

# THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE  
ET L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE  
DE GRENOBLE

pour obtenir le grade

DOCTEUR DE TROISIEME CYCLE

par

Guebre Xabiher TESSEMA

SUJET

HYDROGENATION DES COMPOSES  $CeRu_2$   
ET  $LaRu_2$ , ETUDE DES PROPRIETES  
MAGNETIQUES ET SUPRACONDUCTRICES  
DES HYDRURES, MISE EN EVIDENCE DU  
CHANGEMENT DE VALENCE DU CERIUUM.

---

Soutenue le 20 mars 1979

devant la commission d'Examen

Président Mme J. LAJZEROWICZ

Examineurs J.B. BURGER  
R. FRUCHART  
B. CORNUT  
A. NEMOZ



Monsieur Gabriel CAU : Président  
Monsieur Pierre JULLIEN : Vice Président

---

MEMBRES DU CORPS ENSEIGNANT DE L'U.S.M.G.

PROFESSEURS TITULAIRES

|     |                         |   |
|-----|-------------------------|---|
| MM  | AMBLARD Pierre          | Clinique de dermatologie                |
|     | ARNAUD Paul             | Chimie                                  |
|     | ARVIEU Robert           | I.S.N                                   |
|     | AUBERT Guy              | Physique                                |
|     | AYANT Yves              | Physique approfondie                    |
| Mme | BARBIER Marie-Jeanne    | Electrochimie                           |
| MM. | BARBIER Jean-Claude     | Physique Expérimentale                  |
|     | BARBIER Reynold         | Géologie appliquée                      |
|     | BARJON Robert           | Physique nucléaire                      |
|     | BARNOUD Fernand         | Biosynthèse de la cellulose             |
|     | BARRA Jean-René         | Statistiques                            |
|     | BARRIE Joseph           | Clinique chirurgicale                   |
|     | BEAUDOING André         | Clinique de Pédiatrie et Puériculture   |
|     | BELORIZKY Elie          | Physique                                |
|     | BERNARD Alain           | Mathématiques Pures                     |
| Mme | BERTRANDIAS Françoise   | Mathématiques Pures                     |
| MM. | BERTRANDIAS Jean-Paul   | Mathématiques Pures                     |
|     | BEZEZ Henri             | Pathologie chirurgicale                 |
|     | BLAMBERT Maurice        | Mathématiques Pures                     |
|     | BOLLIET Louis           | Informatique (IUT B)                    |
|     | BONNET Jean-Louis       | Clinique ophtalmologique                |
|     | BONNET-EYMARD Joseph    | Clinique gastro-entérologique           |
| Mme | BONNIER Marie-Jeanne    | Chimie générale                         |
| MM. | BOUCHERLE André         | Chimie et toxicologie                   |
|     | BOUCHEZ Robert          | Physique nucléaire                      |
|     | BOUSSARD Jean-Claude    | Mathématiques appliquées                |
|     | BOUTET DE MONTVEL Louis | Mathématiques Pures                     |
|     | BRAVARD Yves            | Géographie                              |
|     | CABANEL Guy             | Clinique rhumatologique et hydrologique |
|     | CALAS François          | Anatomie                                |
|     | CARLIER Georges         | Biologie végétale                       |
|     | CARRAZ Gilbert          | Biologie animale et pharmacodynamie     |
|     | CAU Gabriel             | Médecine légale et toxicologie          |
|     | CAUQUIS Georges         | Chimie organique                        |
|     | CHABAUTY Claude         | Mathématiques Pures                     |
|     | CHARACHON Robert        | Clinique Oto-rhino-laryngologique       |
|     | CHATEAU Robert          | Clinique de neurologie                  |
|     | CHIBON Pierre           | Biologie animale                        |
|     | COEUR André             | Pharmacie chimique et chimie analytique |
|     | CONTAMTIN Robert        | Clinique gynécologique                  |
|     | COUDERC Pierre          | Anatomie pathologique                   |
| Mme | DEBELMAS Anne-Marie     | Matière médicale                        |
| MM. | DEBELMAS Jacques        | Géologie générale                       |
|     | DEGRANGE Charles        | Zoologie                                |
|     | DELORMAS Pierre         | Pneumophtisiologie                      |

|       |                            |                                   |
|-------|----------------------------|-----------------------------------|
| MM.   | DEPORTES Charles           | Chimie minérale                   |
|       | DESRE Pierre               | Métallurgie                       |
|       | DESSAUX Georges            | Physiologie animale               |
|       | DODU Jacques               | Mécanique appliquée (IUT I)       |
|       | DOLIQUE Jean-Michel        | Physique des plasmas              |
|       | DREYFUS Bernard            | Thermodynamique                   |
|       | DUCROS Pierre              | Cristallographie                  |
|       | GAGNAIRE Didier            | Chimie Physique                   |
|       | GALVANI Octave             | Mathématiques Pures               |
|       | GASTINEL Noël              | Analyse numérique                 |
|       | GAVEND Michel              | Pharmacologie                     |
|       | GEINDRE Michel             | Electroradiologie                 |
|       | GERBER Robert              | Mathématiques Pures               |
|       | GERMAIN Jean-Pierre        | Mécanique                         |
|       | GIRAUD Pierre              | Géologie                          |
|       | JANIN Bernard              | Géographie                        |
|       | KAHANE André               | Physique générale                 |
|       | KLEIN Joseph               | Mathématiques Pures               |
|       | KOSZUL Jean-Louis          | Mathématiques Pures               |
|       | KRAVTCHENKO Julien         | Mécanique                         |
|       | KUNTZMANN Jean             | Mathématiques Appliquées          |
|       | LACAZE Albert              | Thermodynamique                   |
|       | LACHARME Jean              | Biologie végétale                 |
| Mme   | LAJZEROWICZ Janine         | Physique                          |
| MM.   | LAJZEROWICZ Joseph         | Physique                          |
|       | LATREILLE René             | Chirurgie générale                |
|       | LATURAZE Jean              | Biochimie Pharmaceutique          |
|       | LAURENT Pierre             | Mathématiques Appliquées          |
|       | LEDRU Jean                 | Clinique médicale B               |
|       | LE ROY Philippe            | Mécanique (IUT I)                 |
|       | LLIBOUTRY Louis            | Géophysique                       |
|       | LOISEAUX Pierre            | Sciences Nucléaires               |
|       | LONGEQUEUE Jean-Pierre     | Physique Nucléaire                |
|       | LOUP Jean                  | Géographie                        |
| Melle | LUTZ Elisabeth             | Mathématiques Pures               |
| MM.   | MALINAS Yves               | Clinique Obstétricale             |
|       | MARTIN-NOEL Pierre         | Clinique Cardiologique            |
|       | MAZARE Yves                | Clinique Médicale A               |
|       | MICHEL Robert              | Minéralogie et Pétrographie       |
|       | MICOUD Max                 | Clinique Maladies infectieuses    |
|       | MOURIQUAND Claude          | Histologie                        |
|       | MOUSSA André               | Chimie Nucléaire                  |
|       | NOZIERES Philippe          | Spectrometrie Physique            |
|       | OZENDA Paul                | Botanique                         |
|       | PAYAN Jean-Jacques         | Mathématiques Pures               |
|       | PEBAY-PEYROULA Jean-Claude | Physique                          |
|       | PERRET Jean                | Semeiologie Médicale (Neurologie) |
|       | RASSAT André               | Chimie systématique               |
|       | RENARD Michel              | Thermodynamique                   |
|       | REVOL Michel               | Urologie                          |
|       | RINALDI Renaud             | Physique                          |
|       | DE ROUGEMONT Jacques       | Neuro-Chirurgie                   |
|       | SEIGNEURIN Raymond         | Microbiologie et Hygiène          |
|       | SENGEL Philippe            | Zoologie                          |
|       | SIBILLE Robert             | Construction mécanique (IUT I)    |
|       | SOUTIF Michel              | Physique générale                 |
|       | TANCHE Maurice             | Physiologie                       |
|       | TRAYNARD Philippe          | Chimie générale                   |

|     |                   |  |
|-----|-------------------|--|
| MM. | VAILLANT François |  |
|     | VALENTIN Jacques  |  |
|     | VAUQUOIS Bernard  |  |
| Mme | VERAIN Alice      |  |
| MM. | VERAIN André      |  |
|     | VEYRET Paul       |  |
|     | VIGNAIS Pierre    |  |

Mécanique  
 Calcul différentiel  
 Pharmacie galénique  
 Physique  
 Géographie  
 Biochimie médicale

PROFESSEURS ASSOCIES

MM. CRABBE Pierre  
 DEMBICKI Eugéniuz  
 JOHNSON Thomas  
 PENNEY Thomas

CERMO  
 Mécanique  
 Mathématiques appliquées  
 Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Mle AGNIUS-DELORE Claudine  
 ALARY Josette  
 MM. AMBROISE-THOMAS Pierre  
 ARMAND Gilbert  
 BENZAKEN Claude  
 BIAREZ Jean-Pierre  
 BILLET Jean  
 BOUCHET Yves  
 BRUGEL Lucien  
 BUISSON René  
 BUTEL Jean  
 COHEN ADDAD Pierre  
 COLOMB Maurice  
 CONTE René  
 DELOBEL Claude  
 DEPASSEL Roger  
 FONTAINE Jean-Marc  
 GAUTRON René  
 GIDON Paul  
 GLENAT René  
 GROULADE Joseph  
 HACQUES Gérard  
 HOLLARD Daniel  
 HUGONOT Robert  
 IDELMAN Simon  
 JOLY Jean-René  
 JULLIEN Pierre  
 Mme KAHANE Josette  
 MM. KRAKOWIACK Sacha  
 KUHN Gérard  
 LUU DUC Cuong  
 MAYNARD Roger  
 Mme MINIER Colette  
 MM. PELMONT Jean  
 PERRIAUX Jean-Jacques  
 PFISTER Jean-Claude  
 Mle PIERY Yvette

Physique pharmaceutique  
 Chimie analytique  
 Parasitologie  
 Géographie  
 Mathématiques appliquées  
 Mécanique  
 Géographie  
 Anatomie  
 Energétique (IUT I)  
 Physique (IUT I)  
 Orthopédie  
 Spectrométrie physique  
 Biochimie  
 Physique (IUT I)  
 M.I.A.G.  
 Mécanique des fluides  
 Mathématiques Pures  
 Chimie  
 Géologie et Minéralogie  
 Chimie organique  
 Biochimie médicale  
 Calcul numérique  
 Hématologie  
 Hygiène et Médecine préventive  
 Physiologie animale  
 Mathématiques Pures  
 Mathématiques Appliquées  
 Physique  
 Mathématiques Appliquées  
 Physique (IUT I)  
 Chimie organique  
 Physique du solide  
 Physique (IUT I)  
 Biochimie  
 Géologie et Minéralogie  
 Physique du solide  
 Physiologie animale

|     |                      |                          |
|-----|----------------------|--------------------------|
| MM. | RAYNAUD Hervé        | M. I. A. G.              |
|     | REBECQ Jacques       | Biologie (CUS)           |
|     | REYMOND Jean-Charles | Chirurgie générale       |
|     | RICHARD Lucien       | Biologie végétale        |
| Mme | RINAUDO Marguerite   | Chimie macromoléculaire  |
| MM. | ROBERT André         | Chimie papetière         |
|     | SARRAZIN Roger       | Anatomie et chirurgie    |
|     | SARROT-REYNAULD Jean | Géologie                 |
|     | SIROT Louis          | Chirurgie générale       |
| Mme | SOUTIF Jeanne        | Physique générale        |
| MM. | STIEGLITZ Paul       | Anesthésiologie          |
|     | VIALON Pierre        | Géologie                 |
|     | VAN CUTSEM Bernard   | Mathématiques Appliquées |

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

|     |                           |  |
|-----|---------------------------|--|
| MM. | ARMAND Yves               | Chimie (IUT I)   |
|     | BACHELOT Yvan             | Endocrinologie   |
|     | BARGE Michel              | Neuro chirurgie  |
|     | BEGUIN Claude             | Chimie organique   |
| Mme | BERIEL Hélène             | Pharmacodynamie  |
| MM. | BOST Michel               | Pédiatrie  |
|     | BOUCHARLAT Jacques        | Psychiatrie adultes  |
| Mme | BOUCHE Liane              | Mathématiques (CUS)  |
| MM. | BRODEAU François          | Mathématiques (IUT B) (Personne étrangère<br>habilitée à être<br>directeur de thèse) |
|     | CHAMBAZ Edmond            | Biochimie médicale   |
|     | CHAMPETIER Jean           | Anatomie et organogénèse   |
|     | CHARDON Michel            | Géographie   |
|     | CHERADAME Hervé           | Chimie papetière   |
|     | CHIAVERINA Jean           | Biologie appliquée (EFP)   |
|     | CONTAMIN Charles          | Chirurgie thoracique et cardio-vasculaire  |
|     | CORDONNIER Daniel         | Néphrologie  |
|     | COULOMB Max               | Radiologie   |
|     | CROUZET Guy               | Radiologie   |
|     | CYROT Michel              | Physique du solide   |
|     | DENIS Bernard             | Cardiologie  |
|     | DOUCE Roland              | Physiologie végétale   |
|     | DUSSAUD René              | Mathématiques (CUS)  |
| Mme | ETERRADOSSE Jacqueline    | Physiologie  |
| MM. | FAURE Jacques             | Médecine légale  |
|     | FAURE Gilbert             | Urologie   |
|     | GAUTIER Robert            | Chirurgie générale   |
|     | GIDON Maurice             | Géologie   |
|     | GROS Yves                 | Physique (IUT I)   |
|     | GUIGNIER Michel           | Thérapeutique  |
|     | GUITTON Jacques           | Chimie   |
|     | HICTER Pierre             | Chimie   |
|     | JALBERT Pierre            | Histologie   |
|     | JUNIEN-LAVILLAVROY Claude | O. R. L.   |
|     | KOLGDIE Lucien            | Hématologie  |
|     | LE NOC Pierre             | Bactériologie-virologie  |
|     | MACHE Régis               | Physiologie végétale   |
|     | MAGNIN Robert             | Hygiène et médecine préventive   |
|     | MALLION Jean-Michel       | Médecine du travail  |

MM. MARECHAL Jean  
MARTIN-BOUYER Michel  
MASSOT Christian  
NEMOZ Alain  
NOUGARET Marcel  
PARAMELLE Bernard  
PECCOUD François

PEFFEN René  
PERRIER Guy  
PHELIP Xavier  
RACHAIL Michel  
RACINET Claude  
RAMBAUD Pierre  
RAPHAEL Bernard  
Mme RENAUDET Jacqueline  
ROBERT Jean-Bernard  
ROMIER Guy

SAKAROVITCH Michel  
Mme SCHÄERER René  
SEIGLE-MURANDI Françoise  
STOEBNER Pierre  
STUTZ Pierre  
VROUSOS Constantin

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES.

MM. DEVINE Roderick  
KANeko AKIRA  
JOHNSON Thomas  
RAY Tuhina

MAITRE DE CONFERENCES DELEGUE

M. ROCHAT Jacques

Chimie (IUT I)  
Médecine Interne  
Thermodynamique  
Automatique (IUT I)  
Pneumologie  
Analyse (IUT B) (Personnalité étrangère  
habilitée à être directeur  
de thèse).

Métallurgie (IUT I)  
Géophysique-Glaciologie  
Rhumatologie  
Médecine Interne  
Gynécologie et Obstétrique  
Pédiatrie  
Stomatologie  
Bactériologie (Pharmacie)  
Chimie-Physique  
Mathématiques (IUT B) (Personnalité étran-  
gère habilitée à être  
directeur de thèse.)

Maths appliquées  
Cancérologie  
Cryptogamie  
Anatomie Pathologie  
Mécanique  
Radiologie

Spectro Physique  
Maths pures  
Maths appliquées  
Physique

Hygiène et Hydrologie (Pharmacie)



Président : M. Philippe TRAYNARD

Vice-Présidents : M. René PAUTHENET  
M. Georges LESPINARD

PROFESSEURS TITULAIRES

|                        |  |
|------------------------|--|
| MM BENOIT Jean         | Electronique - Automatique             |
| BESSON Jean            | Chimie Minérale                        |
| BLOCH Daniel           | Physique du solide - cristallographie  |
| BONNETAIN Lucien       | Génie Chimique                         |
| BONNIER Etienne        | Métallurgie                            |
| *BOUDOURIS Georges     | Electronique - Automatique             |
| BRISSONNEAU Pierre     | Physique du Solide - cristallographie  |
| BUYLE-BODIN Maurice    | Electronique - Automatique             |
| COUMES André           | Electronique - Automatique             |
| DURAND Francis         | Métallurgie                            |
| FELICI Noël            | Electronique - Automatique             |
| FOULARD Claude         | Electronique - Automatique             |
| LANCIA Roland          | Electronique - Automatique             |
| LONGEQUEUE Jean-Pierre | Physique Nucléaire Corpusculaire       |
| LESPINARD Georges      | Mécanique                              |
| MOREAU René            | Mécanique                              |
| PARIAUD Jean-Charles   | Chimie-Physique                        |
| PAUTHENET René         | Electronique - Automatique             |
| PERRET René            | Electronique - Automatique             |
| POLOUJADOFF Michel     | Electronique - Automatique             |
| TRAYNARD Philippe      | Chimie - Physique                      |
| VEILLON Gérard         | Informatique Fondamentale et appliquée |
| *en congé pour études. |  |

PROFESSEURS SANS CHAIRE

|                     |                                       |
|---------------------|---------------------------------------|
| MM BLIMAN Samuël    | Electronique - Automatique            |
| BOUVARD Maurice     | Génie Mécanique                       |
| COHEN Joseph        | Electronique - Automatique            |
| GUYOT Pierre        | Métallurgie Physique                  |
| LACOUME Jean-Louis  | Electronique - Automatique            |
| JOUBERT Jean-Claude | Physique du Solide - Cristallographie |
| ROBERT André        | Chimie Appliquée et des Matériaux     |
| ROBERT François     | Analyse numérique                     |
| ZADWORNY François   | Electronique - Automatique            |

MAITRES DE CONFERENCES

|                          |  |
|--------------------------|--|
| MM ANCEAU François       | Informatique Fondamentale et appliquée |
| CHARTIER Germain         | Electronique - Automatique             |
| CHIAVERINA Jean          | Biologie, biochimie, agronomie         |
| IVANES Marcel            | Electronique - Automatique             |
| LESIEUR Marcel           | Mécanique                              |
| MORET Roger              | Physique Nucléaire - Corpusculaire     |
| PIAU Jean-Michel         | Mécanique                              |
| PIERRARD Jean-Marie      | Mécanique                              |
| SABONNADIÈRE Jean-Claude | Informatique Fondamentale et appliquée |
| Mme SAUCIER Gabrielle    | Informatique Fondamentale et appliquée |
| SOHM Jean-Claude         | Chimie Physique                        |

.../...

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

-2-

CHERCHEURS DU C.N.R.S. (Directeur et Maîtres de Recherche)

|                     |                        |
|---------------------|------------------------|
| M FRUCHART Robert   | Directeur de Recherche |
| MM ANSARA Ibrahim   | Maître de Recherche    |
| BRONOEL Guy         | Maître de Recherche    |
| CARRE René          | Maître de Recherche    |
| DAVID René          | Maître de Recherche    |
| DRIOLE Jean         | Maître de Recherche    |
| KLEITZ Michel       | Maître de Recherche    |
| LANDAU Ioan-Doré    | Maître de Recherche    |
| MATHIEU Jean-Claude | Maître de Recherche    |
| MERMET Jean         | Maître de Recherche    |
| MUNIER Jacques      | Maître de Recherche    |

Personnalités habilitées à diriger des travaux de recherche (Décision du Conseil Scientifique)

E.N.S.E.E.G.

|                    |  |
|--------------------|--|
| MM BISCONDI Michel | Ecole des Mines ST ETIENNE (dépt. Métallurgie) |
| BOOS Jean-Yves     | Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)       |
| DRIVER Julian      | Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)       |
| KOBYLANSKI André   | Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)       |
| LE COZE Jean       | Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)       |
| LESBATS Pierre     | Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)       |
| LEVY Jacques       | Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)       |
| RIEU Jean          | Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)       |
| SAINFORT           | C.E.N. Grenoble (Métallurgie)                  |
| SOUQUET            | U.S.M.G.                                       |
| CAILLET Marcel     | Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)       |
| COULON Michel      | Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)       |
| GUILHOT Bernard    | Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)       |
| LALAUZE René       | Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)       |
| LANCELOT Francis   | Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)       |
| SARRAZIN Pierre    | Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)       |
| SOUSTELLE Michel   | Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)       |
| THEVENOT François  | Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)       |
| THOMAS Gérard      | Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)       |
| TOUZAIN Philippe   | Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)       |
| TRAN MINH Canh     | Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)       |

E.N.S.E.R.G.

|           |  |
|-----------|--|
| MM BOREL  | Centre d'Etudes Nucléaires de GRENOBLE |
| KAMARINOS | Centre National Recherche Scientifique |

E.N.S.E.G.P.

|             |  |
|-------------|--|
| MM BORNARD  | Centre National Recherche Scientifique |
| Mme CHERUY  | Centre National Recherche Scientifique |
| MM DAVID    | Centre National Recherche Scientifique |
| DESCHIZEAUX | Centre National Recherche Scientifique |

\*

\* \*

\*

## R E M E R C I E M E N T S

Je remercie sincèrement Mr R. TOURNIER, Directeur du Centre de Recherches sur les Très Basses Températures pour l'honneur qu'il m'a fait de m'accueillir dans le laboratoire et pour les facilités qu'il m'a accordées pour accomplir ce travail.

Mr A. NEMOZ, Maître de Conférence à l'U.S.M.G., m'a proposé le sujet de ce mémoire et dirigé mon travail, malgré ses nombreuses occupations. Il m'a constamment manifesté sa confiance. Qu'il trouve ici ma profonde reconnaissance.

Que Mme LAJZEROWICZ, Professeur à l'U.S.M.G., soit assurée de ma profonde gratitude pour l'intérêt qu'elle porte à mes travaux en présidant à ce jury.

Mr J.B. BURGER, Professeur à l'Université Paris-Sud, me fait honneur en participant à ce jury, ce dont je tiens à le remercier.

Mr R. FRUCHART, Directeur de Recherche au C.N.R.S., m'a permis de profiter des facilités techniques et de la compétence scientifique de son équipe. L'intérêt dans mon travail, il le manifeste encore en acceptant de participer au jury de cette thèse. Je lui dois ma profonde gratitude. Mes remerciements vont également à Messieurs J.P. SENATEUR et A. ROUAULT et à tous les membres de l'équipe de Mr FRUCHART.

Mr B. CORNUT, Chargé de Recherche au C.N.R.S., a participé avec passion à l'élaboration de l'interprétation. Je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance pour l'aide généreuse qu'il m'a accordée et pour l'intérêt qu'il manifeste pour mon travail en acceptant de siéger dans le jury.

L'équipe de Métallurgie du C.R.T.B.T. a préparé avec créativité et esprit de suite tous les échantillons. Ce dont je sais gré à Messieurs O. BETHOUX et PALLEAU qui m'ont aussi fait profiter de leur riche expérience tant de physiciens que de techniciens.

Ma reconnaissance va également à Messieurs CHAUSSY, PEYRARD, TISSIER et tous les chercheurs et techniciens du C.R.T.B.T. qui ont participé de loin ou de près à l'élaboration de ce travail.

Je tiens à exprimer enfin toute ma gratitude à Mlle MAHIEUX qui a assuré la dactylographie de ce mémoire avec patience et application et à Mme TREVISSON qui en assuré le tirage.



