}{\sum |Fo|} \text{ et } R_w = \sqrt{\frac{\sum w(Fo^2 - Fc^2)^2}{\sum w(Fo^2)^2}} \text{ avec } w = \frac{1}{\sigma^2(Fo^2)}.$$

MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION

La microscopie électronique en transmission (M.E.T.) est une autre technique "essentielle" pour une bonne étude cristallochimique. Les longueurs d'onde associées aux électrons accélérés par des tensions de quelques centaines de kV sont dans un ordre de grandeur correspondant à un centième de distances interatomiques. Les électrons sont sensibles au potentiel électrostatique périodique présent au sein de l'échantillon et, dans la mesure où ils sont cohérents, l'interaction électron - matière conduit à la diffraction du faisceau. La théorie générale de la diffraction s'applique aux électrons de la même façon qu'au rayon X. Cependant l'interaction que les électrons ont avec la matière est plus complexe. Dans le cas des rayons X, l'hypothèse est faite que l'intensité d'un faisceau diffracté ne correspond qu'à une faible proportion de celle du faisceau transmis, et que la diffraction est unique. On est dans l'approximation cinématique. L'interaction électron - matière étant très forte, l'intensité diffractée n'est plus forcément faible par rapport au faisceau incident, et les faisceaux subissent de multiples diffractions. Ceci revient à dire qu'il existe un couplage entre les faisceaux. L'approximation cinématique n'est plus valable et il faut entrer dans le cadre de la théorie dynamique de diffraction.

En raison de la forte interaction entre le faisceau d'électrons et la matière, limite l'observation par MET aux seuls cas d'échantillons minces (lames, bords de cristallites etc.). Dans l'espace réciproque, le facteur de forme d'un tel échantillon "bidimensionnel" aura pour effet de créer au voisinage des noeuds du réseau réciproque un volume diffractant non-ponctuel. Pour ce volume, la dimension perpendiculaire à l'objet mince sera très supérieure aux autres. La longueur d'onde est d'autre part suffisamment petite pour que la sphère d'Ewald soit assimilée à un plan au voisinage de l'origine du réseau réciproque (rayon $R = 1/\lambda$, grand

devant les dimensions du réseau réciproque; par exemple, pour une tension d'accélération de 200kV, λ = 0,025Å, R = 40Å).

Pour toutes ces raisons l'exploitation des clichés de diffraction électronique est un outils privilégié de détermination de la symétrie et de mise en évidence de surstructures ou structures modulées.

Toutes les études de MET ont été réalisées au Département de Microscopie Electronique de l'Université de Bordeaux 1 à l'aide d'un microscope JEOL 2000FX.

DIFFRACTION DES NEUTRONS

La diffraction neutronique est le complément indispensable de la diffraction des rayons X et des électrons pour l'étude de la matière condensée. Lors du contact avec la matière les neutrons interagissent avec les noyaux des atomes et le spin des neutrons interagit avec le moment magnétique des atomes. Les expériences de diffraction neutronique conduiront par conséquent à des cartes de densité nucléaire ou à des cartes de densité magnétique.

Diffusion nucléaire

L'interaction neutron - noyau est d'origine nucléaire; elle peut être décrite par la longueur de diffusion (*b*), appelé aussi longueur de Fermi, et qui est un facteur analogue au facteur de diffusion atomique aux rayons X. Il est tout de même différent, puisque les rayons X sont diffusés par le nuage électronique de la cible, et non par le noyau comme c'est le cas pour les neutrons. En conséquence, l'amplitude de l'onde diffusée dans le cas des rayons X décroît lorsque l'angle de diffraction augmente; il en résulte une décroissance du facteur de diffusion atomique en fonction de l'angle de diffusion 2θ. A l'inverse, pour les neutrons, le noyau diffuseur est ponctuel; la longueur de diffusion cohérente *b* est donc invariante avec l'angle de diffraction. De plus, comme l'ont montré les mesures, la valeur de la longueur de Fermi varie d'une manière aléatoire avec la nature des noyaux. Ceci fait de la diffraction neutronique une technique particulièrement intéressante pour déterminer les positions d'atomes légers en présence d'atomes lourds dans la maille.

Nous nous intéresseront au seul cas où l'interaction neutron - noyau s'effectue sans transfert d'énergie avec la matière (diffusion élastique).

Pour la diffusion nucléaire, l'intensité intégrée pour un pic de Bragg (hkl) est donnée par la relation:

$$I_{hkl} = C.m_{hkl}.L(\theta).V(F_N/V_C)^2$$

où C est le facteur d'échelle;

mhkl la multiplicité d ela raie (hkl);

$L(\theta) = 1/\sin\theta.\sin 2\theta$ est le facteur de Lorentz (cas de diffraction sur poudre, porte-échantillon cylindrique entièrement baigné par le faisceau);

V est le volume d'échantillon dans le faisceau;

V_C est le volume de la maille cristalline

et F_N est le facteur de structure nucléaire, qui décrit l'arrangement atomique à l'intérieur de la maille:

$$F_N = \sum_j b_j \exp(-W_j)\exp(2i\pi\vec{Q}\vec{r})$$

où b_j est la longueur de diffusion cohérente de l'atome j;

$\exp(-W_j)$ est le facteur de Debye-Waller, décrivant le déplacement des atomes autour de leur position d'équilibre;

$\vec{Q} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ est le vecteur de diffusion et

$\vec{r}_j$ est le vecteur de position de l'atome diffuseur dans la cellule unité.