# T A B L E D E S M A T I E R E S

|   | Pages |
|---|-------|
| INTRODUCTION  | I     |
| CHAPITRE I : PREPARATION DES COMPOSES INTERMETALLIQUES $CeRu_2$ et $LaRu_2$ |       |
| $LaRu_2$  | 1     |
| I - Les composés $CeRu_2$ et $LaRu_2$                                       | 2     |
| II - Elaboration  | 4     |
| A) L'alliage brut de fusion   | 4     |
| 1) $CeRu_2$   |       |
| 2) $LaRu_2$   |       |
| B) Optimisation des conditions d'homogénéisation et caractérisation         | 5     |
| 1) $CeRu_2$   |       |
| 2) $LaRu_2$   |       |
| III - Contrôle au moyen de la transition supraconductrice                   | 12    |
| A) Méthode expérimentale  | 12    |
| B) Résultats  | 13    |
| C) Discussion   | 17    |
| 1) $CeRu_2$   |       |
| 2) $LaRu_2$   |       |
| IV - Conclusion   | 20    |
| CHAPITRE II : HYDROGENATION   | 21    |
| I - Les caractéristiques de types thermodynamique                           | 23    |
| A) Les isothermes d'hydrogénation   | 23    |
| B) Influence de la température  | 25    |
| II - Prévission de la formation des hydrures                                | 25    |
| A) Description du modèle de Miedema   | 25    |
| 1) Alliages binaires  |       |
| 2) Hydrures d'alliages binaires   |       |
| B) Application aux hydrures R- $Ru_2$                                       | 28    |



|  |    |
|--|----|
| III - Comportement à $T \geq 50$ K   | 63 |
| A) Susceptibilité initiale de $\text{CeRu}_2\text{H}_x$ I  | 63 |
| B) Susceptibilité initiale de $\text{CeRu}_2\text{H}_x$ II   | 64 |
| C) Tentative d'interprétation  | 64 |
| IV - Maximum de susceptibilité alternative à $T \sim 1,5$ K  | 67 |
| A) Disparition de la supraconductivité dans $\text{CeRu}_2\text{H}_x$ et $\text{LaRu}_2\text{H}_x$ | 67 |
| B) Restauration de la transition supraconductrice  | 68 |
| Conclusion   | 69 |

## ANNEXE



## I N T R O D U C T I O N

L'étude des composés hydrogénés des métaux est un sujet d'intérêt depuis il y a plusieurs dizaines d'années. Plus récemment, pour des raisons d'application technologique liée au stockage de l'hydrogène, de nombreux travaux ont été lancés<sup>(1,2,3)</sup>.

L'absorption d'hydrogène s'accompagne de changements assez radicaux des propriétés physiques. En effet, des résultats spectaculaires ont été obtenus concernant la supraconductivité. Le Pd qui n'est pas supraconducteur, une fois hydrogéné devient supraconducteur avec une température critique de 9 K<sup>(4,5)</sup>. De même l'hydrure binaire  $\text{Th}_4\text{H}_{15}$  est supraconducteur à 9 K, alors que la température critique de l'élément thorium est 1,37 K seulement<sup>(6,7)</sup>. Les températures critiques des hydrures de  $\text{PdMyH}_x$  (M = métal noble Cu, Ag ou Au) peuvent atteindre 16 K alors que les alliages PdMy ne sont pas supraconducteurs<sup>(5)</sup>.

Par ailleurs, les propriétés magnétiques des hydrures peuvent être très différentes de celles des composés de départ<sup>(8,9)</sup>. Dans les composés  $\text{RCO}_5$  (R - terres rares)<sup>(10)</sup> et  $\text{YCo}_3$ <sup>(11)</sup>, l'absorption d'hydrogène réduit le moment magnétique du Co. Par contre dans les composés  $\text{XFe}_3$  (X = Gd, Dy, Ho), il y a une augmentation du moment du fer<sup>(12)</sup>. Le composé  $\text{Y}_6\text{Mn}_{23}$  est ferromagnétique et l'hydrure est un paramagnétique de Pauli, le résultat inverse est obtenu pour  $\text{Th}_6\text{Mn}_{23}$ <sup>(8,13)</sup>.

Notre intérêt s'est porté sur les composés  $\text{CeRu}_2$  et  $\text{LaRu}_2$  pour les raisons suivantes :

- des essais très récents réalisés par Shaltiel et al.<sup>(14)</sup> ont montré que ces deux composés absorbent des quantités notables d'hydrogène, sans préciser cependant, s'il existait ou non un hydrure ternaire.
- ce sont des composés de structure cubique phase de Laves de type C15, donc bien connue<sup>(15,16)</sup>.
- ils sont supraconducteurs<sup>(15,16)</sup>.

Notre propos est donc d'étudier d'un point de vue fondamental les modifications ou les nouvelles propriétés physiques offertes par une introduction bien caractérisée de l'hydrogène dans ses composés.

L'étude dans toute la mesure du possible sera menée conjointement sur le  $\text{CeRu}_2$  et le  $\text{LaRu}_2$ , pour profiter des situations comparables ou non du Ce, et du La dans ces matériaux. On sait, en effet, par des mesures de paramètre de maille, que si le  $\text{LaRu}_2$  se situe normalement dans la série  $R - \text{Ru}_2$  où la terre rare est trivalente, le  $\text{CeRu}_2$  s'en écarte notablement traduisant une valence de Ce proche de 4<sup>(16,17)</sup>.

Ce rapport est organisé en quatre chapitres.

Dans le premier chapitre, nous évoquons les difficultés de la préparation des échantillons que nous caractérisons par la métallographie, et par rayons X. Nous discutons ensuite la qualité de ces échantillons à l'aide de la mesure de transition supraconductrice.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude de l'absorption d'hydrogène par le  $\text{CeRu}_2$  et le  $\text{LaRu}_2$ . Nous montrons que les hydrures ternaires  $\text{CeRu}_2\text{H}_x$ , et  $\text{LaRu}_2\text{H}_x$  existent : ils conservent la structure cubique et on détecte une forte dilatation de la maille.

Dans le troisième chapitre, nous montrons que l'absorption d'hydrogène détruit la supraconductivité, que dans le cas du  $\text{CeRu}_2$  elle entraîne l'apparition du magnétisme et que cet effet est réversible avec la désorption.

Le dernier chapitre est consacré à une discussion générale. En faisant une synthèse des résultats cristallographiques et magnétiques, nous concluons en montrant que l'hydrogénation induit un changement de valence de l'ion cérium qui devient trivalent.

CHAPITRE I

PREPARATION DES COMPOSES INTERMETALLIQUES  $\text{CeRu}_2$  ET  $\text{LaRu}_2$

I - LES COMPOSES CeRu<sub>2</sub> et LaRu<sub>2</sub>

Le diagramme de phase du système Ru-Ce est connu<sup>(18)</sup> (fig. I.1). A 1570°C le CeRu<sub>2</sub> se forme de manière péritectique. Par contre, le diagramme de phase Ru-La est inconnu.

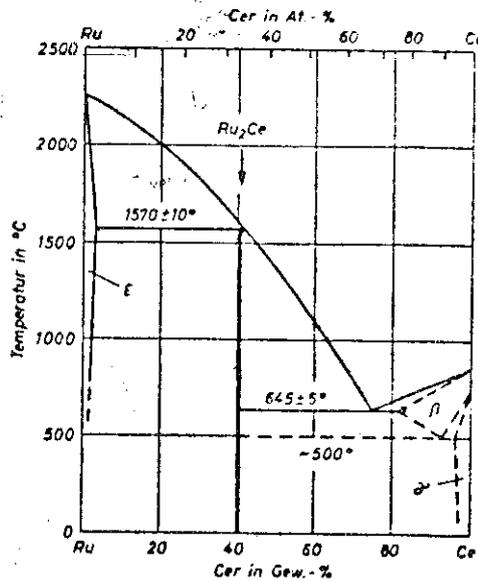


Bild 1. Zustandsbild Ruthenium-Cer

FIG. I.1 (d'après réf. 18)

Les composés définis CeRu<sub>2</sub> et LaRu<sub>2</sub> appartiennent à la structure cubique C15<sup>(19)</sup>, dite phase de Laves de type MgCu<sub>2</sub> (fig.II.2a) Cette structure appartient au groupe d'espace Fd3m. La maille contient 24 atomes. La formule s'écrit AB<sub>2</sub> ; 8 atomes A occupent les positions

(a) :

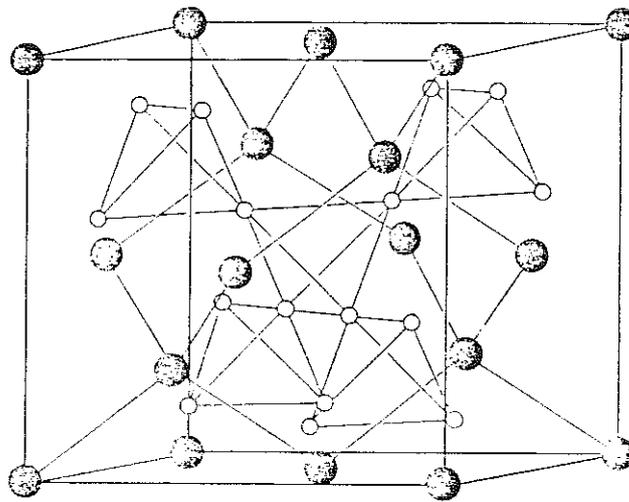
$$0, 0, 0 ; \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4} ; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$$

et 16 atomes B occupent les positions (d) :

$$\frac{5}{8}, \frac{5}{8}, \frac{5}{8} ; \frac{5}{8}, \frac{7}{8}, \frac{7}{8} ; \frac{7}{8}, \frac{5}{8}, \frac{7}{8} ; \frac{7}{8}, \frac{7}{8}, \frac{5}{8}, \quad \text{fc.}$$

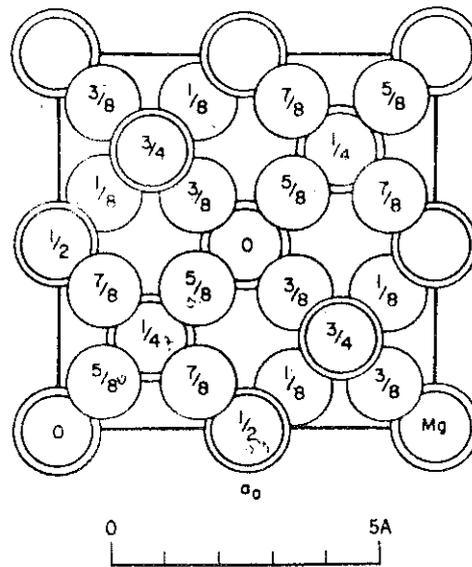
Chaque atome A a quatre voisins A à la distance  
 $A - A = 0.4330 a_0$  ( $a_0$  = paramètre de maille)

Fig. I.2



 A ATOM       B ATOM

a



(b)

et douze atomes B à la distance :

$$A - B = 0.4146 a_0.$$

Chaque atome B a six voisins B à la distance :

$$B - B = 0.3535 a_0$$

et six atomes A à la distance :

$$B - A = 0.4146 a_0.$$

## II - ELABORATION

Les échantillons ont été préparés au C.R.T.B.T., par le Service de Métallurgie au moyen du four à induction HF<sup>(20)</sup>, suivis de traitements thermiques d'homogénéisation.

### A) L'alliage brut de fusion.

La pureté des éléments de départ est :

Ru : 99,99 %

Ce : 99,9 %

et La : 99,9 %.

Les terres rares sont grattées au scalpel et nettoyées à l'acétone pour enlever la pellicule d'oxyde qui se forme à la surface. Dans la proportion correspondant à la stoechiométrie les éléments sont fondus simultanément dans le four HF. Après plusieurs fusions suivies de retournement le courant HF est coupé brutalement pour obtenir un refroidissement rapide de l'alliage.

#### 1) CeRu<sub>2</sub> :

L'examen métallographique (fig.I.3a) de l'alliage révèle l'existence de trois phases : le composé défini CeRu<sub>2</sub> qui constitue le fond gris, des cristaux primaires blancs de Ru et un mélange de CeRu<sub>2</sub> et de Ce provenant de l'eutectique<sup>(21)(22)</sup>. L'existence de ces phases est confirmée par les rayons X. Le paramètre de réseau du composé CeRu<sub>2</sub> est  $a_0 = 7,537 \pm 0,001 \text{ \AA}$ .

2) LaRu<sub>2</sub> :

On observe en métallographie (fig.I.4a) des dendrites de Ru apparaissant en blanc, baignées dans un fond gris de LaRu<sub>2</sub>, ainsi que des taches noires.

B) Optimisation des conditions d'homogénéisation et caractérisation.

On cherche les conditions d'homogénéisation optimales, pour obtenir des échantillons monophasés et dont la température de transition supraconductrice est maximale avec une largeur la plus étroite possible. Les échantillons sont contrôlés par métallographie, rayons X et mesure de la transition supraconductrice. Nous exposons d'abord les conditions de traitements et les résultats obtenus sur la base du contrôle par métallographie et par rayons X. Ceux déduits de la mesure de la transition supraconductrice seront vus par la suite.

La diffraction X est réalisée en chambre de Seeman<sup>(29)</sup> Bohlin (d = 114 mm) sous vide primaire. Le montage est utilisé par transmission assymétrique de façon à explorer les angles entre 0 et 45°. Un monochromateur de quartz courbé permet de séparer la raie K $\alpha_1$  du chrome ( $\lambda = 2,2896 \text{ \AA}$ ).

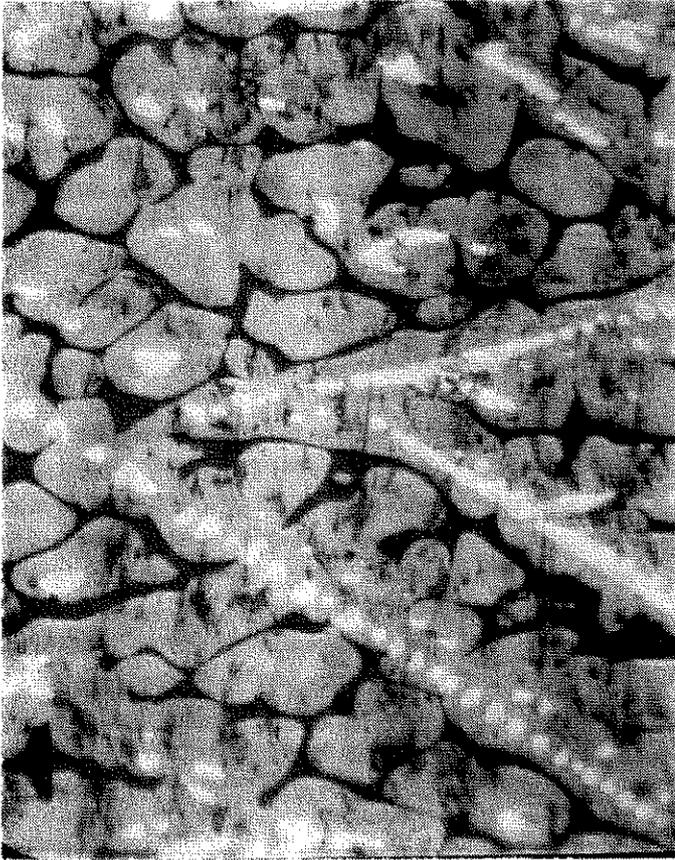
1) CeRu<sub>2</sub> :

a) CeRu<sub>2</sub>I :

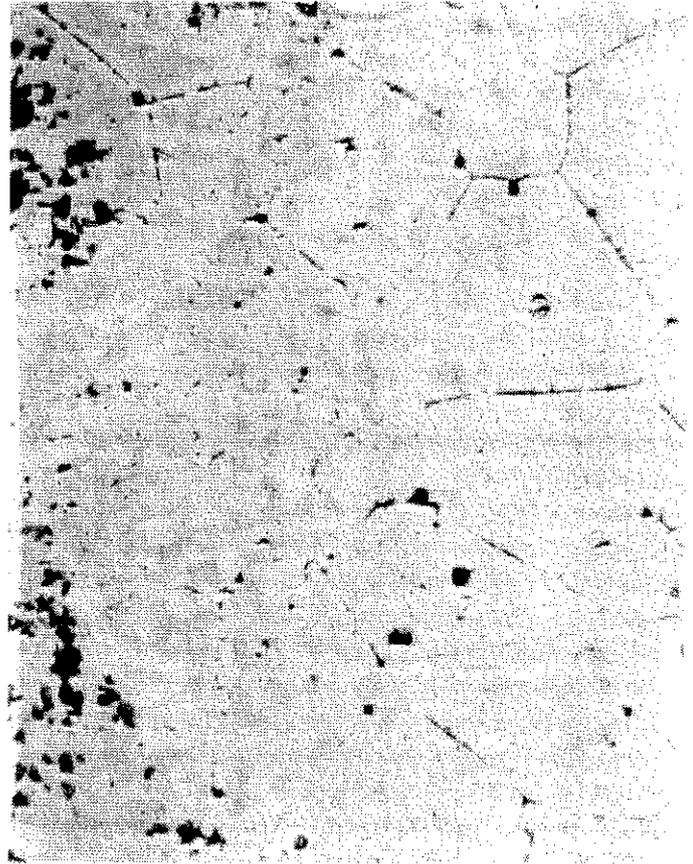
L'alliage brut de fusion scellé dans une ampoule de quartz sous vide primaire après balayage à l'argon U, est recuit à 1100°C pendant 6 jours et refroidit normalement.

Les rayons X révèlent une seule phase CeRu<sub>2</sub> de paramètre de maille a<sub>0</sub> identique à la valeur précédente. Les joints de grains sont visibles par la métallographie (fig.I.3b) ; le fond gris de CeRu<sub>2</sub> est entaché de points noirs. Wilhelm et Hillenbrand<sup>(21)</sup> attribuent ces taches à des oxydes de Cérium.

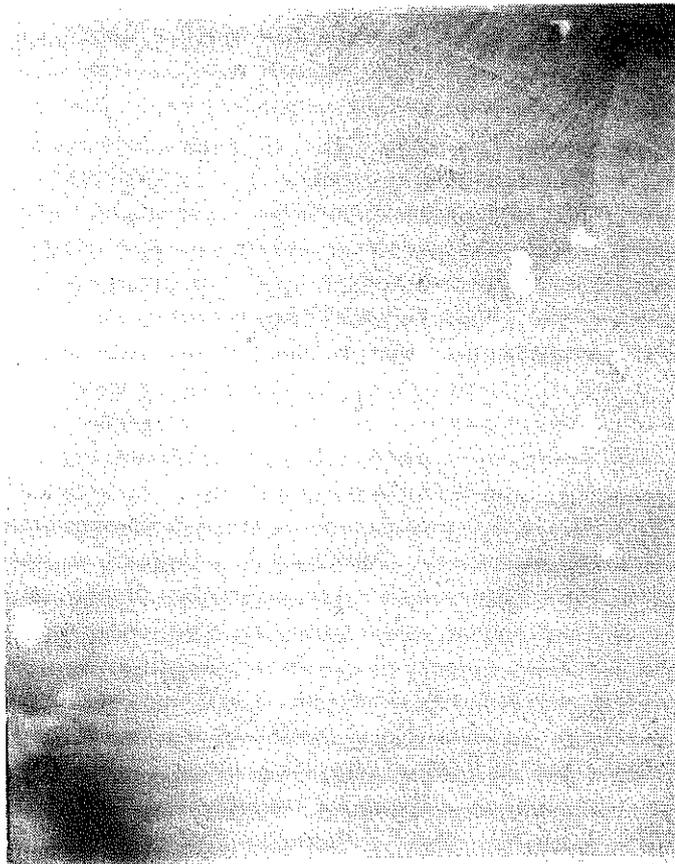
Cependant, l'observation à la microsonde révèle la présence de silicium dans une couche superficielle provenant de la réduction du quartz suivie de la diffusion de silicium dans l'échantillon.



(a)



(b)



I.3a : Le brut de fusion

- le  $\text{CeRu}_2$
- les cristaux blancs de Ru
- et un mélange de  $\text{CeRu}_2$  et  $\text{Ce}_\beta$  provoquant l'eutectique.

I.3b : Après traitement à  $1100^\circ\text{C}$  dans ampoule de quartz

- on voit apparaître les joints des grains.
- les tâches noirs correspondent probablement à des oxydes de Ce.

I.3c : Après traitement à  $1300^\circ\text{C}$  pendant 16 H les points blancs sont probablement du Ru libre.

b) CeRu<sub>2</sub>II :

Pour éviter la diffusion de silicium, l'alliage est alors enfermé dans un container en tantale ; le tout étant scellé dans un tube de quartz sous vide primaire est soumis à un traitement thermique à 1100° pendant 11 jours suivi d'un refroidissement normal.

La métallographie révèle une structure très poreuse ainsi que la présence de Ru presque pur sur les bords de l'échantillon, ce qui est confirmé par la microsonde et par rayons X. Un recuit à plus haute température s'avère donc nécessaire, ce résultat est d'ailleurs confirmé par Wilhelm et Hillenbrand<sup>(21)</sup>.

c) CeRu<sub>2</sub>III et IV :

De l'échantillon CeRu<sub>2</sub>II sont prélevés deux morceaux. Ils sont scellés dans un container de tantale puis recuits respectivement à 1300 (CeRu<sub>2</sub> III) et à 1400°C (CeRu<sub>2</sub> IV) pendant une heure, au four H.F. sous vide secondaire.

Dans les deux cas, l'observation aux rayons X ne révèle qu'une seule phase, CeRu<sub>2</sub>. Mais la valeur de la température critique, on le verra, ne se révélera pas satisfaisante.

d) CeRu<sub>2</sub>V :

On repart alors d'un nouvel alliage brut de fusion, que l'on recuit à 1300°C pendant 3 heures directement dans le four H.F. Une seule phase est détectée aux rayons X. Cependant, la métallographie révèle l'existence de l'eutectique dans les joints de grains.

e) CeRu<sub>2</sub>VI :

On reprend le même processus que précédemment, mais avec une durée de recuit de 16 heures. L'eutectique a alors disparu et les cristaux de CeRu<sub>2</sub> sont plus gros (fig. I.3c).

2) LaRu<sub>2</sub> :

a) LaRu<sub>2</sub>I :

L'alliage brut de fusion, enfermé dans un creuset de tantale, le tout scellé dans une ampoule de quartz sous vide secondaire, est recuit à 1100°C pendant 5 jours.

La métallographie révèle alors du Ru, sur le bord, et deux autres phases (fig. I.4). Les rayons X confirment l'existence de plusieurs phases. Celle dont les raies sont les plus intenses est le composé LaRu<sub>2</sub> de paramètre de maille :  $a_0 = 7,711 \pm 0,001 \text{ \AA}$ .

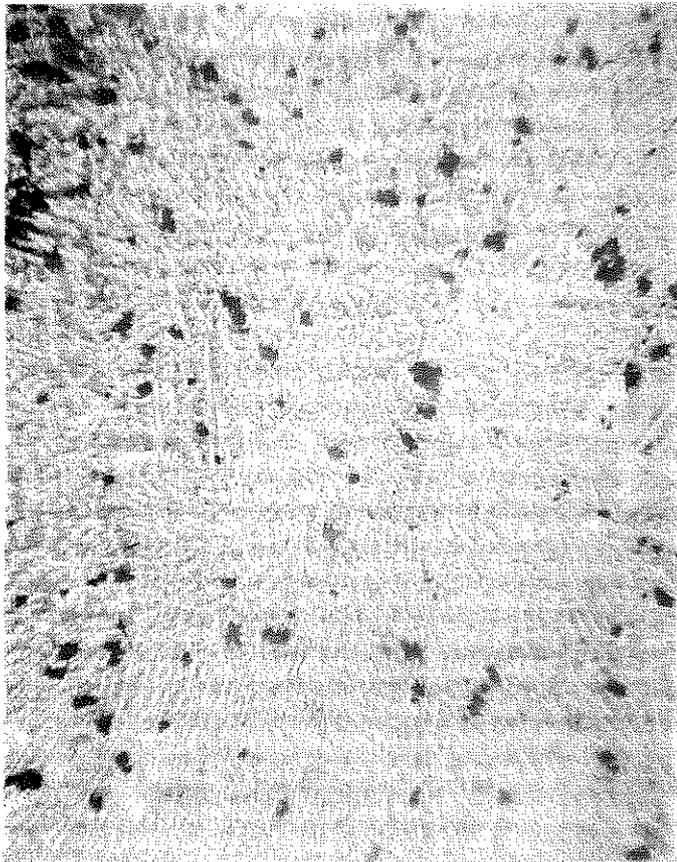
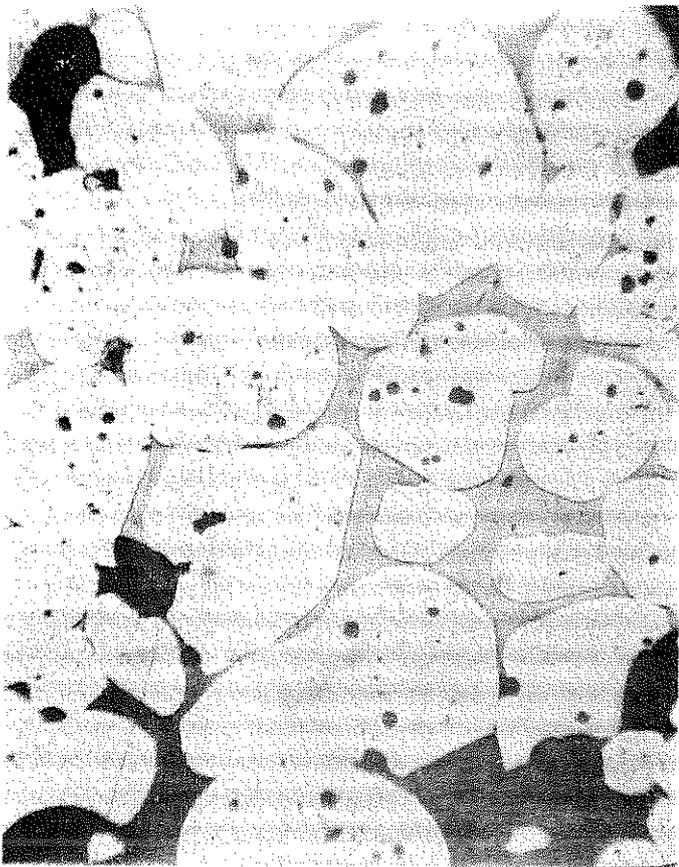


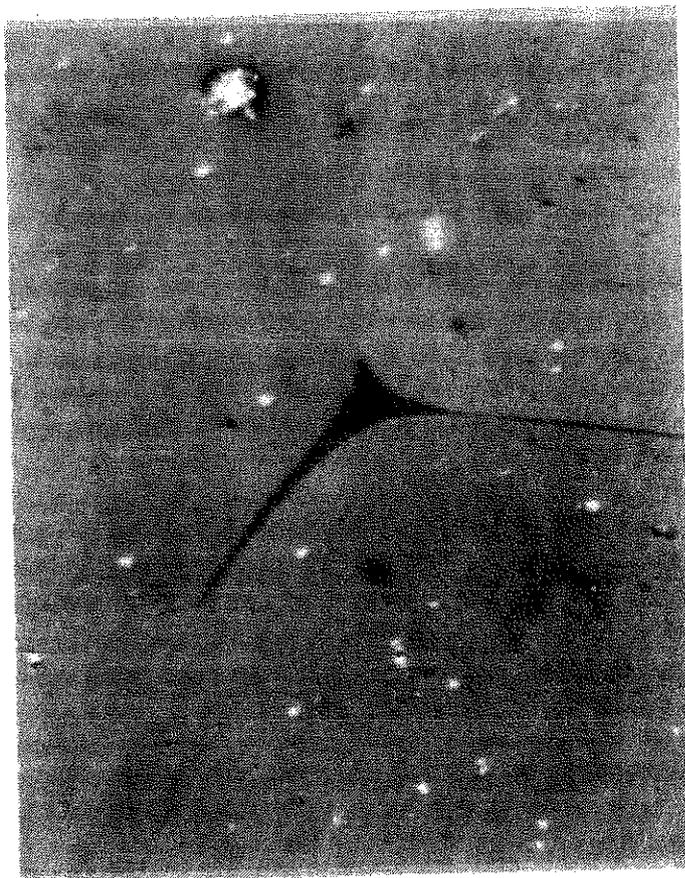
FIG. 4

a. Le brut de fusion



b. Après traitement à 1100°C région  
claire,  $\text{LaRu}_2$ .  
Grise inconnue.  
Taches noires : oxydes de La.

- 4 c - points brillants sont des cristaux de Ru.
- phase riche en La entre les joints de grains.



b) LaRu<sub>2</sub>II :

L'alliage brut de fusion est maintenant recuit à 1100°C pendant 3 heures sous vide secondaire, dans le four H.F. Le paramètre de maille du composé LaRu<sub>2</sub>II est identique au précédent. Des traces de phases non identifiées sont encore présentes. Une comparaison du diagramme de rayons X avec celui obtenu pour LaRu<sub>2</sub>I indique toutefois que ces phases ne sont pas identiques.

c) LaRu<sub>2</sub>III :

Le traitement d'homogénéisation a eu lieu dans le four H.F. et sous vide secondaire aussi, mais à 1300°C et pendant 24 heures. L'échantillon est posé sur 3 pointes de tantale afin d'éviter tout contact thermique avec la sole.

On obtient ainsi un échantillon relativement plus homogène (fig. 4c). La phase étrangère présente entre les joints de grains est moins abondante et les grains de LaRu<sub>2</sub> sont plus gros. Seules les raies de LaRu<sub>2</sub> sont observées aux rayons X donnant un paramètre de maille :  $a_0 = 7,719 \pm 0,002 \text{ \AA}$ .

### III - CONTROLE AU MOYEN DE LA TRANSITION SUPRACONDUCTRICE

L'étude de la transition supraconductrice, température critique et largeur de transition, a été utilisée comme moyen de contrôle. On sait en effet que des inhomogénéités dans un échantillon créent une distribution de  $T_c$  provoquant ainsi l'élargissement de la transition. La température critique est d'autre part sensible à la présence d'impuretés qui ne sont visibles ni aux R.X., ni à la microsonde.

#### A) Méthode expérimentale.

La transition a été détectée par la variation de la susceptibilité alternative avec la température pour tous les échantillons sauf pour l'échantillon CeRu<sub>2</sub>I, pour lequel on a mesuré la variation de la résistance électrique par la méthode "4 fils".

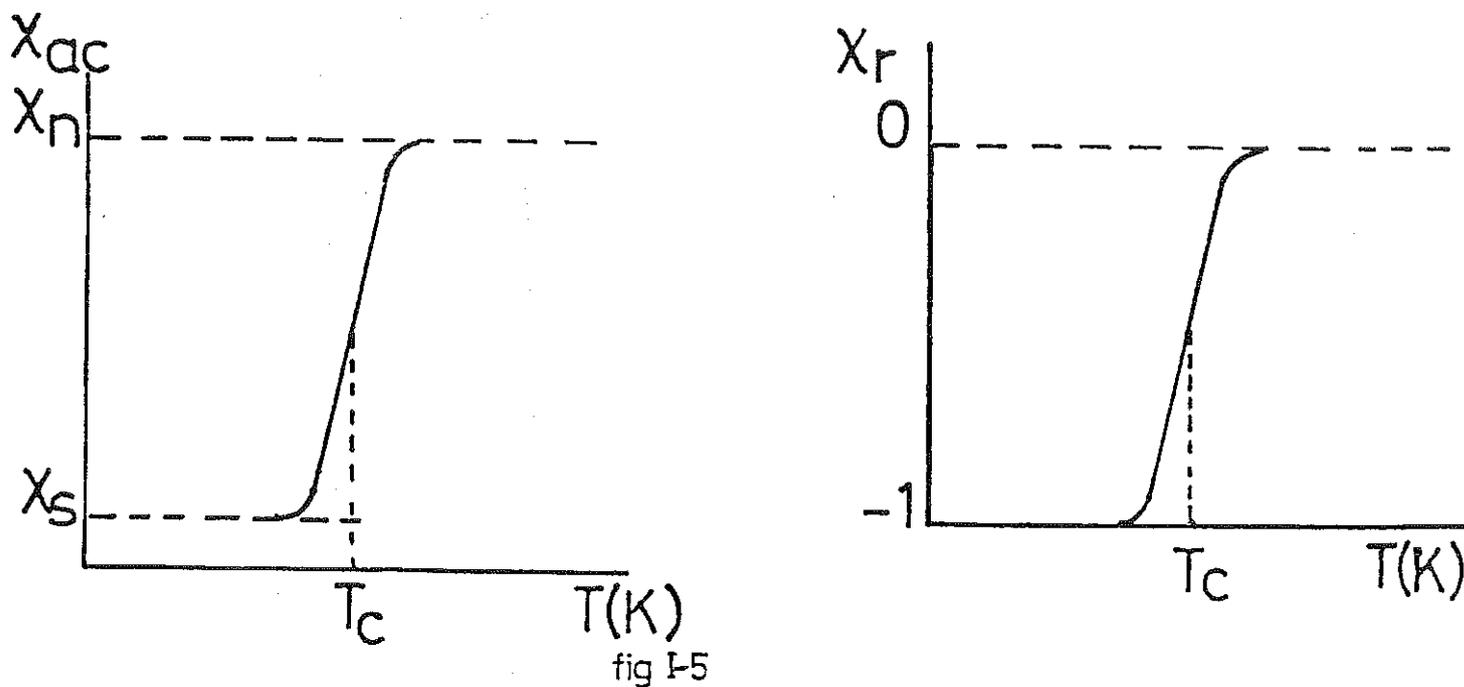
La susceptibilité alternative (20 Hz) est suivie à l'aide d'un pont de mutuelle inductance. Le cryostat, construit par Peyrard, permet

de faire des mesures entre 1,2 et 12 K. La stabilité de la température est de  $10^{-4}$  K pendant 1 heure à 7,2 K. Le champ maximum créé par la bobine est de 2,96 Oe.

La mesure de résistivité a été réalisée par Haen et Lapierre.

### B) Résultats.

Les courbes de transitions de  $\text{CeRu}_2$  et  $\text{LaRu}_2$  sont présentées sur les figures I.6 et I.7. Afin de faciliter leur présentation elles sont produites dans un diagramme susceptibilité réduite  $\chi_r$ , température T (fig. I.5).



Si  $\chi_N$  correspond à la valeur de la mutuelle à l'état normal,  $\chi_S$  celle à l'état supraconducteur et  $\chi$  celle correspondant à un état intermédiaire,  $\chi_r$  sera donnée par la relation :

$$\chi_r = - \frac{\chi_N - \chi}{\chi_N - \chi_S}$$

$\chi_r$  varie alors entre 0 et - 1.

La température critique est définie à mi-hauteur de la transition, et la largeur  $\Delta T$  de transition entre 10 % et 90 % de la transition. Les résultats sont regroupés dans le tableau n° 1.

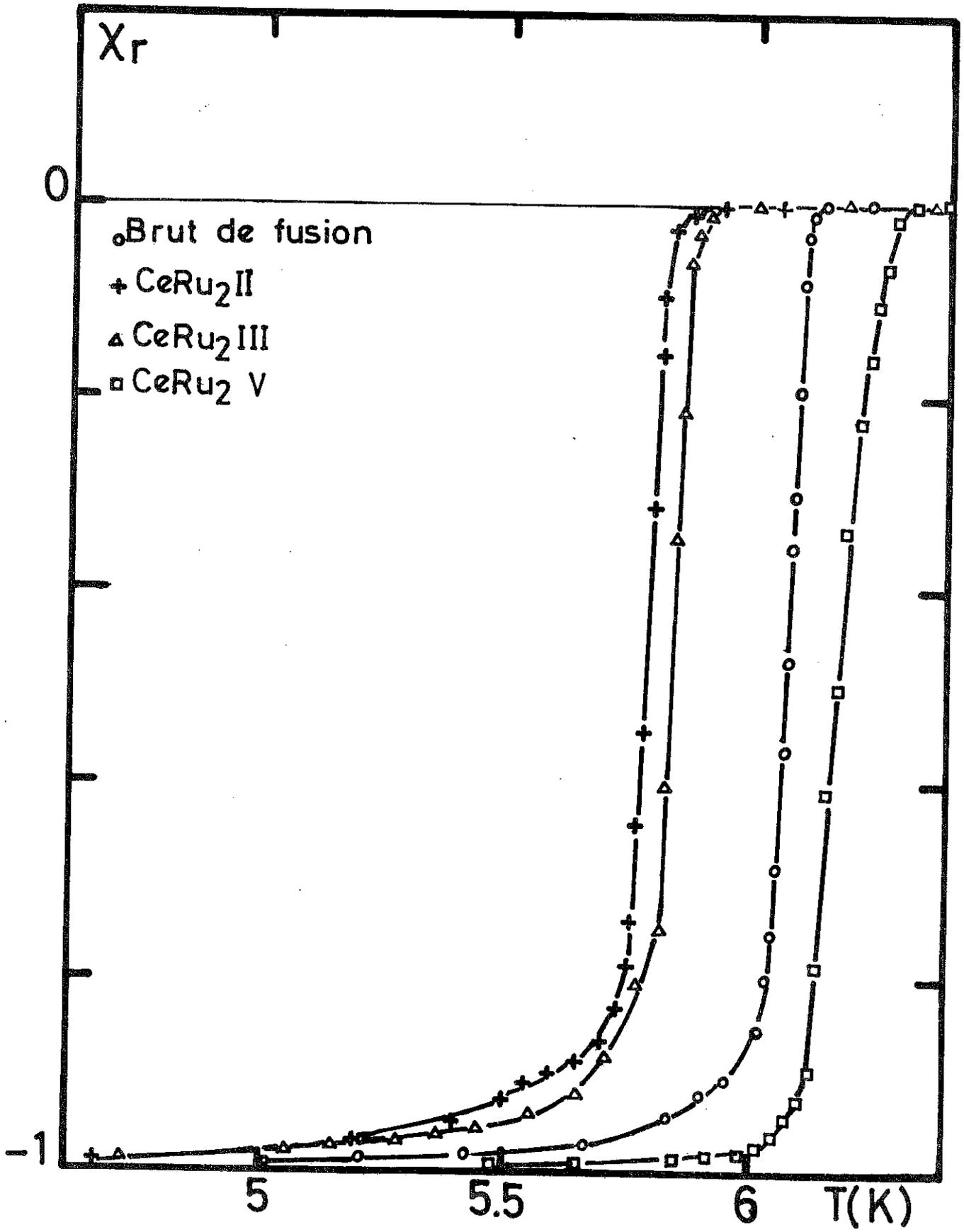


fig.I-6

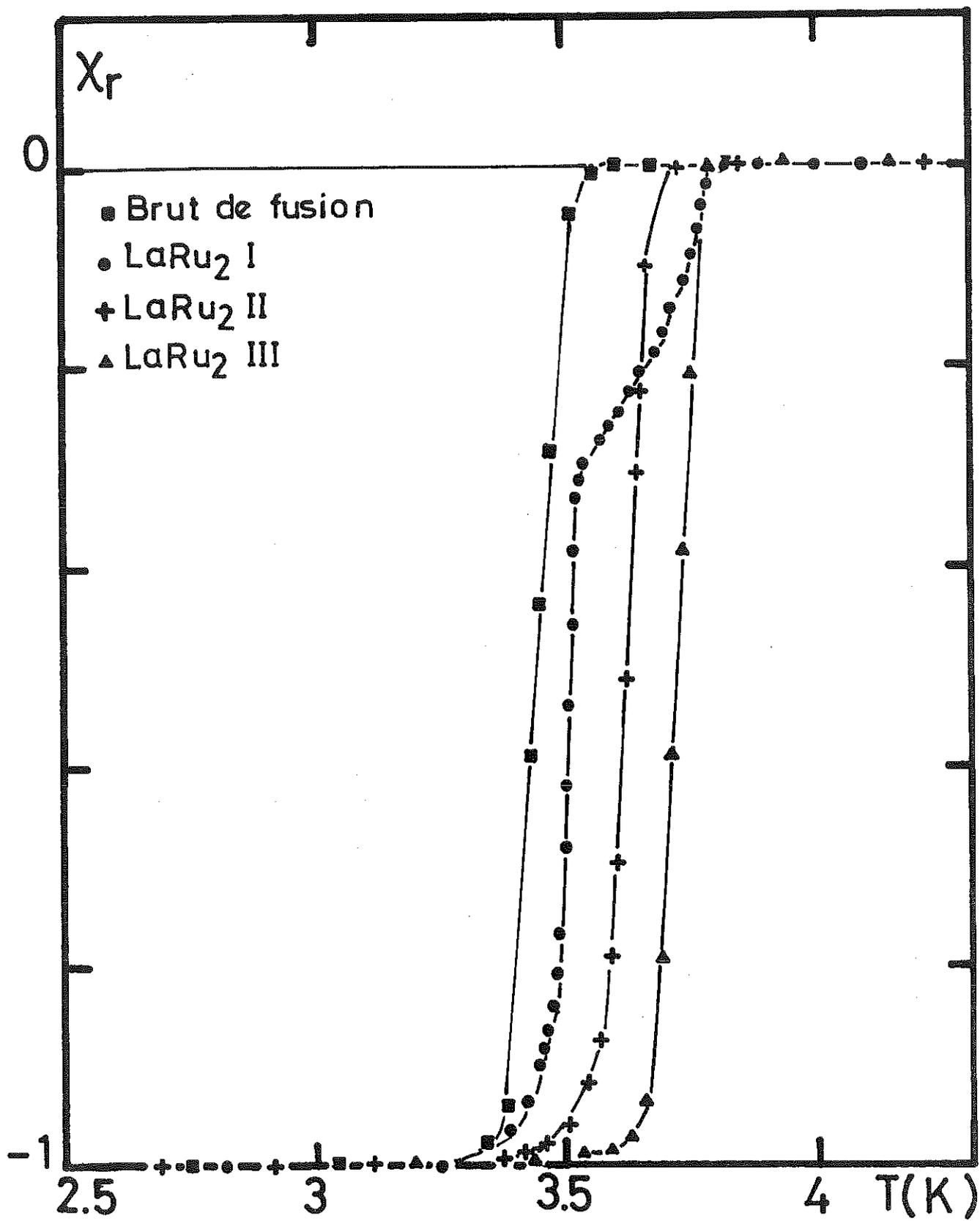


fig. I-7

TABLEAU N° 1

|                   | Echantillon<br>n° | Traitement                                  | T <sub>c</sub><br>K | ΔT <sub>c</sub><br>K          |
|-------------------|-------------------|---|---------------------|-------------------------------|
| CeRu <sub>2</sub> | brut              |   | 6,08 K              | 0,14                          |
|                   | I                 | 1100°C - 6 jours<br>dans quartz             | 6,13                | 0,05<br>(mesure<br>résistive) |
|                   | II                | 1100°C - 11 jours<br>dans tantale et quartz | 5,82                | 0,22                          |
|                   | III               | 1300°C tantale four<br>H.F. - 2 h           | 5,83                | 0,19                          |
|                   | IV                | 1400°C tantale four<br>H.F. - 3 h           | 5,81                | 0,17                          |
|                   | V                 | 1300°C - 3 h<br>four H.F.                   | 6,17                | 0,14                          |
|                   | VI                | 1300°C - 24 h<br>four H.F.                  | 6,17                | 0,14                          |
| LaRu <sub>2</sub> | brut              |   | 3,45                | 0,11                          |
|                   | I                 | 1100°C - 5 jours<br>tantale                 | 3,5-3,71            | 0,29                          |
|                   | II                | 1100°C - 4 h dans<br>H.F.                   | 3,62                | 0,11                          |
|                   | III               | 1300°C - 24 h dans<br>H.F.                  | 3,72                | 0,08                          |

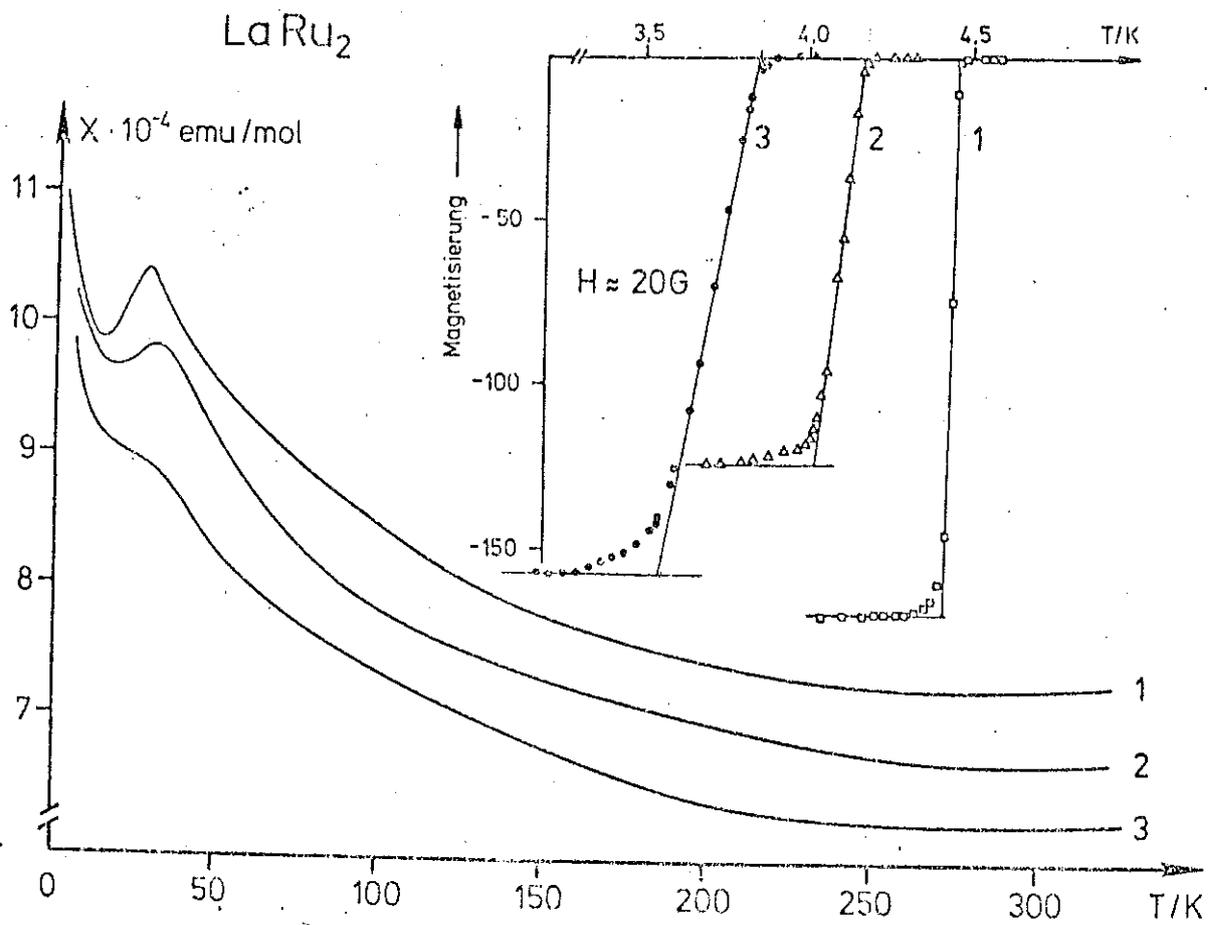
C) Discussion.