Diffusion magnétique

De part son spin (S = 1/2), le neutron interagit avec les électrons non appareillés des atomes (interaction dipolaire) et cela permettre une détermination à l'échelle microscopique des propriétés magnétiques. Au-dessous de la température d'ordre magnétique, l'arrangement tridimensionnel ordonné des moments portés par les atomes du cristal donne lieu à la diffraction d'origine magnétique. Celle-ci s'additionne à la diffusion nucléaire sans qu'il y ait d'interférence entre les deux (cas de neutrons non polarisés).

Dans un modèle de densité localisée sur les atomes magnétiques, le facteur de structure magnétique s'écrit:

$$F_M = r_o \gamma / 2 \sum_j f_j(\vec{Q}) \vec{M}_j \perp \exp(2i\pi \vec{Q}.\vec{r}_j)$$

où $r_o = e^2/m_e.c^2$ est le rayon classique de l'électron

e et me étant respectivement la charge et la masse de l'électron;

γ = 1,931 est le rapport gyromagnétique du neutron;

fj(Q) = facteur de forme magnétique (transformé de Fourier de la densité électronique magnétique);

$\vec{M}_j \perp$ est la projection de $\vec{M}_j$ sur le plan perpendiculaire au vecteur de diffusion $\vec{Q}$ ($\vec{M}_j \perp = M_j.\sin\phi$, où ϕ est l'angle entre $\vec{M}_j$ et $\vec{Q}$).

La structure magnétique périodique est décrite par

$$\vec{M}_j = \sum_k \vec{m}_j(\vec{k}) \exp(2i\pi \vec{k}.r_j)$$

où $\vec{k}$ est le vecteur de propagation : $\vec{k} = k_x.\vec{a}^* + k_y.\vec{b}^* + k_z.\vec{c}^*$

et $\vec{m}_j(\vec{k})$ les composantes de Fourier: $\vec{m}_j(-\vec{k}) = \vec{m}_j{}^*(\vec{k})$

L'intensité totale observée sera proportionnelle à la somme des intensités nucléaires et magnétiques, soit $I = (F_N)^2 + (F_M)^2$. L'identification des réflexions magnétiques est possible par comparaison des diffractogrammes sur poudres obtenus au-dessus et au-dessous de la température de transition. Un affinement simultané des structures magnétiques et nucléaires est possible en utilisant la méthode de Rietveld.

Au cours de notre travail la diffraction des neutrons nous a permis:

- au-dessus de la température d'ordre magnétique, de confirmer l'apparition d'un ordre entre les atomes de cuivre et de silicium dans $UCu_{0,96}Si_{1,04}$ (la surstructure étant observé par MET);
- au-dessous de la température d'ordre magnétique, de déterminer les structures magnétiques.

Les expériences de diffraction ont été réalisés au Laboratoire Léon Brillouin du CEA de Saclay à l'aide du diffractomètre G4.1 (λ = 2,425Å). Les affinements ont été effectués avec le programme FULLPROF [42].

MESURES ELECTRIQUES

Les mesures de résistivité électrique ont été réalisées entre 4,2 K et 300 K par la méthode dite des quatre points. Celle-ci permet de s'affranchir de l'effet des résistances des contacts. La mesure est effectuée en courant continu (~ 1 à 10 mA) mais elle est répétée e inversant le sens du courant. Les tensions recueillies sont moyennées, ce qui permet de minimiser les effet de f.e.m. parasites qui peuvent apparaître aux points de contact ou sous l'effet d'un gradient de température.

MESURES MAGNETIQUES

Les mesures de susceptibilité magnétique entre 4,2 K et 300 K ont été effectuées à l'aide d'un susceptomètre à montage pendulaire sous un champ magnétique qui varie entre 0 et 1,8 T.