1) CeRu<sub>2</sub> :

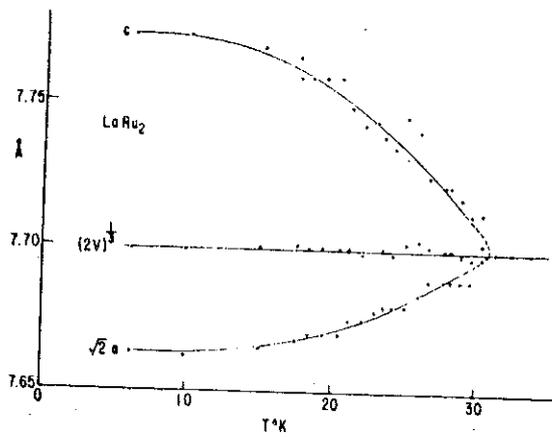
Les échantillons II, III et IV ont les  $T_c$  les plus basses, ils ont été en contact au cours du recuit avec un creuset en tantale. Un recuit à une température plus élevée (III et IV) n'a rien amélioré. Cela nous amène à conclure que le tantale doit diffuser et être présent à l'état d'impureté abaissant  $T_c$ . Le recuit sous vide dans four H.F. à 1300°C résoud les deux aspects, absence d'impureté et meilleure homogénéisation.

En fait cette conclusion doit être nuancée. Engel rapporte une  $T_c$  de 6,18 K<sup>(23)</sup> pour un échantillon scellé dans un container en tantale et recuit à 1300°C pendant 24 heures. De plus Joseph, Gschnaidner et Koskimaki<sup>(22)</sup> ayant préparé au four arc deux échantillons dont les  $T_c$  sont de 6,18 K et 5,9 K estiment que c'est la présence, dans la proportion de 1,9 %, de la phase riche en cérium  $\gamma$  (solution solide  $\gamma$ Ce-Ru) qui est responsable de l'abaissement de  $T_c$  dans le deuxième échantillon.

FIG. 1.8



(a) d'après réf. (23)



(b) d'après réf. (24)

2) LaRu<sub>2</sub> :

L'examen des transitions supraconductrices en parallèle avec les traitements thermiques et les contrôles métallographiques et cristallographiques révèle dans le cas du composé LaRu<sub>2</sub> une situation plus complexe.

D'une part, on n'a pas pu obtenir un échantillon complètement monophasique. D'autre part, si l'on attribue la variation de la susceptibilité à la phase majoritaire identifiable par indexation des clichés X avec LaRu<sub>2</sub> on doit constater que la transition supraconductrice est très liée au mode d'élaboration.

On peut identifier, au moins trois causes pour expliquer cette incertitude:

- le diagramme de phase La-Ru est inconnu ;
- les traitements thermiques n'ont pas permis d'atteindre l'état d'équilibre. Effectivement, la transition de LaRu<sub>2</sub>I en escalier traduit une structure inhomogène que l'on observe en métallographie et rayons X. Pour un temps de recuit plus long, la T<sub>c</sub> s'élève, cas de LaRu<sub>2</sub>II et LaRu<sub>2</sub>III. Notons que dans ce cas la transition est étroite.
- la possibilité d'une transformation structurale (type martensitique) à basse température dont l'apparition et l'importance dépendent, tout à la fois des conditions d'élaboration et de refroidissement dans le cryostat.

A notre sens, cette dernière hypothèse doit être envisagée très sérieusement, dans notre cas au vu des résultats suivants.

Engel<sup>(23)</sup> a préparé trois échantillons de LaRu<sub>2</sub> en faisant varier les conditions de fusion et de trempe (ne les maîtrisant d'ailleurs pas totalement). La susceptibilité  $\chi_0$  en fonction de la température (fig. 8a) de ces trois échantillons présente une anomalie vers 30 K, d'amplitude différente, la plus importante ayant lieu pour l'échantillon de T<sub>c</sub> la plus élevée et de largeur de transition la plus étroite (n° 1). Pour ce dernier composé, les mêmes auteurs mettent en évidence, l'apparition d'une distorsion cubique tétragonale à 30 K (fig. 8b)<sup>(24)</sup>.

L'exemple des composés A15 (V<sub>3</sub>Si, Nb<sub>3</sub>Sn) nous apprend que l'importance de cette transformation est très liée aux conditions d'élaboration<sup>(25)</sup>.

Enfin on note dans ZrV<sub>2</sub> et HfV<sub>2</sub><sup>(26)</sup> de même structure C15, pour lesquels l'instabilité structurale est mise en évidence à

$T_0$  compris entre 120 et 130 K, tout à la fois une dispersion dans les  $T_c$  mesurées (HfV<sub>2</sub> : 8,72 ; 8,85 ; 8,95 K avec une largeur  $\Delta T_c < 0,1$  K) et une structure en escalier dans la transition supraconductrice, liée à un mélange de partie transformée et non transformée de l'échantillon ZrV<sub>2</sub>. La susceptibilité magnétique présente aussi une anomalie à haute température<sup>(27,28)</sup>.

#### IV - CONCLUSION

L'élaboration des composés CeRu<sub>2</sub> et plus encore LaRu<sub>2</sub> est très délicate. Concernant CeRu<sub>2</sub> nous disposons d'échantillons présentant une seule phase et dont la température critique est très proche des valeurs les plus élevées publiées. Pour LaRu<sub>2</sub> il y a manifestement un problème métallurgique à résoudre.

Parallèlement à ce travail d'optimisation des conditions métallurgiques, les échantillons produits étaient utilisés immédiatement pour la préparation d'hydrure stable et l'étude de leurs propriétés supraconductrices et magnétiques. Au regard des modifications importantes introduites par l'hydrogène, l'influence des variations d'état métallurgique apparaît, pour le moment, comme mineure.

C H A P I T R E    I I

---

HYDROGENATION

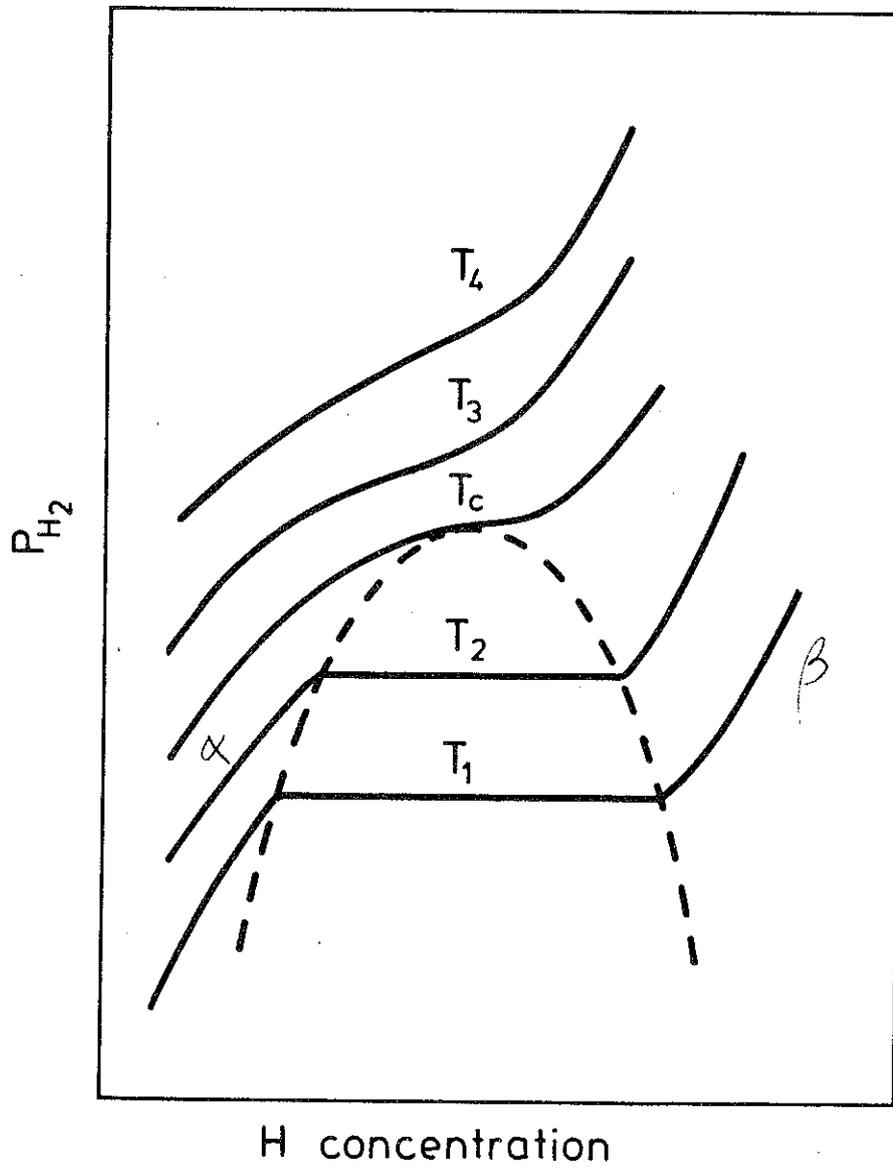


FIG. II.1

Représentation schématique des isothermes  $p(x)$  des systèmes métal-hydrogène (30)

## I - LES CARACTERISTIQUES DE TYPE THERMODYNAMIQUE

### A) Les isothermes d'hydrogénation.

A température constante, la variation de la concentration en hydrogène absorbé  $X$ , en fonction de la pression  $p_{H_2}$  est typiquement représentée sur la figure II.1<sup>(30)</sup>. L'isotherme  $p_{H_2}(x)$  comprend trois parties<sup>(48)</sup>.

#### 1) La solution solide $\alpha$ :

Cette partie correspond aux faibles valeurs de  $x$ . Tout apport d'excès d'hydrogène entraîne une faible augmentation de  $X$  et une augmentation rapide de  $p$ . Cette phase correspond à la solution d'hydrogène dans le composé, soit la phase  $\alpha$ . La variance vaut 2.

#### 2) Le palier :

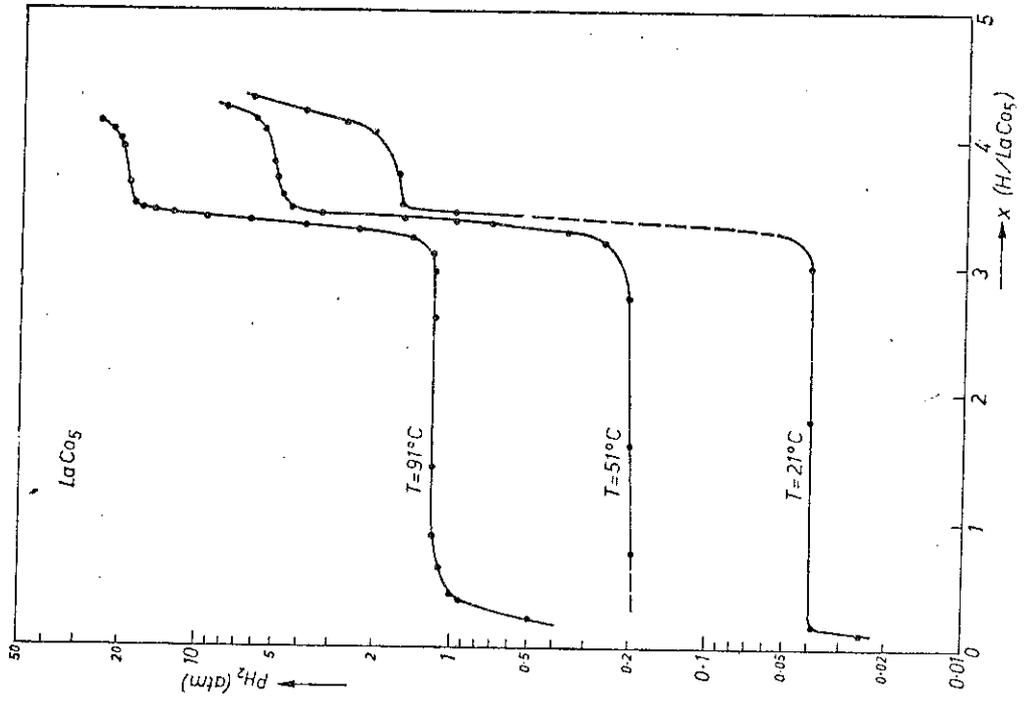
Avec l'augmentation de  $x$ , une nouvelle phase  $\beta$  qui coexiste avec la phase  $\alpha$  apparaît. La phase  $\alpha$  se transforme continuellement en la phase  $\beta$  lors de l'absorption, et vice-versa lors de la désorption. Cette réaction se produit à pression constante, en accord avec la règle des phases (la variance vaut 1). Cette pression caractéristique du composé étudié est désignée par le terme "pression de dissociation", ou pression d'équilibre ; et la partie correspondante de l'isotherme par le terme "palier" ou "plateau".

#### 3) Domaine de la phase $\beta$ seule :

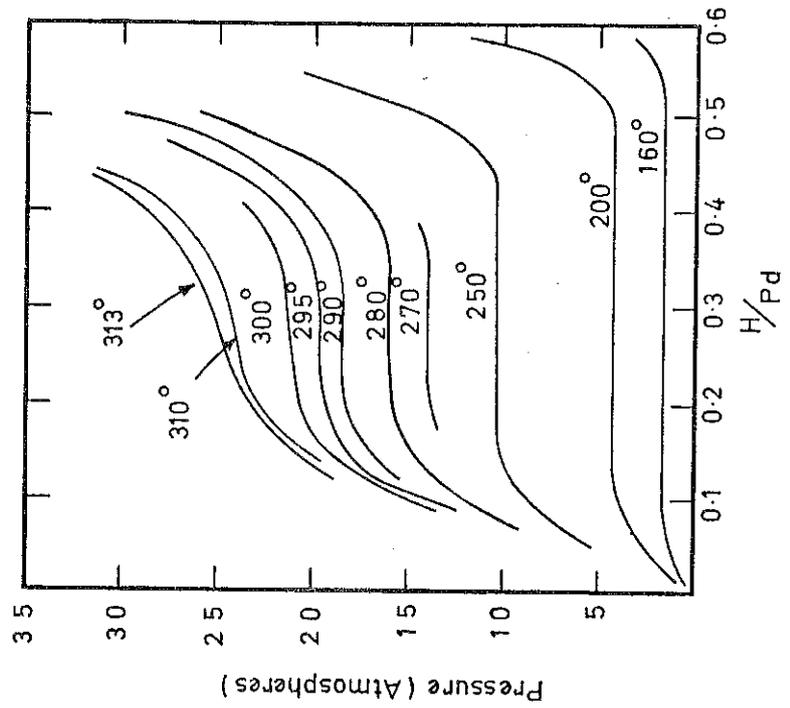
Cette troisième partie correspond aux fortes valeurs de  $x$ .  $x$  varie de nouveau peu,  $p$  varie rapidement. Dans cette partie, seule la phase  $\beta$  existe et continue de s'enrichir quand la pression augmente.

La figure II.2 représente des exemples pris dans la littérature. Certaines isothermes comprennent plusieurs parties, qui correspondent à l'existence de plusieurs phases hydrurées, comme dans  $LaCo_5$ <sup>(31)</sup> (fig. II.2b).

FIG. II.2



(b) réf. 31



(a) réf. 4

## B) Influence de la température.

Lorsque la température augmente, la largeur du plateau diminue et la pression de dissociation augmente. Au-delà d'une température critique  $T_c$  le domaine diphasé disparaît, les branches  $\alpha$  et  $\beta$  se rejoignent par un point d'inflexion (fig. II.1 et II.2a)<sup>(4)</sup>.

## II - PREVISION DE LA FORMATION DES HYDRURES

Miedema et al. ont établi un modèle théorique permettant de prévoir la formation et la stabilité des hydrures ternaires des composés intermétalliques<sup>(32,33,34)</sup>. La stabilité de l'hydrure est estimée à partir des chaleurs de formation des alliages et des hydrures binaires des éléments constituant l'alliage.

### A) Description du modèle de Miedema.

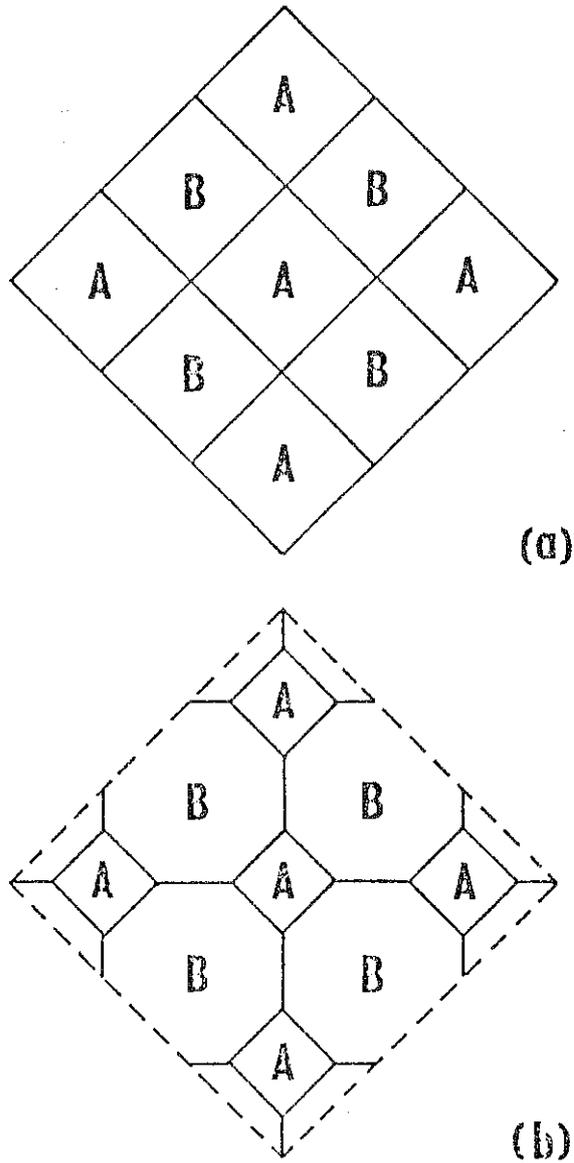
#### 1) Alliages binaires :

Miedema part de l'hypothèse que les atomes dans un alliage conservent leur identité, c'est-à-dire que les mailles Wigner-Seitz de l'alliage sont semblables à celles des différents métaux purs<sup>(31,32,34)</sup>. A la jonction des mailles différentes apparaît une double discontinuité (voir fig. II.3) :

- discontinuité relative au potentiel chimique  $[\phi^*]$  qui provient de la différence d'électronégativité des constituants ;
- discontinuité due à la densité électronique  $n_W$ .

La différence d'électronégativité conduit au transfert d'électron du métal le plus électropositif vers le métal le plus électronégatif. Cela constitue une contribution négative à l'énergie de formation de l'alliage.

La différence de densité électronique  $\Delta n_W$  correspond au contraire à une contribution positive à cette énergie. Miedema a montré que l'énergie de formation d'un alliage binaire peut être décrite avec précision par la formule :



**FIG. II.3** : représentation schématique d'un alliage binaire selon le modèle de Miedema.

- a) mailles atomiques à leur taille originelle ;
- b) mailles atomiques après le transfert de charge entre atomes différents <sup>(31,34)</sup>.

$$\Delta H(AB_n) = f(c) [- eP (\Delta\phi^*)^2 + Q(\Delta n_W^{1/3})^2 ] \quad (30,35) \quad (II.1)$$

où  $f(c)$  est une fonction simple de la concentration,  $n_W$  peut être déduite des compressibilités des métaux purs. Les valeurs de  $P$  et  $Q$  varient selon les séries d'alliages décrites. Elles sont déterminées expérimentalement d'après les énergies de formation des alliages.

Miedema a ainsi montré que la contribution des effets de premiers voisins est dominante dans les effets énergétiques des alliages de métaux de transition ou de métaux alcalins.

## 2) Hydrides d'alliages binaires :

Une extension du modèle de Miedema peut décrire les réactions de l'hydrogène avec les composés de métaux de transition. On peut imaginer que l'hydrogénation se fait en deux étapes :

- la molécule d'hydrogène  $H_2$  est dissociée en deux atomes  $H$  adsorbés ensuite à la surface du métal ;
- les atomes adsorbés diffusent dans le réseau et s'allient au métal soit pour former une solution solide ( $\alpha$ ), soit un composé ( $\beta$ ).

Ce processus s'accompagne d'une variation d'entropie  $\Delta S = - 30 \pm 6$  cal/g mole K<sup>(31,32,33)</sup>, qui est due à l'entropie de l'hydrogène gazeux, la contribution de l'hydrogène dans le solide étant très faible.

Dans un composé intermétallique  $A B_n$  ( $n \geq 1$ ) tel que seul l'atome  $A$  attire l'hydrogène pour former un hydrure stable  $AH_x$  l'hydrogène commencera par séparer les atomes de type  $A$  des atomes de type  $B$ . La surface de contact entre  $A$  et  $B$  est réduite tandis que celle entre  $A$  et  $H$  et par conséquent celle entre  $B$  et  $H$  augmente.

L'hydrure ternaire devient alors un mélange mécanique de  $A H_m$  et  $B H_n$  et l'enthalpie d'hydruration s'écrit :

$$\Delta H(AB_n H_{2m}) = \Delta H(AH_m) + \Delta H(B H_n) - \alpha \Delta H(AB_n) \quad (II.2)$$

$\alpha$  est une constante traduisant le fait que tous les contacts  $A-B$  ne sont pas rompus.  $\alpha$  prend les valeurs 0,4 , 0,6 , 0,8 , 0,9 pour  $n = 1, 2, 3$  ou 5<sup>(30,36)</sup>.

Pour qu'un hydrure ternaire soit stable à la température ambiante et sous une pression de 1 atmosphère, il faut que l'enthalpie

de formation calculée par la formule II.2 soit plus petite que  
 $\Delta H = - T \Delta S = - 9 \pm 2 \text{ kcal/mole H}_2$  (33).

B) Application aux hydrures R - Ru<sub>2</sub> (R = terres rares).

Dans le modèle de Miedema, le La représente la série des terres rares. Nous reproduisons ci-dessous, le calcul typique, pour LaRu<sub>2</sub>, de l'enthalpie de formation de l'hydrure ternaire LaRu<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

D'après la formule II.2, nous écrivons :

$$\Delta H(\text{LaRu}_2\text{H}_4) = \Delta H(\text{LaH}_2) + \Delta H(\text{Ru}_2\text{H}_2) - 0,6 \Delta H(\text{LaRu}_2)$$

Les valeurs de  $\Delta H(\text{LaH}_2)$  et  $\Delta H(\text{Ru}_2\text{H}_2)$  sont prises dans la référence 33.

Le troisième terme est calculé de la façon suivante. D'après la formule II.2 l'enthalpie de formation d'un alliage s'écrit :

$$\Delta H = f(c) [\dots] \text{ d'où l'on déduit } [\dots] = \frac{\Delta H}{f(c)}.$$

Le terme entre crochets est indépendant de la concentration et peut être déduit de l'enthalpie de formation de LaRu, qui est connue<sup>(33)</sup>. Il suffit donc de connaître  $f(c)$  pour LaRu et LaRu<sub>2</sub> qui sont notés respectivement  $f_1(c)$  et  $f_2(c)$  pour calculer  $\Delta H(\text{LaRu}_2)$ .

$$\Delta H(\text{LaRu}_2) = \frac{f_2(c) \Delta H}{f_1(c)} (\text{LaRu})$$

Pour un alliage de deux éléments A et B de concentration respectif  $c_A$  et  $c_B$ ,  $f(c)$  se met sous la forme suivante :

$$f(c) = f(c_A^s, c_B^s) \times g(c_A, c_B) \quad (35)$$

avec  $f(c_A^s, c_B^s) = c_A^s c_B^s [1 + 8(c_A^s c_B^s)^2]$

$$c_A^s = c_A V_A^{2/3} / (c_A V_A^{2/3} + c_B V_B^{2/3})$$

$$c_B^s = c_B V_B^{2/3} / (c_B V_B^{2/3} + c_A V_A^{2/3})$$

et  $g(c_A, c_B) = 2 \frac{c_A V_A^{2/3} + c_B V_B^{2/3}}{V_A^{2/3} + V_B^{2/3}}$

où V représente le volume molaire. La valeur de  $V^{2/3}$  est tabulée dans la référence 35.

On obtient ainsi :

$$f(c)_2 = 0,33 \text{ pour } \text{LaRu}_2$$

et  $f(c)_1 = 0,31$  pour  $\text{LaRu}$ .

$$\text{D'où la valeur de } \Delta H(\text{LaRu}_2) \approx - 11 \text{ kcal/mole } \text{LaRu}_2.$$

On obtient alors :

$$\begin{aligned} \Delta H(\text{LaRu}_2\text{H}) &= \Delta H(\text{LaH}_2) + \Delta H(\text{Ru}_2\text{H}_2) - 0,6 \Delta H(\text{LaRu}_2) \\ &= - 50 + 8 + 0,6 \times 11 \\ &= - 35 \text{ kcal/mole } \text{LaRu}_2\text{H}_4 \end{aligned}$$

Soit  $\Delta H(\text{LaRu}_2\text{H}_4) \approx - 18 \text{ kcal/mole } \text{H}_2.$

Ce calcul prévoit donc la formation d'hydrure stable à la température ambiante et sous une atmosphère pour les  $\text{RRu}_2$ . Cette prévision trouve une confirmation dans les résultats préliminaires de Shaltiel<sup>(14)</sup> et al. que nous reproduisons dans le tableau ci-dessous.

TABLEAU 2

| Composés       | $\text{LaRu}_2$ | $\text{GdRu}_2$ | $\text{YRu}_2$ | $\text{CeRu}_2$ | $\text{ThRu}_2$ |
|----------------|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|-----------------|
| $n_{\text{H}}$ | 4,5             | 3,7             | 3,3            | 5,2             | 5               |

$n_{\text{H}}$  est le nombre d'atomes d'hydrogène absorbés par formule  $\text{R-Ru}_2$ .

III - HYDROGENATION DES COMPOSES  $\text{CeRu}_2$  et  $\text{LaRu}_2$

Les premiers essais d'hydrogénation ont eu lieu au C.R.T.B.T. Mais, vu les difficultés à obtenir et à caractériser les hydrures, nous avons été conduits à travailler en collaboration avec Mr Fruchart, et son équipe dans la section de Génie Physique de l'ENSEGP, I.N.P.G.

A) Dispositif expérimental et mode opératoire.

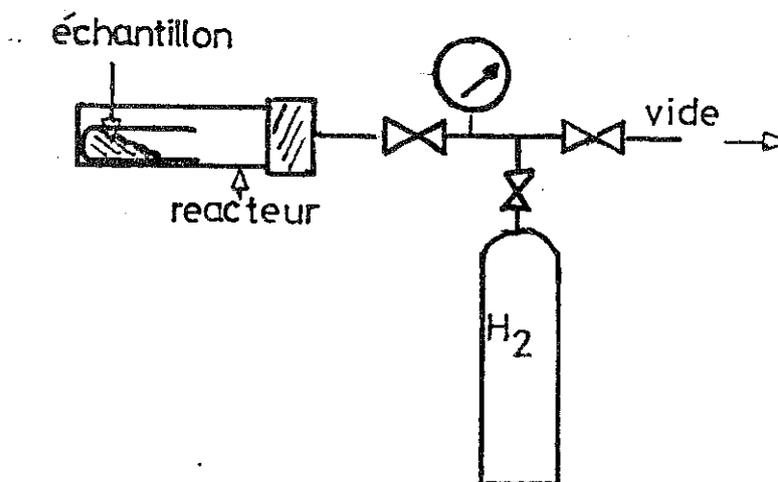


fig II 4

L'échantillon, massif ou en petits morceaux, est placé dans un tube de pyrex afin d'éviter les réactions avec les parois du réacteur. L'ensemble est introduit dans le réacteur. Le dispositif est mis sous vide secondaire et l'étanchéité est vérifiée puis l'hydrogène sous pression est introduit.

B) Absorption.

1)  $\text{CeRu}_2$  :

Une préactivation a été d'abord tentée en effectuant plusieurs cycles haute pression (10 bar) basse pression (vide secondaire). La pression de 10 bar est ensuite introduite et l'échantillon est laissé ainsi pendant 4 jours.

Une deuxième méthode consiste à introduire une pression de

FIG. II.5

Grain de LaRu H<sub>x</sub>, grossissement 300

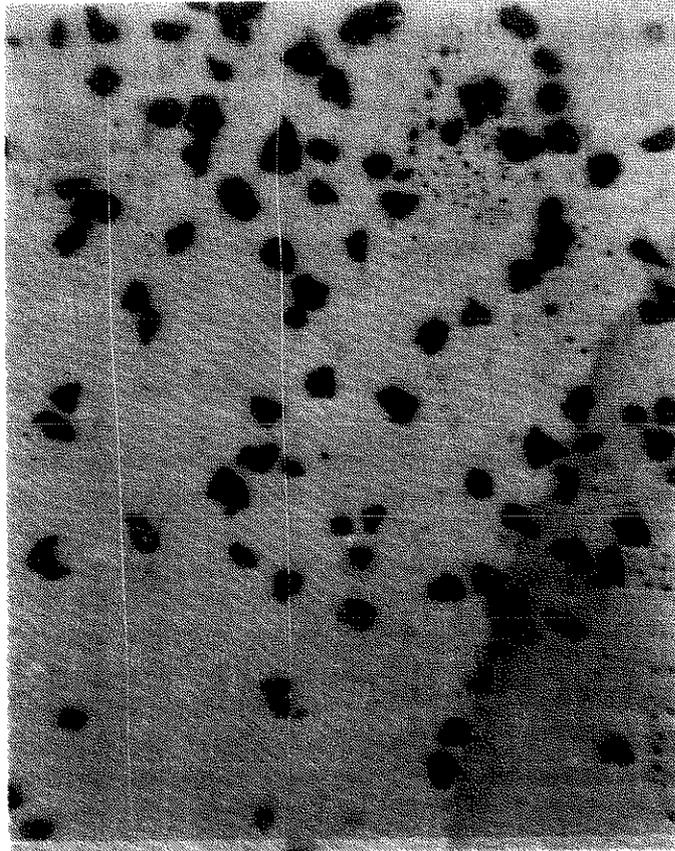
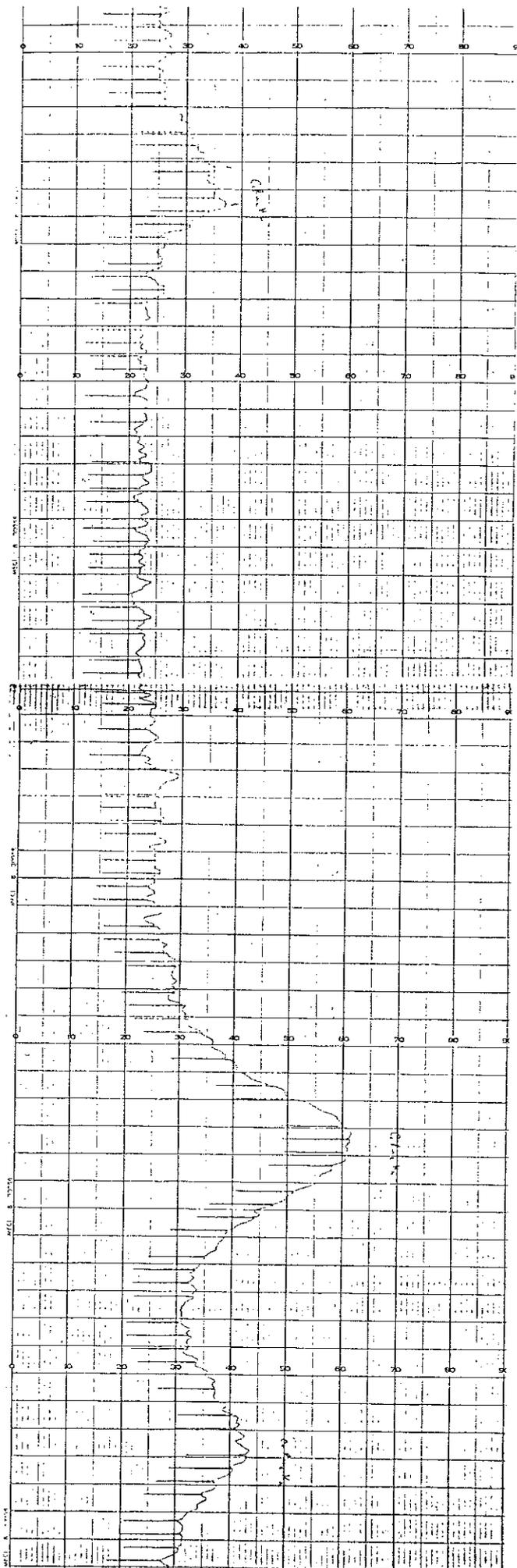


FIG. II.6

$\text{CeRu}_2\text{H}_x$



110 bar dans le réacteur et à laisser l'échantillon absorber pendant un temps assez long (24 heures ou 96 heures). Dans les deux cas, l'échantillon se décompose en poudre fine d'environ 20  $\mu$  (voir photo fig. II.5).

Le diagramme de rayons X réalisé sous vide primaire à l'aide d'une chambre Seeman Bohlin révèle que les raies de  $\text{CeRu}_2$  disparaissent et que la structure cubique est conservée, les raies sont élargies et le spectre est déplacé vers les petits angles (fig. II.9b). Le paramètre de maille moyen, calculé sur les raies 220,311 et 222, vaut

$$a_H = 8,40 \text{ \AA}$$

soit une dilatation du paramètre d'environ 12 % (voir tableau 3).

Le profil des raies de l'hydruure obtenu par microphotomètre est représenté sur la figure II.6.

Concernant la structure et le paramètre de maille les deux méthodes d'hydrogénation conduisent aux mêmes résultats. Une différence pourrait apparaître sur la concentration x d'hydrogène et l'homogénéité de cette concentration, mais l'avancement du travail ne nous permet pas de conclure sur ce point. A ce stade, nous concluons que nous avons réalisé une hydrogénation presque complète (absence de raies de  $\text{CeRu}_2$ ).

## 2) $\text{LaRu}_2$ :

Dans ce cas, seule la deuxième méthode a été utilisée (pression 110 bar). Des résultats semblables au  $\text{CeRu}_2$  ont été obtenus : disparition des raies de  $\text{LaRu}_2$ , déplacement des raies vers les petits angles et élargissement des raies (fig. II.10b et fig. II.7). Le paramètre de maille calculé comme pour le  $\text{CeRu}_2\text{H}_x$  vaut :

$$a_H = 8,42 \text{ \AA}$$

soit une dilatation relative de 9 %. Nous avons résumé dans le tableau n° 3 ci-dessous les résultats cristallographiques obtenus.

FIG. II.7

$\text{LaRu}_2\text{H}_x$

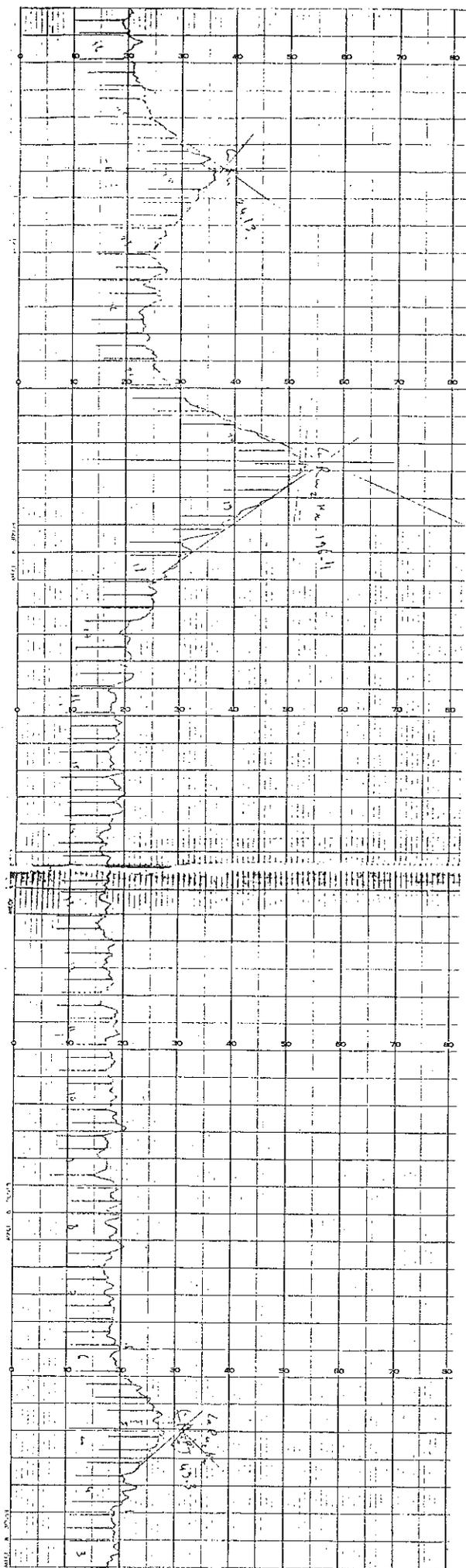


TABLEAU 3

|                   | $a_o(\text{\AA})$ | $a_H(\text{\AA})$ | $\frac{\Delta a}{a}$ |
|-------------------|-------------------|-------------------|----------------------|
| CeRu <sub>2</sub> | 7,535             | 8,40              | 12 %                 |
| LaRu <sub>2</sub> | 7,711             | 8,42              | 9 %                  |

C) Désorption de l'hydrure CeRu<sub>2</sub>H<sub>x</sub>.

La désorption de l'hydrure de CeRu<sub>2</sub> avec retour au composé initial CeRu<sub>2</sub> a pu être menée à bien.

1) Mode opératoire :

L'échantillon placé dans une nacelle est introduit dans un tube de quartz (fig. II.8).

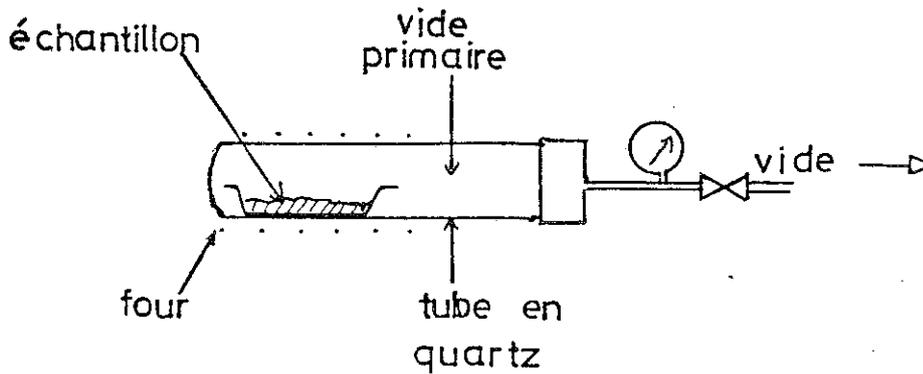
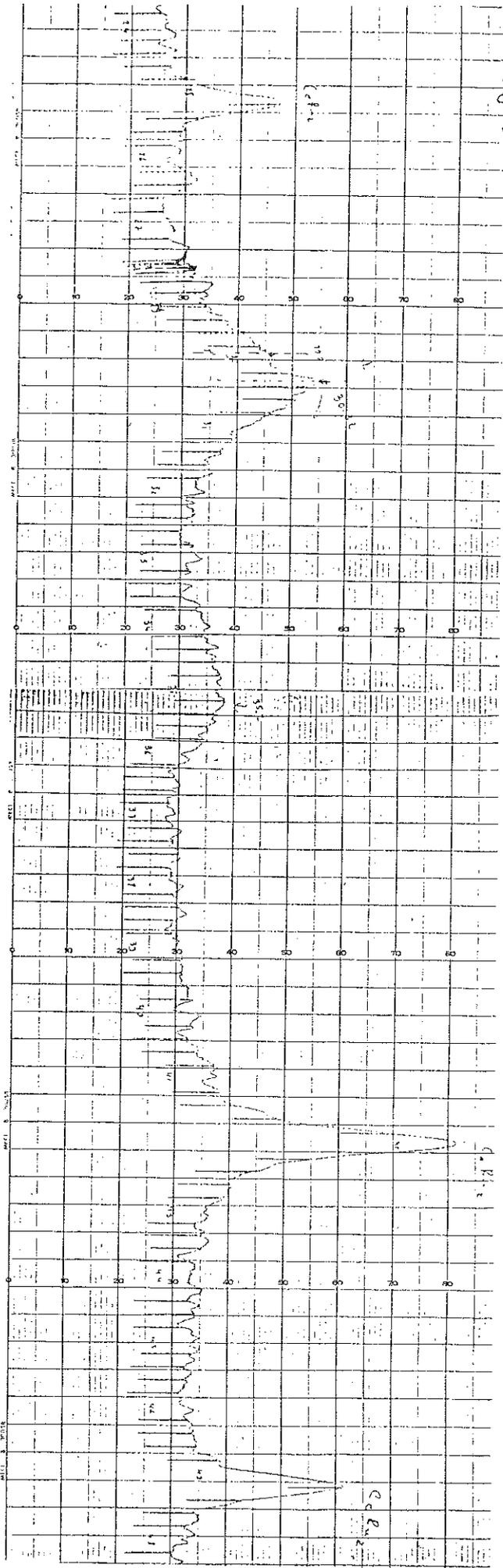


fig II 8

On chauffe l'ensemble sous vide primaire. Le manomètre, bien qu'il ne nous permette pas de connaître la quantité absorbée sert cependant à détecter le début de la désorption et l'état d'équilibre. Dans nos expériences, nous avons estimé que l'équilibre est atteint

Fig II-9 bis après désorption à 150° C



lorsque la pression reste constante pendant 2 heures.

Le produit obtenu après chaque étape de désorption est contrôlé aux rayons X.

## 2) Résultats :

Si l'absorption se produit à la température ambiante, on constate par contre que l'hydrogène est désorbé lorsque la température est supérieure à 150°C.

Après désorption à 150°C, le diagramme X (fig. II.9c et 9 bis) présente les raies de  $\text{CeRu}_2$  et celles de  $\text{CeRu}_2\text{H}_x$ . Après désorption à 200°C seules les raies de  $\text{CeRu}_2$  sont présentes avec une largeur aussi fine que celle du composé de départ (fig. II.9d).

## D) Etude sommaire de la stabilité des hydrures.

### 1) Influence de l'air atmosphérique :

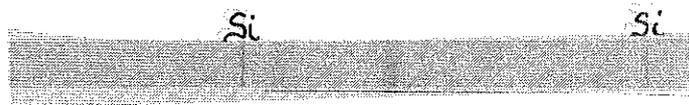
Nous avons observé que parfois les deux hydrures  $\text{CeRu}_2\text{H}_x$  et  $\text{LaRu}_2\text{H}_x$  s'enflamment lors du premier contact avec l'air. Pour l'éviter, il est nécessaire d'évacuer la pression d'hydrogène dans le réacteur et d'introduire de l'argon, avant de sortir la poudre.

Seul, l'hydrure de  $\text{LaRu}_2$  réagit avec les agents atmosphériques. Cela a pu être mis en évidence par observation du diagramme d'une poudre  $\text{LaRu}_2\text{H}_x$  exposée à l'air pendant quelques jours : au bout de ce temps, aucune raie n'est détectée. L'utilisation, le transport et l'emploi du  $\text{LaRu}_2\text{H}_x$  exige donc une certaine précaution (sceller sous vide après chaque opération).

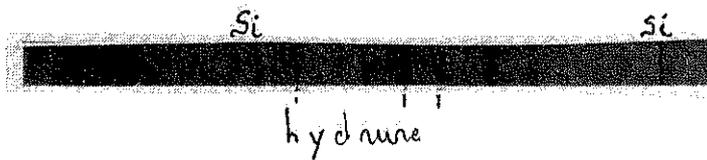
a -  $\text{CeRu}_2$



(b) -  $\text{CeRu}_2\text{H}_x$



(c) - Après désorption à  $150^\circ$



d - Après désorption à  $200^\circ$



e - Après chauffage de l'hydrure à  $300^\circ\text{C}$

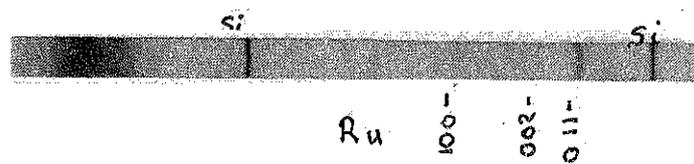


FIG. II.10

a -  $\text{LaRu}_2$



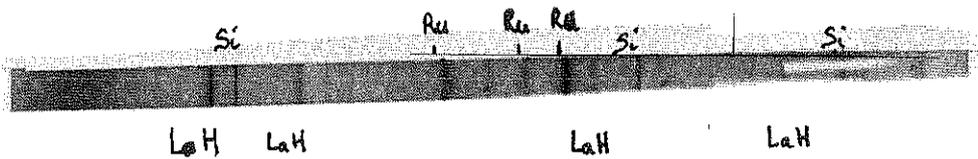
b -  $\text{LaRu}_2\text{H}_2$



c - Chauffé sous vide à  $150^\circ\text{C}$



d -  $\text{LaRu}_2$  - après recuit à  $750^\circ\text{C}$ .





2) Influence de la température :

Une poudre de  $CeRu_2H_x$  (ou  $LaRu_2H_x$ ) placée sous vide ou 1 atmosphère d' $H_2$  et chauffée à  $300^\circ C$  se décompose. Les diagrammes de rayons X révèlent seulement les raies du ruthénium (fig II.9e) avec les paramètres de maille

$$a_o = 2,706 \pm 0,001 \text{ \AA}$$
$$c_o = 4,282 \pm 0,001 \text{ \AA}.$$

A  $150^\circ C$  et sous vide primaire, le  $LaRu_2H_x$  se décompose partiellement. Sur le diagramme X les raies du ruthénium et les raies de l'hydrure coexistent (fig. II.10c). Chauffé à  $740^\circ C$ , cet échantillon subit une décomposition plus poussée : les rayons X révèlent les raies de  $LaRu_2$ , du Ruthénium et d'un hydrure de Lanthane (fig. II.1 d), de paramètre de maille :

$$a_o = 5,672 \pm 0,001 \text{ \AA}$$

Cette valeur de paramètre de maille permet d'identifier l'hydrure de lanthane formé comme ayant la formule  $LaH^{(37)}$ .