Un magnétomètre à détecteur SQUID Quantum Design MPMS-5S ($0\ T \leq B \leq 5\ T$) a été utilisé pour les mesures d'aimantation entre 2 K et 300 K. L'aimantation de l'échantillon est mesurée à travers la détection d'une variation de flux magnétique dans une boucle de courant. Lorsque l'échantillon porteur d'une aimantation traverse la boucle de courant, il crée une variation du flux magnétique induisant une force électromotrice dans la boucle de courant. Le SQUID (Superconducting QUantum Interferece Device) est constitué de cette boucle dans laquelle sont incluses une ou deux jonctions Josephson. Le courant au sein de la boucle étant quantifié, le SQUID détectera des variations de courant très faibles et par voie de conséquence, de très faibles variations d'aimantation. Concrètement, le résultat de la mesure est la variation de la tension aux bornes du SQUID en fonction de la position de l'échantillon par rapport à la boucle. Selon l'algorithme utilisé, cette courbe peut être ajustée à une expression théorique, ce qui conduit à la détermination de l'aimantation de l'échantillon. Si cette mesure est effectuée dans un champs alternatif B_{ac} faible (de l'ordre de la centaine de Gauss), de fréquence ω ($100\ Hz < \omega < 1000\ Hz$), la mesure en phase correspond respectivement aux susceptibilités alternatives réelle et imaginaire. Cette dernière mesure peut être réalisée sans champ continu appliqué.

RESUME:

L'étude des systèmes ternaires U - Cu - X (X = Si ou Ge) a permis de mettre en évidence trois nouvelles phases: $U_3Cu_4Si_4$, $U_3Cu_4Ge_4$ et $UCuGe_{1,77}$. Leurs propriétés structurales et magnétiques ont été étudiées et les structures magnétiques des deux premières ont été déterminées. La substitution du cuivre au silicium dans la solution solide UCu_xSi_{2-x} ($0,28 \leq x \leq 0,96$) est à l'origine de transitions structurales et magnétiques selon les séquence α-$ThSi_2$(quadratique) → AlB_2(hexagonal) → Ni_2In(hexagonal) et non magnétique → ferromagnétique → antiferromagnétique. L'évolution des propriétés magnétiques reflète la compétition entre les interactions de type Kondo et RKKY. Désordre cristallographique et frustrations magnétiques sont à l'origine d'un état "verre de spin" au passage ferro-antiferromagnétique.

Les propriétés structurales et magnétiques des composés $GdNi_3X_2$ (X =Ga, Al, Sn) se sont avérées fortement dépendantes de la nature de l'élément X et du traitement thermique des échantillons. L'augmentation de la taille de X favorise une transition structurale de type $CaCu_5$ → $HoNi_{2,6}Ga_{2,4}$ ainsi qu'un passage ferro → antiferromagnétique. Une structure cristallographique modulée commensurable (équivalente à une surstructure $a_{HoNi_{2,6}Ga_{2,4}} \times a_{HoNi_{2,6}Ga_{2,4}} \times 2c_{HoNi_{2,6}Ga_{2,4}}$) est observée pour $GdNi_3Al_2$. L'insertion d'hydrogène dans $Gd_3Ni_6Al_2$ et $GdNi_3Al_2$ affaiblit considérablement les interactions magnétiques.

Mots clés:

- Uranium, Gadolinium
- Magnétisme
- Structure cristallographique
- Structure magnétique
- Compétition Kondo - RKKY
- Verre de spin
- Hydruration
- Diffraction X
- Diffraction des neutrons
- Microscopie Electronique en Transmission

ABSTRACT:

Three novel phases, $U_3Cu_4Si_4$, $U_3Cu_4Ge_4$ and $UCuGe_{1,77}$, were prepared in the U - Cu - X (X = Si or Ge) ternary system. Their structural and magnetic properties were investigated. The magnetic structures of the first two compounds were determined by neutron diffraction. Structural and magnetic behaviour transitions occur as copper substitutes silicon atoms in the UCu_xSi_{2-x} ($0,28 \leq x \leq 0,96$) solid solution. Thus, the structure of the compositions changes in the α-$ThSi_2$(tetragonal) → AlB_2(hexagonal) → Ni_2In(hexagonal) sequence while a transition from a nonmagnetic to ferromagnetic then antiferromagnetic behaviour is observed. The magnetic properties of the different compositions are governed by a Kondo - RKKY -type interactions competition. Crystallographic disorder and magnetic frustrations are at the origin of a spin glass state between the ferro- and antiferromagnetic areas.

The investigations of the $GdNi_3X_2$ (X =Ga, Al, Sn) compounds revealed that their structural and magnetic properties are strongly dependent on the nature of the X element as well as the on thermal treatment. A $CaCu_5$ → $HoNi_{2,6}Ga_{2,4}$ - type structure transition and a ferro - to antiferromagnetic behaviour evolution are favoured by the increase of the X - atom size. A commensurate modulated crystal structure (described also as a $a_{HoNi_{2,6}Ga_{2,4}} \times a_{HoNi_{2,6}Ga_{2,4}} \times 2c_{HoNi_{2,6}Ga_{2,4}}$ -type superstructure) has been observed for $GdNi_3Al_2$. Hydrogen absorption in $Gd_3Ni_6Al_2$ and $GdNi_3Al_2$ weakens the strength of the magnetic interactions.

Keywords:

- Uranium, Gadolinium
- Magnetism
- Crystalline structure
- Magnetic structure
- Kondo - RKKY competition
- Spin glass
- Hydrogen absorption
- X-Ray diffraction
- Neutron diffraction
- Transmission Electron Microscopy