3) Remarques complémentaires sur la stabilité :

On estime que la pression d'équilibre est très faible à la température ambiante. Ce qui représente un avantage dans la manipulation de ces hydrures sans perte de concentration d'hydrogène.

A la température ambiante, la cinétique de désorption est lente ce qui rend l'utilisation du même hydrure possible pendant une durée convenable pour les différentes mesures physiques.

Cette faible pression d'équilibre présente cependant un inconvénient : il est très difficile d'obtenir la solution solide  $\alpha$ . On ne pourra espérer l'obtenir que par désorption à peu près complète à température élevée ( $\sim 200^\circ C$ ).

#### IV - DISCUSSION

##### A) Désordre atomique et dissociation.

Le modèle thermodynamique de Miedema prévoit la stabilité de l'hydrure par rapport au composé intermétallique initial en présence d'hydrogène gazeux. Cependant l'hydrure ternaire est métastable par rapport aux hydrures binaires  $AH_x$  ( $AH_3$ ,  $AH_2$ ) et l'élément B<sup>(1)</sup>. Ainsi l'élévation de température qui accompagne le processus exothermique d'hydrogénation peut permettre la diffusion des atomes A ou B conduisant à une séparation de phase entre  $AH_x$  ( $x = 2$  ou  $3$ ) et l'élément B (ou un composé riche en B). Cette séparation de phase peut atteindre divers degrés :

- l'ordre à grande distance est préservé mais il apparaît un désordre atomique local qui se manifeste par des raies de rayons X larges, comme dans le cas de  $CeRu_2H_x$  et  $LaRu_2H_x$  ainsi que d'autres résultats de la littérature<sup>(13,38,31)</sup>.
- la diffusion est suffisante pour détruire l'ordre à grande distance on obtient alors aucune raie de rayons X, ou bien une raie large aux petits angles traduisant un état amorphe ou une microcristallisation<sup>(39,40)</sup>.
- il apparaît une recristallisation de  $AH_x$  ( $x = 2,3$ ) et (ou) de B et les rayons X révèlent les raies de l'un et (ou) de l'autre de ces résultats<sup>(40,41,42)</sup>.

En se plaçant dans des conditions défavorables, c'est-à-dire en essayant d'hydrogéner à 300°C sous pression réduite, ou de 1 atmosphère, d'hydrogène, comme on le faisait au début de nos essais, ou bien lorsqu'on chauffe l'hydrure métastable à 300°C sous vide primaire on provoque cette diffusion responsable de la dissociation de l'hydrure. A cette température les hydrures de terres rares ne sont pas cristallisés, ils ont une structure désorganisée et ne donnent pas de raies. Pour cette raison, nous n'observons que les raies de Ru. Le recuit à 740°C permet une recristallisation de l'hydrure de terre rare  $LaH_x$  suivi peut-être d'une désorption ; on observe alors les raies de Ru, de LaH et aussi de  $LaRu_2$ , car il y a une diffusion permettant de réformer le composé  $LaRu_2$ .

B) Structure des hydrures  $CeRu_2H_x$  et  $LaRu_2H_x$ .

1) Hydrogénation des composés phases de Laves C15 :

De nombreux composés C15 ont été hydrogénés. Les résultats sont souvent très sommaires. Les buts poursuivis étant la recherche de matériaux pour le stockage d'hydrogène<sup>(14)</sup>, les études des propriétés physiques sur des matériaux bien caractérisés sont rares.

Des résultats rassemblés dans le tableau 4, on constate que lorsqu'il y a absorption le nombre d'atomes d'hydrogène absorbé oscille autour de 4 par unité de formule. La plus grande capacité expérimentale mesurée est de 7, obtenue pour  $ThZr_2H_7$ <sup>(43)</sup>. Lorsque la structure de l'hydrure est mise en évidence par les rayons X, et qu'elle indique que la structure cubique est conservée, on observe, dans tous les cas, une augmentation du paramètre de maille, dont la valeur ne dépasse pas  $\frac{\Delta a}{a} = 9\%$  sauf dans le cas de  $EuRh_2H_x$  (11 %)<sup>(38)</sup> et  $CeRu_2H_x$ .

2) Les sites disponibles dans une maille de la structure C15 :

La structure C15 possède 136 sites tétraédriques par maille, soit 17 sites par unité de formule :

32e : ces sites correspondent aux sites de l'oxygène dans la structure spinelle  $MgAl_2O_4$  (fig. 11a). Ils sont au centre des tétraèdres ayant pour sommet 1 atome A et 3 atomes B. Il y a 4 sites de ce type par formule  $AB_2$ .

8b : ces sites se trouvent au centre de tétraèdres ayant pour sommets 4 atomes B (fig. 11). Il y a un site de ce type par formule  $AB_2$ .

96g : ces sites sont à l'intérieur des tétraèdres ayant pour sommets deux atomes A et deux atomes B et ils ont une face commune. Si (fig. 11a) pour éviter que les atomes d'hydrogène soient trop près les uns des autres ; on suppose que un tel site sur deux est occupé par l'hydrogène; on aurait 48 sites par maille, soit 6 sites par unité de formule.

Nous en déduisons que le nombre de sites favorables est de  $4 + 1 + 6$ . Soit au total 11 sites par unité de formule.

Comme tous les sites ne sont pas occupés (voir tableau 4), la première question qu'on se pose est : quels sont les sites occupés ? A notre connaissance, cette question n'a pas encore de réponse dans le cas des phases de Laves, car seuls les rayons X ont été utilisés pour étudier la structure des hydrures. Or la diffraction X n'est sensible

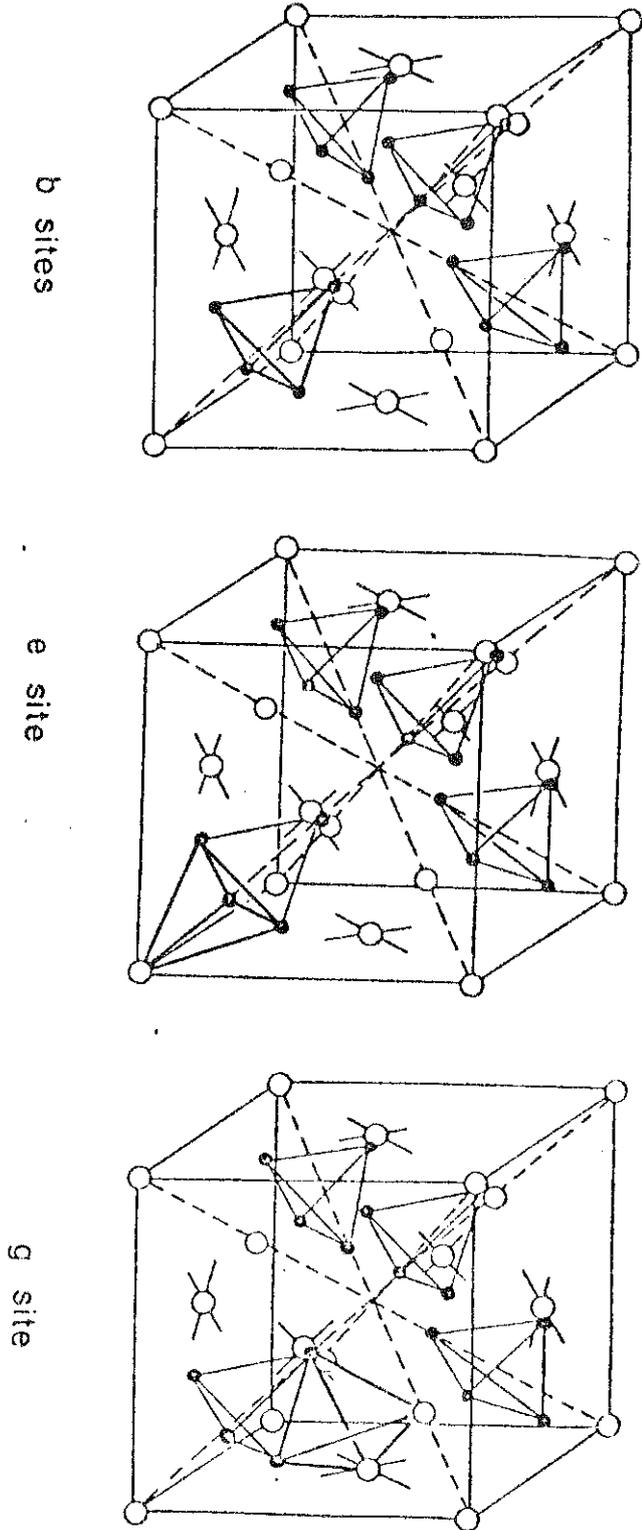


FIG. II.11  
Les sites tétraédriques de la structure  $MgC u_2$  (44)

qu'à la symétrie relative aux atomes A et B et ne peut permettre de répondre à cette question. La diffraction par les neutrons doit par contre permettre d'avoir une réponse satisfaisante.

3) Hypothèses sur les sites occupés par l'hydrogène dans  $CeRu_2H_x$  et  $LaRu_2H_x$  :

En nous basant sur des considérations énergétiques et sur la valeur expérimentale de la capacité, nous essayons ci-dessous de donner un modèle d'occupation des sites pour notre cas. [A = Ce, La ; B = Ru], en sachant que la structure cubique C15 est conservée et qu'il y a eu dilatation de la maille ( $\frac{\Delta a}{a} = 9\%$   $LaRu_2$  ;  $\frac{\Delta a}{a} \sim 12\%$   $CeRu_2$ ).

Les sites 8b ne sont pas énergétiquement favorables car le ruthénium ne forme pas d'hydrure stable.

Les sites 32e possèdent une terre rare et 3 ruthénium. Par contre les sites g possèdent 2 terres rares et 2 ruthénium, cela les rend énergétiquement plus favorables que les sites e.

D'après les mesures préliminaires de Shaltiel, le  $CeRu_2$  absorbe 5,2 hydrogène par unité de formule, le  $LaRu_2$  en absorbe 4,5 (les mesures préliminaires que nous avons faites donnent 4 pour  $CeRu_2$ ). Cette capacité, supérieure aux possibilités offertes par les sites e, justifierait l'occupation en priorité des sites g dont la possibilité vaut au maximum 6.

Il y a à notre connaissance peu de résultats connus actuellement sur les sites occupés par l'hydrogène dans les composés intermétalliques, mis à part le  $LaNi_5$ <sup>(45)</sup> et  $Fe-Ti$ <sup>(46)</sup>. Dans ces deux cas, les atomes sont distribués statistiquement sur les deux types de sites, une telle situation est tout à fait envisageable dans notre cas.

Pour résoudre cette question, et notamment pour comprendre l'environnement de l'atome de Ce, des études de diffraction aux neutrons sur le  $CeRu_2$  et  $LaRu_2$  deutérés sont nécessaires.

-44-  
TABLEAU 4

| Composé                         | Structure | Ref | Paramètre<br>de maille<br>$a_0$ Å | hydrure  | structure    | paramètre<br>$a_H$ Å       | $\frac{\Delta a}{a_0} = \frac{a_H - a_0}{a_0}$ |
|---------------------------------|-----------|-----|-----------------------------------|--|--------------|----------------------------|--|
| CeFe <sub>2</sub> <sup>19</sup> | C15       | 47  | 7,303                             | CeFe <sub>2</sub> H <sub>4</sub>               | pas de raies | -                          | -  |
| SmFe <sub>2</sub> <sup>19</sup> | -         | 47  | 7,413                             | -  | C15          | 8,09                       | 9 %  |
| GdFe <sub>2</sub> <sup>19</sup> | -         | 47  | 7,396                             | GdFe <sub>2</sub> H <sub>4</sub>               | -            | 8,04<br>8,043              | 9 %  |
| TbFe <sub>2</sub> <sup>19</sup> | -         | 47  | 7,347                             | -  | -            | 7,97                       | 8,5 %  |
| DyFe <sub>2</sub> <sup>19</sup> | -         | 47  | 7,325                             | -  | -            | 7,94                       | 8 %  |
|                                 |           |     |                                   | DyFe <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <sup>18</sup> | -            | 7,691                      | 5 %  |
| HoFe <sub>2</sub> <sup>11</sup> | -         | 47  | 7,304                             | -  | -            | 7,73                       | 6 %  |
| ErFe <sub>2</sub> <sup>11</sup> | -         | 47  | 7,28<br>7,283                     | ErFe <sub>2</sub> H <sub>39</sub>              | -            | 7,83 <sup>19</sup><br>7,91 | 8 %<br>9 %                                     |
| YFe <sub>2</sub> <sup>19</sup>  | -         | 47  | 7,363                             | YFe <sub>2</sub> H <sub>4</sub>                | -            | 7,84 et<br>7,94            | 6 %<br>8 %                                     |
| LaNi <sub>2</sub> <sup>11</sup> | -         | 40  | -                                 | LaNi <sub>2</sub> H <sub>4,5</sub>             | amorphe      | -                          | -  |
| YMn <sub>2</sub> <sup>13</sup>  | -         | 13  | 7,677                             | YMn <sub>2</sub> H <sub>x</sub>                | C15          | 8,27                       | 8 %  |
| GdMn <sub>2</sub> <sup>13</sup> | -         | 13  | 7,748                             | GdMn <sub>2</sub> H <sub>x</sub>               | -            | 8,051                      | 4 %  |
| GdCo <sub>2</sub> <sup>12</sup> | -         | 41  | 7,256                             | GdCo <sub>2</sub> H <sub>2</sub>               | -            | 7,77                       | 7,1 %  |
| GdNi <sub>2</sub> <sup>19</sup> | -         | 42  | 7,206                             | GdNi <sub>2</sub> H <sub>4,35</sub>            | amorphe      | -                          | -  |
| PrCo <sub>2</sub> <sup>13</sup> | -         | 42  | -                                 | -  | -            | -                          | -  |
| ZrV <sub>2</sub> <sup>14</sup>  | -         | 14  | 7,442                             | ZrV <sub>2</sub> H <sub>5,3</sub>              | -            | -                          | -  |
| ZrFe <sub>2</sub> <sup>14</sup> | -         | 14  | 7,064                             | ZrFe <sub>2</sub> H <sub>0,16</sub>            | -            | -                          | -  |
| ZrCr <sub>2</sub> <sup>14</sup> | -         | 14  | 7,204                             | ZrCr <sub>2</sub> H <sub>4</sub>               | -            | -                          | -  |
| EuRh <sub>2</sub> <sup>9</sup>  | -         | 38  | 7,498                             | EuRh <sub>2</sub> H <sub>5</sub>               | -            | 8,33                       | 11 %   |

## V - CONCLUSION

Nous avons préparé et stabilisé les hydrures de  $\text{CeRu}_2$  et  $\text{LaRu}_2$  que nous avons caractérisés à l'aide des rayons X. Nous avons mis au point une méthode de désorption de  $\text{CeRu}_2\text{H}_x$ . En chauffant à des températures plus basses que  $200^\circ\text{C}$  nous avons obtenu des états intermédiaires qui sont un mélange de  $\text{CeRu}_2\text{H}_x$  et  $\text{CeRu}_2$  (phase  $\alpha$ ). Par comparaison avec d'autres composés intermétalliques, étudiés par ailleurs, nous avons essayé de formuler quelques hypothèses microscopiques quant à la position de l'hydrogène. Une étude expérimentale disposant des moyens de caractérisation adéquates nous aurait permis de déterminer les concentrations d'hydrogène dans les différents hydrures que nous avons préparés.



C H A P I T R E    I I I

---

RESULTATS : SUPRACONDUCTIVITE ET MAGNETISME DES HYDRURES



Ce chapitre est divisé en trois paragraphes. Dans le premier, nous présentons les résultats des mesures de susceptibilité alternative de  $\text{CeRu}_2\text{H}_x$  et  $\text{LaRu}_2\text{H}_x$ . Les résultats de mesure d'aimantation du  $\text{CeRu}_2\text{H}_x$  sont exposés au § II. Nous exposerons dans le dernier paragraphe les mesures de susceptibilité de  $\text{CeRu}_2\text{H}_x$  et  $\text{LaRu}_2\text{H}_x$  réalisées au-dessus de 4,2 et jusqu'à 300 K au Laboratoire Louis Néel. L'ensemble de ces résultats sera utilisé dans le chapitre IV pour amorcer leur interprétation.

## I - SUPRACONDUCTIVITE - SUSCEPTIBILITE ALTERNATIVE

### A) $\text{CeRu}_2\text{H}_x$ .

L'hydrure a été préparé à partir de  $\text{CeRu}_2$  II (chapitre I) et les différents états d'hydrogénation sont :

- 1) hydrure presque saturé dont les clichés de rayons X ne révèlent que les raies larges de l'hydrure.
- 2) l'échantillon désorbé à 200°C (2 cycles) et dont les clichés X ne révèlent que les raies de  $\text{CeRu}_2$ .
- 3) poudre désorbée à 200°C comme le précédent et recuit à 740°C. On observe aux rayons X les raies de  $\text{CeRu}_2$  et des traces de Ru.

L'étude de la variation de la susceptibilité alternative (20 Hz) avec la température fait apparaître les résultats suivants :

- Hydrure saturé (fig. III.1.a) :
  - une disparition quasi totale de la transition supraconductrice;
  - apparition d'une susceptibilité paramagnétique avec un maximum vers 1,4 K, indépendant du sens de variation de la température ;
  - transition supraconductrice résiduelle de faible amplitude autour de la température caractéristique de  $\text{CeRu}_2$  II.
- Après désorption à 200°C (fig. III.1.b) :
  - diminution de l'amplitude de susceptibilité paramagnétique ;
  - disparition du pic dans la gamme de température explorée ;
  - persistance de la transition supraconductrice de faible amplitude.
- Après recuit à 740°C (fig. III.1.c) :
  - disparition complète de la susceptibilité paramagnétique ;

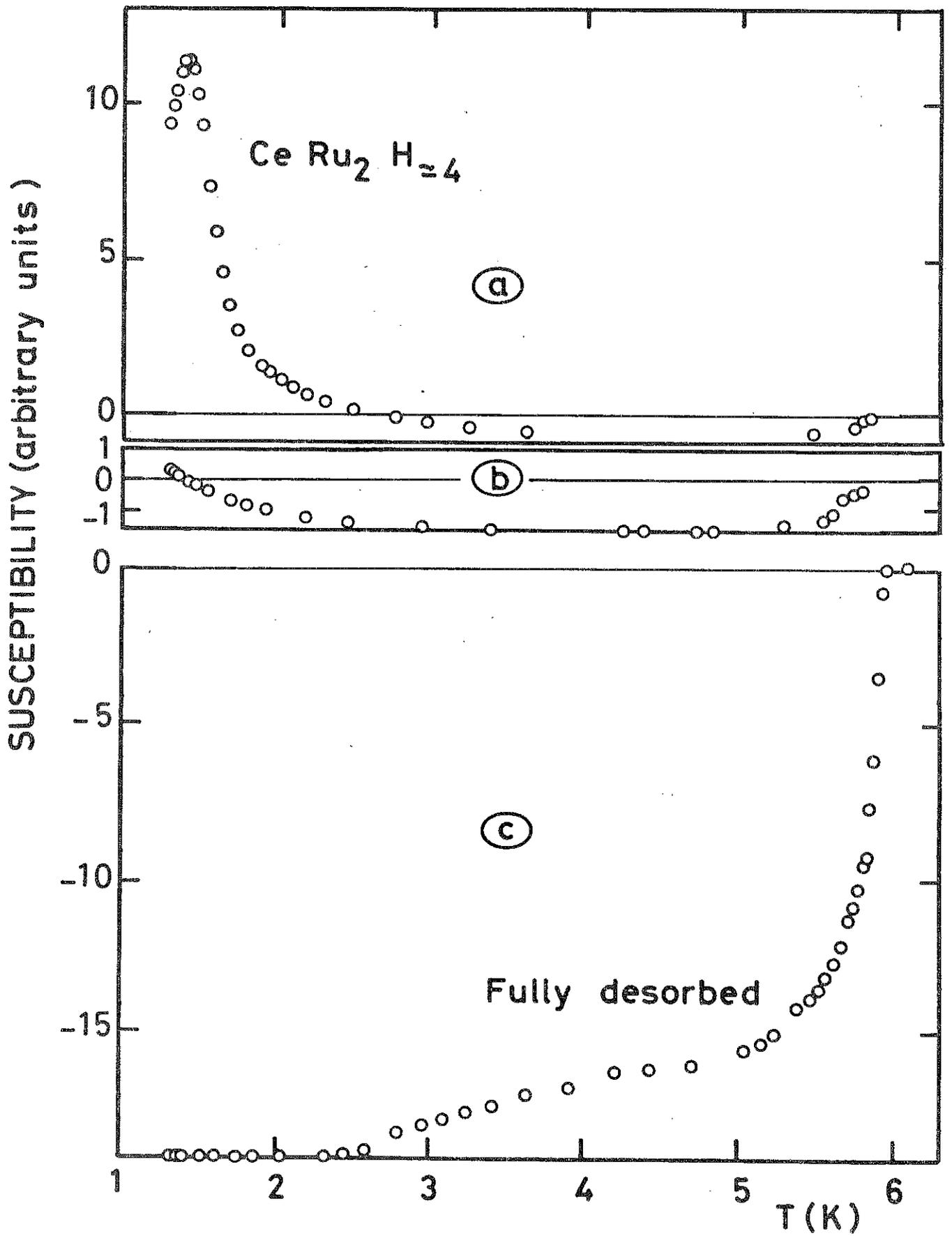
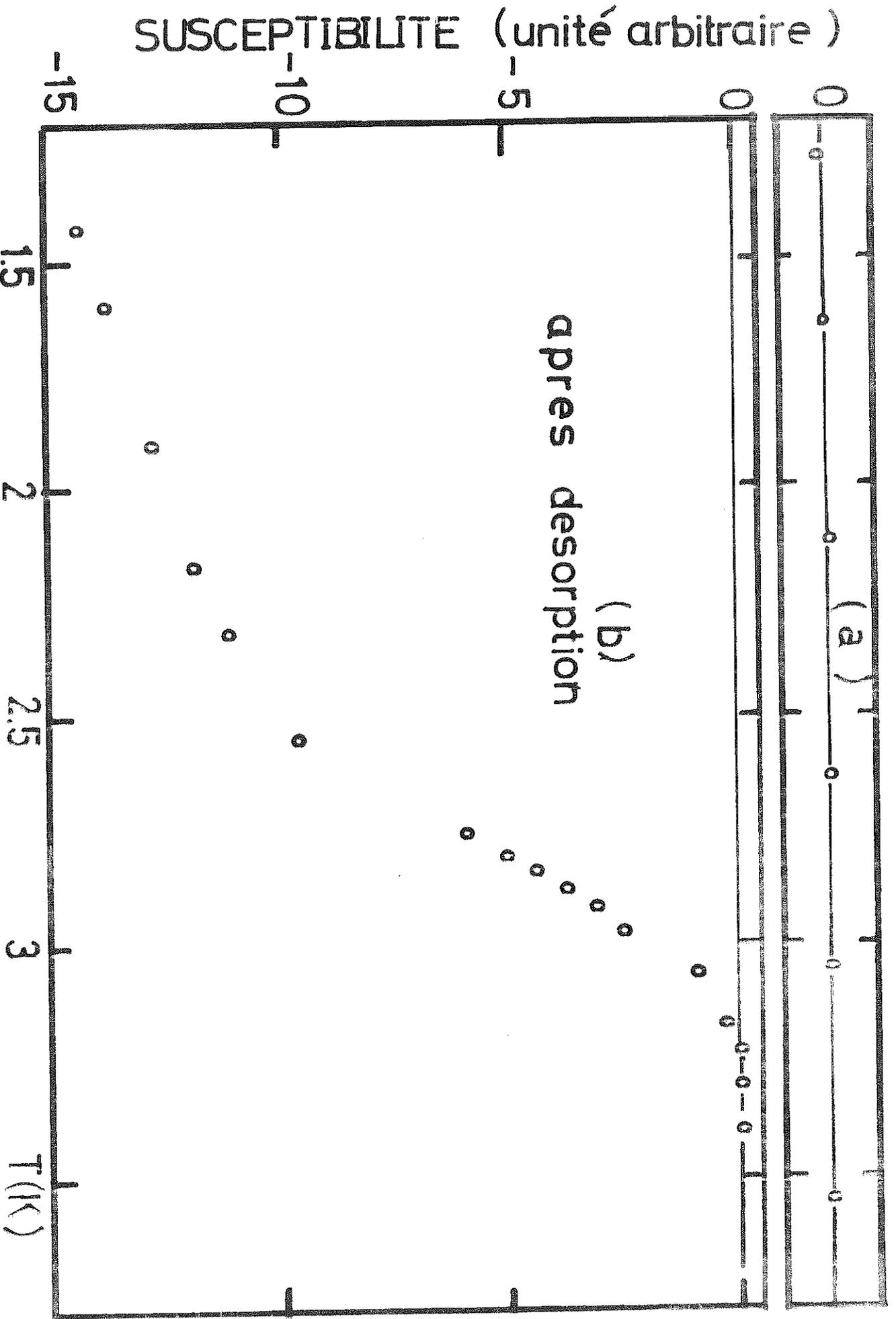


fig. III-2



- restauration de la transition supraconductrice jusqu'à environ 80 % de l'amplitude de celle de l'échantillon de départ;
- la température critique prise à mi-hauteur de la transition est identique à celle de l'échantillon de départ ; mais, 15 % de l'échantillon est encore normal à 4 K, la transition n'est complète que vers 2,5 K.

L'apparition du pic de susceptibilité, vers 1,4 K, après absorption d'hydrogène, la diminution de la susceptibilité paramagnétique lors de la désorption, ainsi que la restauration de la transition supraconductrice, après recuit à 740°C, sont des résultats reproductibles d'un échantillon à un autre.

Cependant, on ne peut être certain que l'hydrogénation s'effectue de façon complètement homogène dans tout l'échantillon. Ceci explique la transition supraconductrice résiduelle (fig. III.1.a et b) qui doit correspondre à des grains de  $\text{CeRu}_2$  non hydrogénés. En prolongeant le temps d'hydrogénation sur un autre échantillon (nous l'appellerons  $\text{CeRu}_2\text{H}_x$  I lors de la description des mesures de susceptibilité et d'aimantation), nous avons pu obtenir une poudre hydrogénée pour laquelle aucune transition supraconductrice n'est détectable (dans la limite de la sensibilité de l'appareil < 1 %) avec la méthode employée (fig. III.3).

#### B) $\text{LaRu}_2\text{H}_x$ .

On étudie l'hydrure préparé à partir de  $\text{LaRu}_2$  II. La transition supraconductrice a complètement disparu (fig. III.2.a). Dans la gamme de température explorée la susceptibilité alternative ne signale aucun effet particulier.

Comme mentionné plus haut (chapitre II, III.D), on ne peut désorber l'hydrure de  $\text{LaRu}_2$  sans le décomposer. Cependant, en portant à 740°C l'hydrure on obtient un alliage composé de Ru, de  $\text{LaRu}_2$  et d'hydrure de La (LaH.).

On retrouve alors en susceptibilité (fig. III.2.b) une transition supraconductrice qui débute vers 3,25 K seulement (au lieu de 3,62 pour le composé initial) et qui n'est pas encore complète à 1,5 K.

## II - AIMANTATION DU COMPOSE $CeRu_2H_x$

Pour comprendre l'origine du magnétisme apparaissant à basse température, dans le seul hydrure de  $CeRu_2$ , on a entrepris des mesures d'aimantation entre 1,2 et 4,2 K jusque dans un champ magnétique de 80 kOe, en utilisant l'appareil de mesure d'aimantation par extraction construit par Tissier<sup>(39)</sup>. L'expérience a porté sur deux hydrures de préparation légèrement différente.

A) Une poudre hydrogénée (hydrure I) sous une pression de 100 bar pendant 4 jours a été préparée à partir du  $CeRu_2$  VI. Sa susceptibilité alternative présente (fig. III.3) un pic à 1,42 K. L'absence de transition supraconductrice permet de conclure que la totalité de l'échantillon est hydrogénée.

La figure III.3 représente les courbes d'aimantation en fonction du champ pour  $T = 1,45$  K et  $T = 2,57$  K. De l'aimantation à saturation mesurée à  $T = 1,45$  K on déduit l'aimantation par unité de formule  $CeRu_2H_x$  qui vaut :

$$\sigma_s = 0,70 \pm 0,03 \mu_B$$

Dans le domaine des grands champs on constate l'existence d'une susceptibilité superposée  $\chi_f$  :

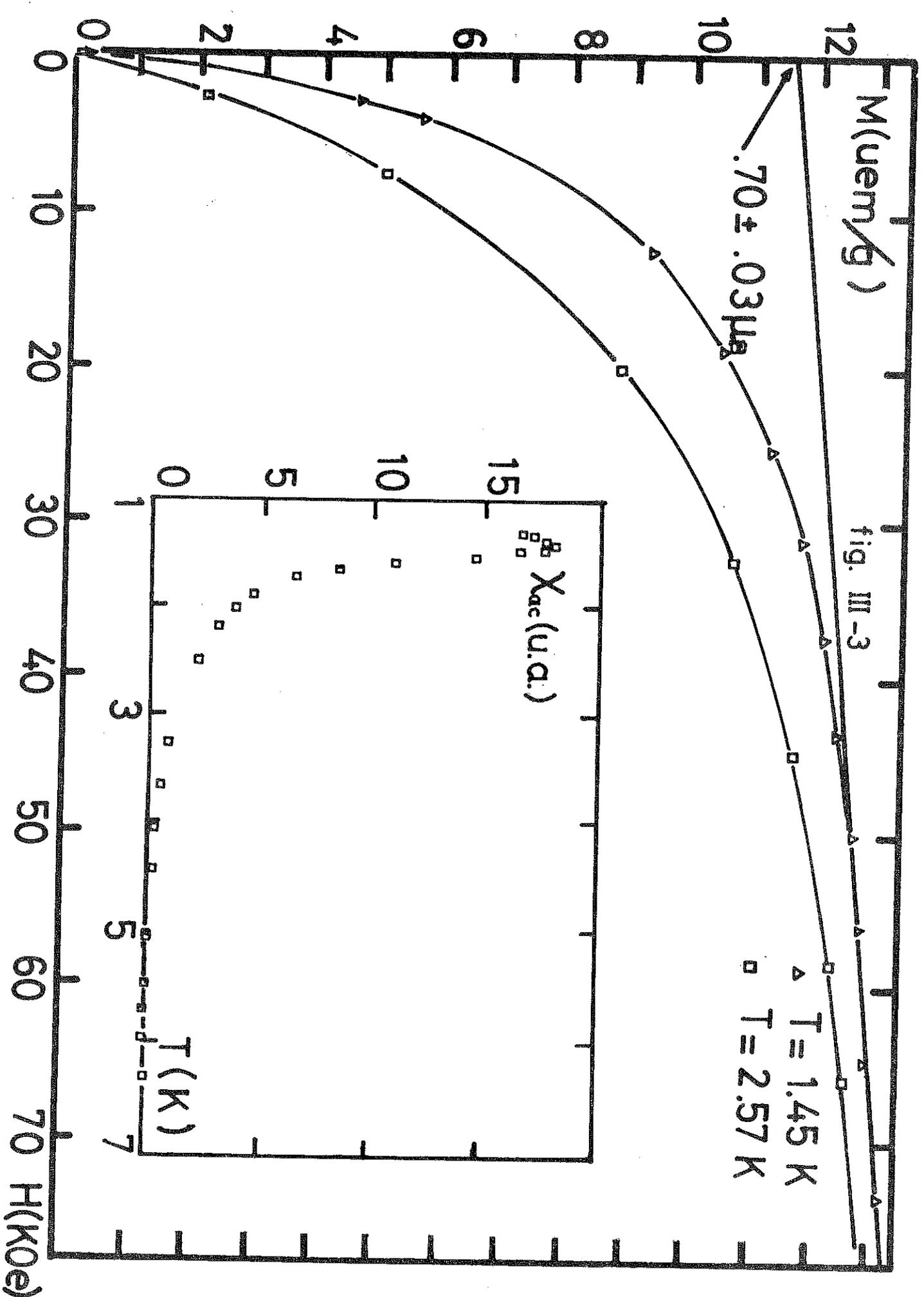
$$\chi_f \approx 2 \cdot 10^{-5} \text{ uem/g} \quad \text{ou} \quad \chi_f \approx 68 \cdot 10^{-4} \text{ uem/mole}$$

B) Les courbes d'aimantation représentées sur la figure III.4 sont relatives à un autre échantillon (hydrure II), obtenu à partir de  $CeRu_2$  V par hydrogénation sous pression de 100 bar et pendant un jour seulement.

Le pic de susceptibilité alternative est à peu près à la même température  $T = 1,37$  K. La faible transition supraconductrice indique l'existence de grains non hydrogénés.

L'aimantation par unité de formule déduite de l'aimantation à saturation à  $T = 1,45$  K vaut

$$\sigma_s = 0,65 \pm 0,03 \mu_B$$



$M(\mu\text{em/g})$

fig. III-3

$.70 \pm .03 \mu\text{g}$

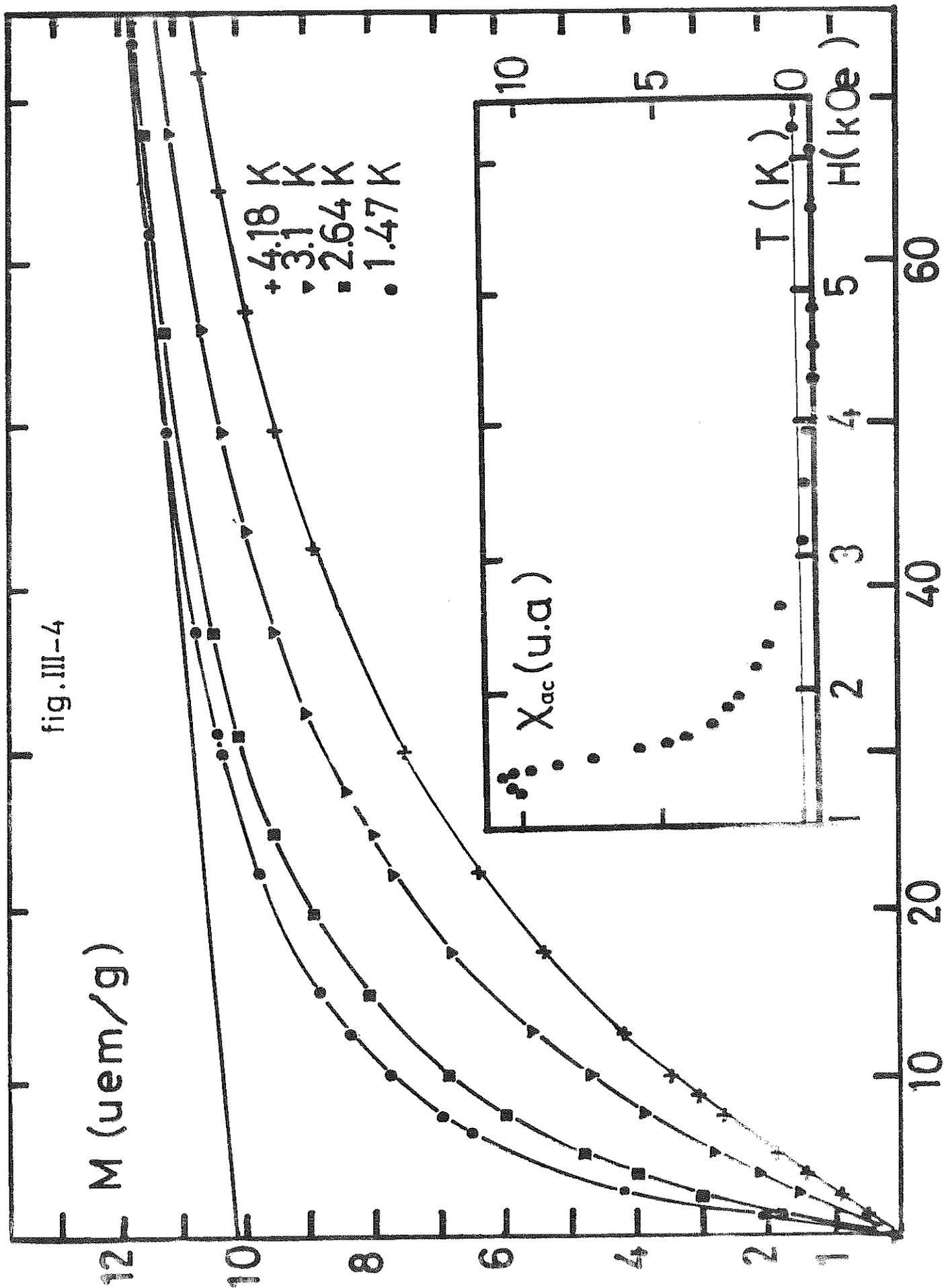
$\Delta T = 1.45 \text{ K}$   
 $\square T = 2.57 \text{ K}$

$\chi_{ac}$  (u.a.)

$T(\text{K})$

$H(\text{kOe})$

fig. III-4



La susceptibilité finale étant :

$$\chi_f \approx 2 \cdot 10^{-5} \text{ uem/g}$$

identique à la précédente.

Dans le premier cas, la susceptibilité alternative ne décèle aucune transition supraconductrice, la normalisation à l'unité de formule concerne la totalité du composé et est correcte.

Dans le deuxième cas, la susceptibilité alternative montre l'existence d'une partie supraconductrice dans l'échantillon due très vraisemblablement à des inhomogénéités. On peut estimer cette partie à 5 % de l'échantillon. Donc l'aimantation à saturation par unité de formule obtenue précédemment doit être renormalisée en la divisant par 0,95. On obtient alors :

$$\sigma_s = 0,68 \pm 0,03 \mu_B$$

La susceptibilité superposée  $\chi_f$  n'est pas raisonnablement déterminée à mieux que 10 % près ; en conséquence une renormalisation serait sans grande signification.

Nous retiendrons donc que l'aimantation par unité de formule de l'hydrure est  $0,69 \pm 0,03 \mu_B$  et la susceptibilité  $\chi_f$  de l'ordre de  $2 \cdot 10^{-5} \text{ uem/g}$ .

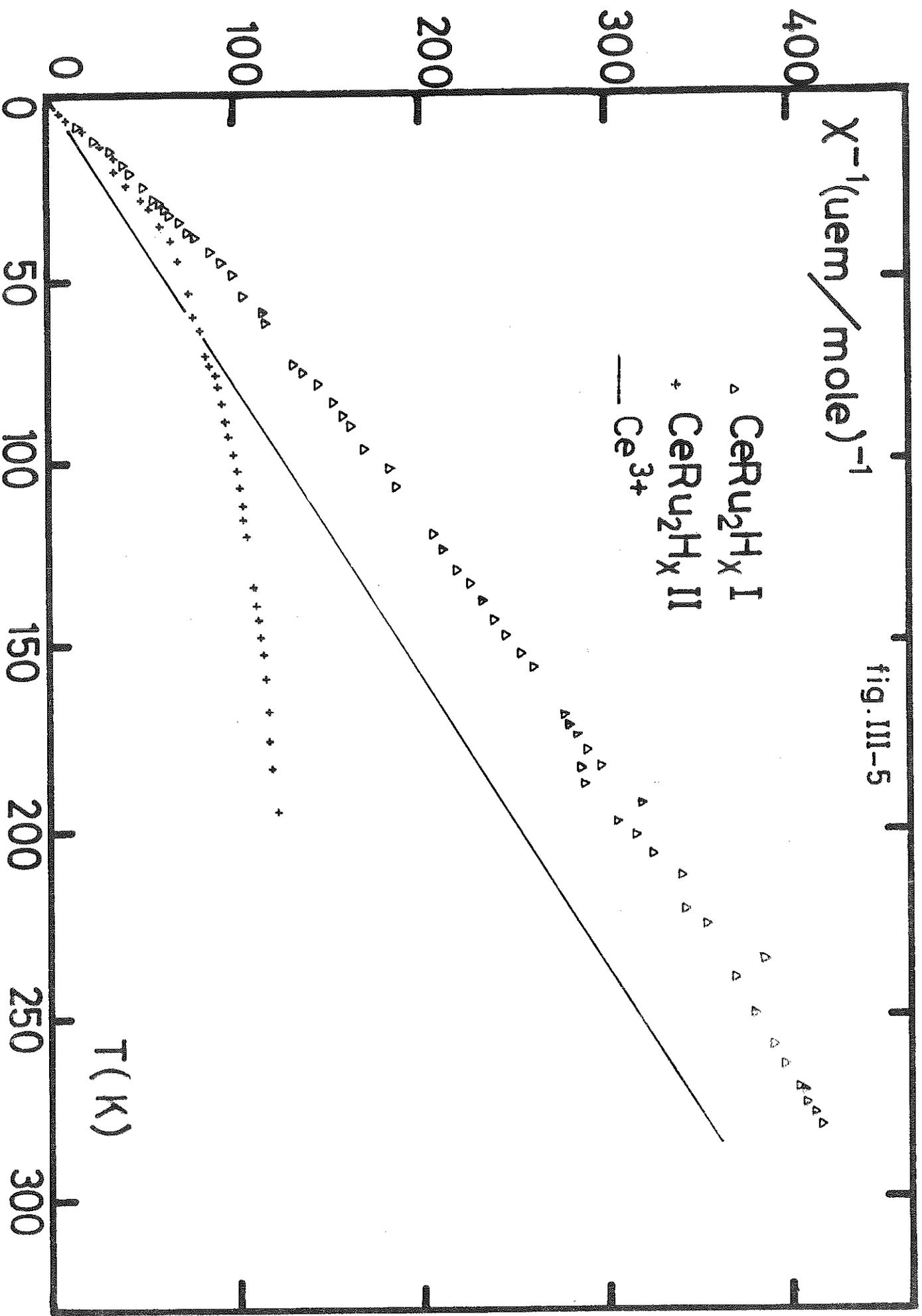
### III - SUSCEPTIBILITE INITIALE DE 4,6 à 320 K

Les mesures de susceptibilité initiale des hydrures I et II ont été effectuées au laboratoire Louis Néel, à l'aide d'une balance au déplacement horizontal de l'échantillon<sup>(40)</sup>, entre 4,6 et 320 K et dans un champ maximum de 6 kOe.

#### A) CeRu<sub>2</sub>H<sub>x</sub>.

La figure III.5 présente les variations de  $\chi^{-1}(T)$  des deux hydrures I et II. Pour l'hydrure I  $\chi^{-1}$  peut être décomposé en deux parties :

fig. III-5



- entre 50 et 180 K nous pouvons définir une constante de Curie  $C = 0,69$  uem/mole. Le moment effectif  $p$  déduit de cette valeur de  $C$  est donc :

$$p = 2,33 \mu_B$$

- en dessous de 50 K les points expérimentaux s'alignent suivant une droite pour laquelle  $C = 0,46$  uem/mole et une température d'ordre comprise entre 1 et 2 K.

$\chi^{-1}$  de l'hydrure II suit une loi linéaire à basse température ( $T < 17$  K) pour laquelle on définit une constante de Curie  $C = 0,44$  uem/mole et une température d'ordre comprise entre 1 et 2 K également.

A plus haute température la susceptibilité est beaucoup plus grande que dans le premier cas, et la courbure continue de  $\chi^{-1}$  nous empêche de déterminer dans ce diagramme une valeur de la constante de Curie. Cette courbure semble caractéristique d'une contribution  $\chi_0$  forte, indépendante de la température.

#### B) $\text{LaRu}_2\text{H}_x$ .

La figure III.6 représente les susceptibilités de  $\text{LaRu}_2\text{H}_x$  ; on a aussi porté les résultats de Engel<sup>(23)</sup> pour  $\text{LaRu}_2$  à titre de comparaison. La susceptibilité de l'hydrure est abaissée d'un ordre de grandeur et vaut :

$$\chi = 0,53 \cdot 10^{-4} \text{ uem/mole}$$

On remarque cependant qu'en dessous de 50 K la susceptibilité de  $\text{LaRu}_2\text{H}_x$  augmente fortement comme pour  $\text{LaRu}_2$  d'ailleurs.

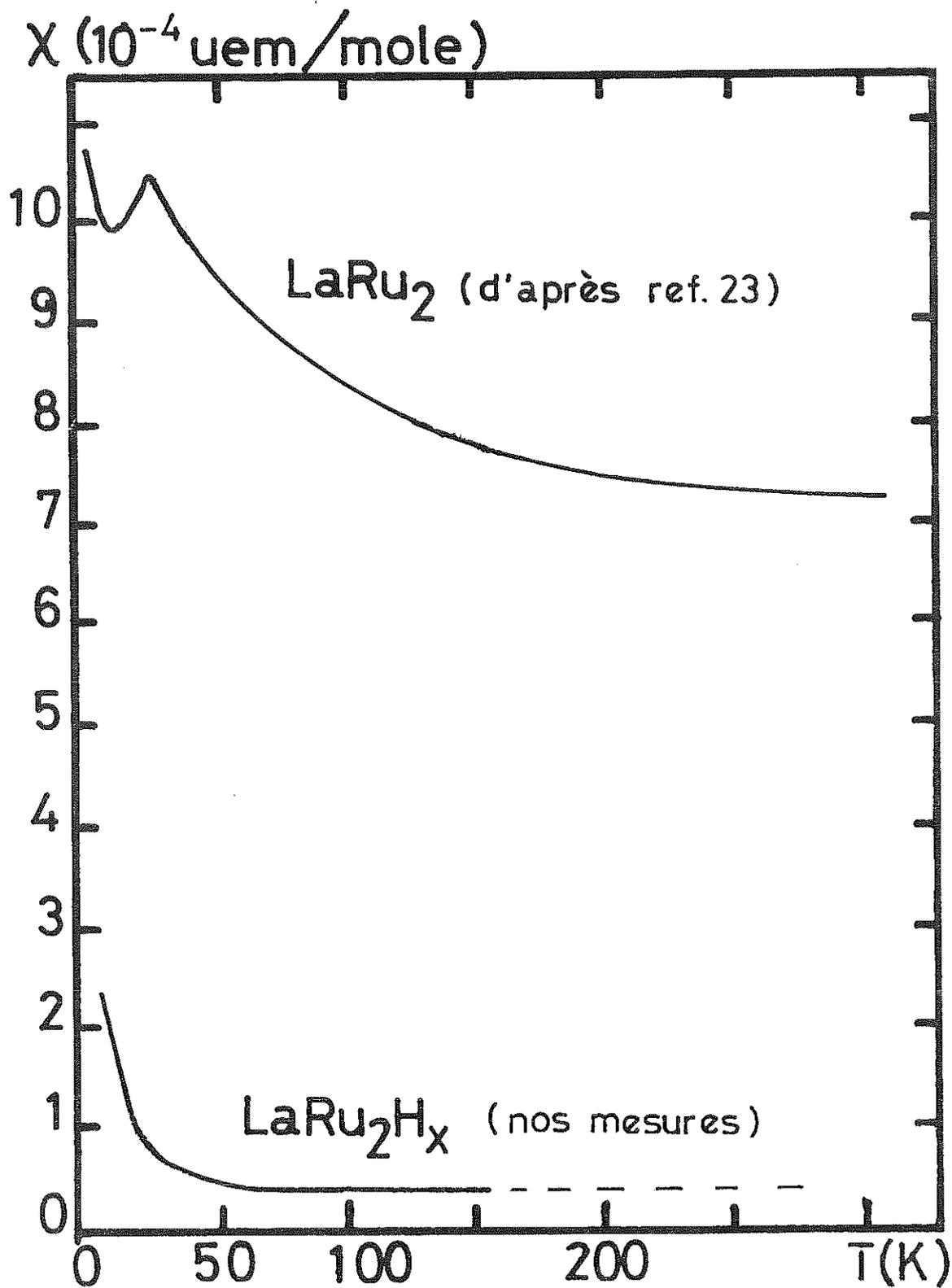


fig. III-6



CHAPITRE IV

---

INTERPRETATION



## I - INTRODUCTION

Nous montrerons d'abord à l'aide essentiellement des mesures magnétiques à basse température que le cérium passe de la valence  $4^+$  à  $3^+$  dans  $CeRu_2H_x$ . Puis nous discuterons des variations de susceptibilité observées à haute température lors de l'hydrogénation des composés. Nous interpréterons ensuite le pic de susceptibilité par l'apparition d'un ordre magnétique. Enfin nous évoquerons rapidement ce qu'il advient de la supraconductivité.

## II - COMPORTEMENT A BASSE TEMPERATURE

### A) Cérium et champ cristallin.

Le cérium est une des terres rares dites "anormales". Les terres rares "anormales" (Ce, Pr, Sm, Eu, Tb, Yb)<sup>(16)</sup> sont celles qui sont susceptibles de changer de valence lorsqu'elles sont soumises à des effets de température, de pression, etc... Les valences possibles du cérium sont 3 et 4.

Dans l'état trivalent habituel des terres rares, le cérium a la configuration  $4f^1$  et son terme fondamental est  $J = 5/2$  ( $L = 3$ ,  $S = 1/2$ ) 6 fois dégénérés. En présence d'un champ cristallin cubique cette dégénérescence est partiellement levée et l'on a deux sous-niveaux le doublet  $\Gamma_7$  et le quadruplet  $\Gamma_8$ , fig. IV.1, séparés par une énergie  $\Delta$ .

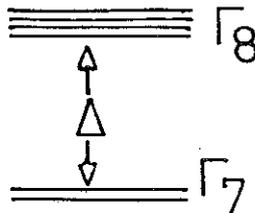


FIGURE IV.1

Niveaux d'énergie du Ce à basse température dans un environnement cubique

Ces sous-niveaux peuvent être représentés par les valeurs moyennes des composantes suivant l'axe z du moment cinétique total<sup>(49)</sup>.

$$\Gamma_7 : |J_z = \mp 0,83 \rangle = 0,4083 | \pm \frac{5}{2} \rangle - 0,9129 | \mp \frac{3}{2} \rangle$$

$$\Gamma_8 : |J_z = \mp 1,83 \rangle = 0,9129 | \pm \frac{5}{2} \rangle + 0,4083 | \mp \frac{3}{2} \rangle$$

$$|J_z = \pm 0,5 \rangle = | \pm \frac{1}{2} \rangle$$

Le facteur de Landé du Ce étant  $\frac{6}{7}$  le moment théorique de l'état  $\Gamma_7$  est de  $0,71\mu_B$ .

Des moments par atomes de Cérium voisins de celui du  $\Gamma_7$  ont été obtenus par des mesures d'aimantation sur  $CeAl_2$ <sup>(50)</sup>,  $Ce_xLa_{1-x}Al_2$ <sup>(51)</sup> et  $Ce_xLa_{1-x}Th$ <sup>(52)</sup>, montrant par là que le  $\Gamma_7$  est le niveau fondamental du Cérium dans ces structures cubiques et à basse température.

## B) Changement de valence du Cérium avec l'hydrogénation.

### 1) Paramètre de maille :

Il est bien connu que le cérium est tétravalent dans le composé  $CeRu_2$  (annexe). La courbe de paramètre de maille des composés  $R-Ru_2$  (R = terres rares), fig. IV.2<sup>(16)</sup>, en fonction du nombre atomique présente une anomalie pour le cérium. Le  $CeRu_2$  est supraconducteur comme le  $LaRu_2$ .

Après hydrogénation l'augmentation relative du paramètre de maille de  $CeRu_2$  est plus importante que celle de  $LaRu_2$ . L'hydrogénation de  $CeRu_2$  provoque une augmentation relative de 12 % du paramètre de maille. Cette valeur est la plus élevée jamais observée dans les composés C15. Une augmentation semblable (11 %) a été observée lors de l'hydrogénation de  $EuRh_2$ <sup>(38)</sup> et a été interprétée grâce à un faisceau de mesures comme étant due à une diminution de 1 de la valence de l'Europium. Ces conclusions nous amènent à penser que le cérium est devenu trivalent lors de l'hydrogénation de  $CeRu_2$ . Un deuxième argument en faveur du changement de valence est la disparition de la

supraconductivité du composé lors de son hydrogénation qui peut être due à l'existence d'ions magnétiques dans  $\text{CeRu}_2\text{H}_x$ . Cette apparition du magnétisme est clairement observée par nos mesures d'aimantation puisque  $\text{CeRu}_2\text{H}_x$  devient paramagnétique et qu'une importante aimantation à saturation a pu être mesurée en fort champ magnétique. Les considérations quantitatives ci-dessous vont confirmer notre hypothèse de changement de valence du cérium.

## 2) Mesures d'aimantation :

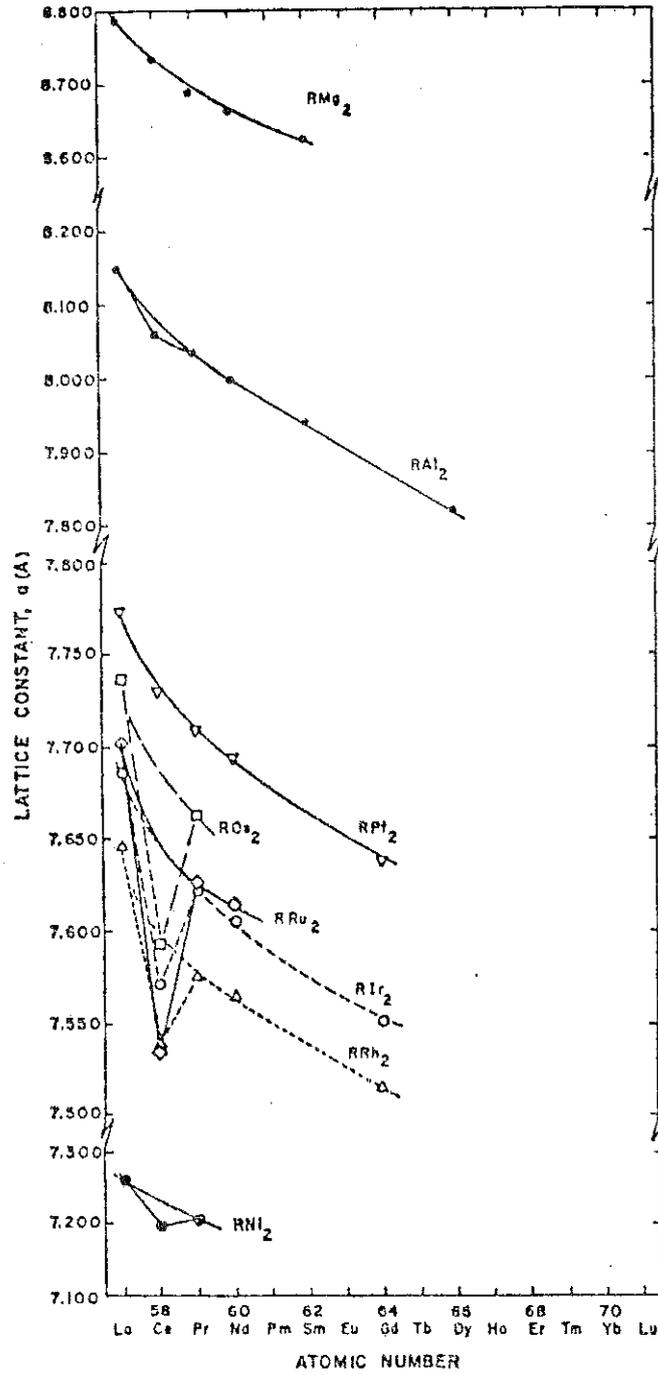
Si l'on attribue au cérium l'aimantation par unité de formule  $\text{CeRu}_2\text{H}_x$  déduite des courbes d'aimantation, on obtient un moment de  $0,69 \pm 0,03 \mu_B$  par atome de cérium. Ce moment, trop faible pour celui de l'ion libre  $\text{Ce}^{3+}$  ( $2,14 \mu_B$ ), est celui que l'on observerait si le niveau  $\Gamma_7$  était le niveau fondamental ( $0,71 \mu_B$ ).

On peut donc dire que le cérium dans  $\text{CeRu}_2\text{H}_x$  est trivalent, et comme dans certains composés cubiques ( $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{Al}_2$ <sup>(51)</sup>,  $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{Th}$ <sup>(52)</sup>) l'état fondamental est le niveau  $\Gamma_7$ .

## C) Susceptibilité magnétique superposée.

La susceptibilité  $\chi_f$  superposée à l'aimantation à saturation (chapitre III, II) traduit l'existence du niveau excité  $\Gamma_8$ . Cette susceptibilité de type Van Vleck nous permet d'avoir accès à l'écart  $\Delta$  entre  $\Gamma_7$  et  $\Gamma_8$  grâce aux formules suivantes<sup>(53)</sup> :

$$\chi_{\text{VV}} = -\frac{N}{M} \sum_m W_2(\lambda_0, \mu)$$



Lattice Constants of Some Cubic, C15, Laves Phase Rare Earth Compounds.

fig. IV-2 (ref. 16 )

$$\text{avec } W_2(\lambda_0, \mu) = \sum_{\lambda'} \sum_{\mu'} \frac{|\langle \lambda_0 \mu | \mathcal{H}_{\text{Zeeman}} | \lambda' \mu' \rangle|^2}{E_{\lambda_0} - E_{\lambda'}}$$

où  $\lambda_0$  désigne le niveau fondamental,  $\lambda'$  les niveaux excités,  $E_{\lambda'}$  leurs énergies, l'indice  $\mu$  caractérise les différents sous niveaux dégénérés.

Dans le cas qui nous intéresse, en utilisant les fonctions d'ondes de  $\Gamma_7$  et  $\Gamma_8$  données au paragraphe I. Nous obtenons pour  $\chi_{\text{VV}}$  l'expression suivante :

$$\chi_{\text{VV}} = \frac{80}{9} \frac{N}{M} (g_J \mu_B)^2 \times \frac{\lambda}{k\Delta}$$

d'où l'on déduit

$$\Delta = 354 \text{ K}$$

Notons pour l'instant que cette valeur est plus élevée que celles observées par ailleurs ( $\text{CeAl}_2^{(50)}$ ,  $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{Al}_2^{(51)}$ ) et est de l'ordre de 100 K.

### III - COMPORTEMENT A $T \geq 50 \text{ K}$

#### A) Susceptibilité initiale de $\text{CeRu}_{2-x}\text{H}$ I.

Si à basse température nous obtenons le moment du niveau  $\Gamma_7$  aux températures élevées on devrait se rapprocher de la valeur du moment effectif  $p = g \sqrt{J(J+1)}$  de l'ion libre. C'était d'ailleurs le but recherché par la mesure de susceptibilité initiale. Le moment  $p = 2,33 \mu_B$  déduit de la variation  $\chi^{-1}(T)$  entre 50 et 180 K traduit effectivement cette tendance. Cependant par la courbe  $\chi T = f(T)$ , fig.(IV. 3) on s'aperçoit que à 300 K,  $\chi T$  n'a pas encore atteint la constante de Curie de l'ion libre.

Cela semble être en accord avec le fait que la température caractéristique du champ cristallin est supérieure à 300 K.

B) Susceptibilité initiale de  $CeRu_2H_x$  II.

Si le comportement de  $\chi T$  de  $CeRu_2H_x$  I peut s'expliquer par le champ cristallin, le cas de  $CeRu_2H_x$  II exige une autre explication.

En effet de la courbe  $\chi T = f(T)$  portée dans la figure IV.3, on remarque que le comportement de la susceptibilité de cet hydrure à haut T peut être décrit par une équation de type

$$\chi = \chi_0 + \frac{C}{T}$$

avec  $\chi_0 = 63 \times 10^{-4}$  uem/mole

et  $C = 0,36$  uem/mole.

Comparé à la susceptibilité de  $CeRu_2$  ( $\sim 7 \times 10^{-4}$  uem/mole),  $\chi_0$  lui est supérieur de un ordre de grandeur. Cette susceptibilité ramenée à un gramme de Ru vaut :

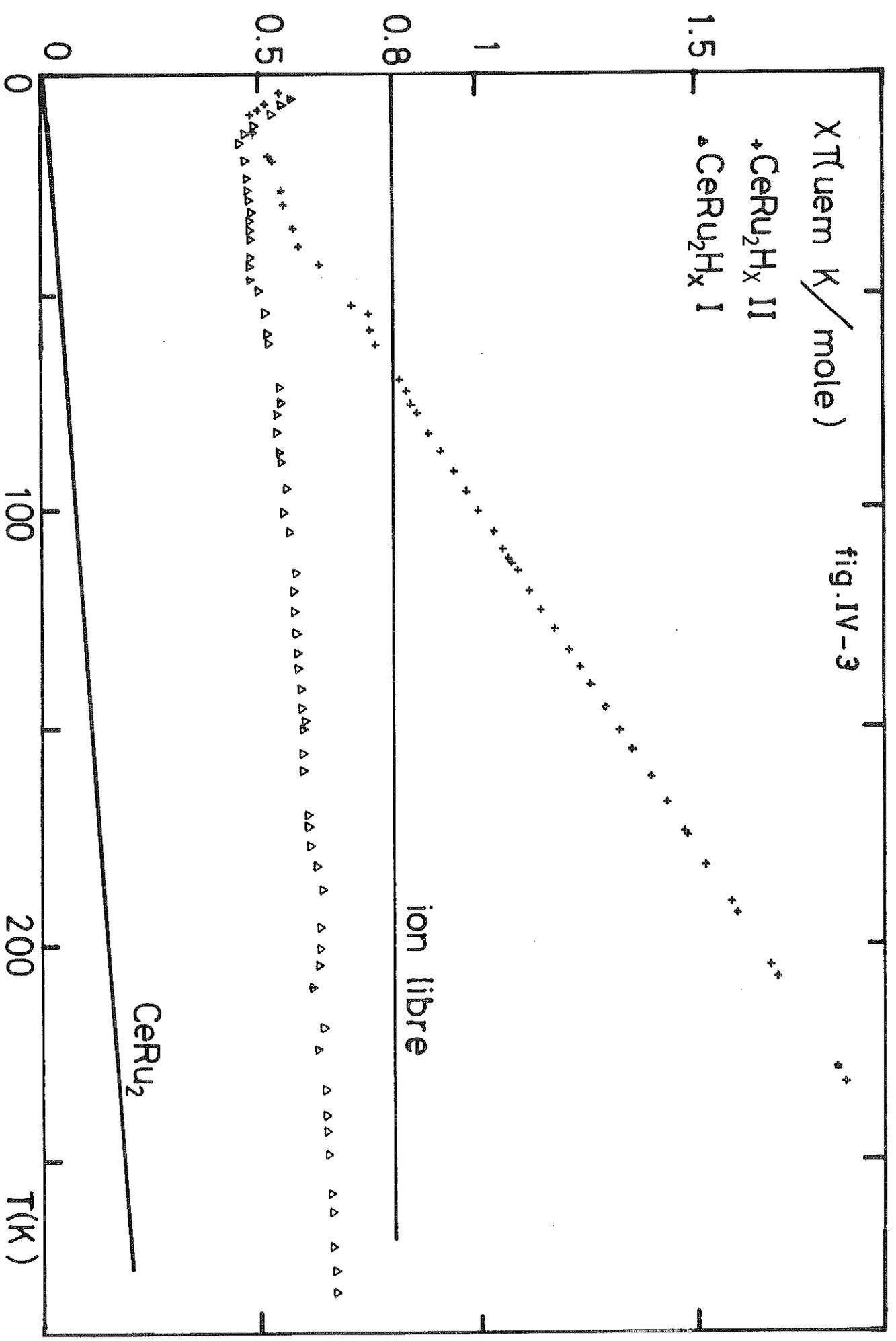
$$\chi_0 = 31 \times 10^{-6} \text{ uem/g Ru.}$$

soit 4 fois plus que la susceptibilité du Pd<sup>(54)</sup> !

C) Tentative d'interprétation.

Une interprétation possible est d'adopter le modèle protonique de l'hydrogénation<sup>(9)</sup>. Dans ce modèle l'hydrogène céderait son électron à la bande d du Ruthénium. On remplirait alors au fur et à mesure de l'hydrogénation cette bande d. Lorsque deux atomes d'hydrogène par atome de Ruthénium auront été absorbés on obtiendrait alors la structure électronique du palladium. Ce mécanisme permet d'expliquer la forte augmentation de la susceptibilité de  $CeRu_2H_x$  lors de l'hydrogénation jusqu'à une valeur comparable (et même plus grande) à celle du palladium pur, valeur observée pour  $CeRu_2H_x$  II. Si l'on poursuit le processus d'hydrogénation (ce qui est le cas de  $CeRu_2H_x$  I par rapport à  $CeRu_2H_x$  II), on va, comme pour le palladium ( $PdH_x$ <sup>(19)</sup>) finir de remplir la bande d et donc observer une dramatique réduction de la susceptibilité. C'est effectivement le résultat que l'on obtient en étudiant  $CeRu_2H_x$  I.

fig. IV-3



Néanmoins, la différence de concentration d'hydrogène entre les deux échantillons estimable par nos mesures de paramètre de maille est au maximum de 0,05 hydrogène par atome de ruthénium. Il apparaît donc un peu téméraire de pouvoir abaisser la susceptibilité d'un ordre de grandeur lors d'une telle variation quand on sait qu'il faut 0,6 hydrogènes par Pd pour rendre la palladium diamagnétique.

La validité du modèle protonique est cependant renforcée par la forte électronégativité du ruthénium (5,5 eV<sup>(34)</sup>, comparable à celle du palladium), supérieure en tout cas à celle de l'hydrogène (5 eV). Nous avons reproduit ci-dessous le schéma de Buchow et al.<sup>(8)</sup> illustrant le transfert d'électron. Nous y avons évidemment ajouté le ruthénium.

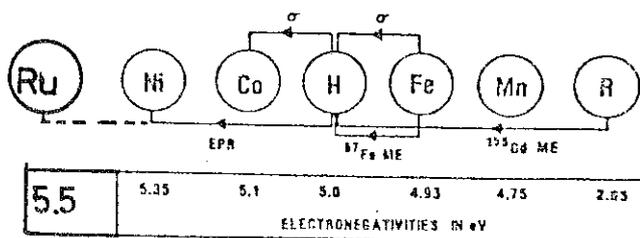


Fig. 12. Electronegativities and directions of charge transfer in the ternary hydrides, as deduced from various measuring techniques (see text).

FIG. IV.4 (réf. 8)

On peut alors essayer de faire un bilan électronique : il faut un électron par formule  $CeRu_2$  pour assurer le passage  $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$ , soit 1 hydrogène, et 2 électrons par ruthénium pour atteindre la configuration du Pd, soit 4 hydrogènes, soit au total 5 atomes d'hydrogène par formule. Ce nombre est à rapprocher de celui établi par un modèle cristallographique dans le deuxième chapitre : nous y avons prévu que les sites les plus favorables à l'absorption d'hydrogène étaient au nombre de six.

Il est clair que notre hypothèse doit être étayée par un travail expérimental supplémentaire. Il faudrait pouvoir déterminer directement la concentration d'hydrogène dans chacun de nos matériaux. Nos diverses tentatives dans ce sens ont échoué faute de moyens adéquats disponibles au laboratoire. Une fois que cette détermination de la

concentration en hydrogène sera possible une étude systématique de la susceptibilité en fonction de la concentration permettrait de vérifier le modèle.

#### IV - MAXIMUM DE SUSCEPTIBILITE ALTERNATIVE A $T \sim 1,5$ K

Le maximum de la susceptibilité alternative est un signe de l'apparition d'un certain ordre magnétique. Cette hypothèse est renforcée par le fait qu'une mesure préliminaire d'aimantation à 60 mK donc en dessous de la température du pic a révélé l'existence d'une faible aimantation rémanente (de l'ordre de 5 % de l'aimantation à saturation).

Dans le chapitre II, nous avons montré que, lors de l'hydrogénation il se produit un désordre atomique local, tout en gardant l'ordre à grande distance. Dans les régions où le désordre est relativement important l'ordre magnétique peut être réduit. On peut alors être en présence d'un ensemble d'amas magnétiques dilué dans une matrice désordonnée magnétiquement et se comportant comme un verre de spin<sup>(56)</sup>.

#### V - SUPRACONDUCTIVITE

##### A) Disparition de la supraconductivité dans $\text{CeRu}_2\text{H}_x$ et $\text{LaRu}_2\text{H}_x$ .

Il est établi que dans les composés  $\text{R-Ru}_2$  ( $\text{R} = \text{Ce}, \text{La}$ ), la supraconductivité est due aux électrons d sur les chaînes de Ru<sup>(57,58,59)</sup>. L'absorption d'hydrogène provoque une perturbation locale détruisant la cohérence nécessaire à l'établissement de la supraconductivité. C'est ce phénomène qui est probablement à l'origine de la disparition de la supraconductivité de  $\text{LaRu}_2$ . Dans la cas du  $\text{CeRu}_2\text{H}_x$  l'apparition de moment localisé au niveau du cérium est une cause supplémentaire de la disparition de sa supraconductivité.

B) Restauration de la transition supraconductrice.

Après désorption à 200°C, on retrouve les raies fines de CeRu<sub>2</sub>; le cérium est redevenu tétravalent mais la disparition du moment magnétique ne suffit pas à rétablir la supraconductivité du composé. Un revenu à 740°C qui a probablement pour effet de désorber la faible concentration d'hydrogène restant en solution (phase  $\alpha$ ) (signalée par un faible signal paramagnétique en  $\chi_{ac}$ ) et de réorganiser les chaînes linéaires de Ru en leur donnant la cohérence nécessaire permet de rétablir la supraconductivité.

On est moins sûr du processus de désorption de LaRu<sub>2</sub>H<sub>x</sub> dans la mesure où une dissociation a été observée à 150°C lors d'une première tentative de désorption. Rappelons cependant que nous avons retrouvé partiellement la supraconductivité du composé ainsi que des raies caractéristiques de LaRu<sub>2</sub> lors d'un recuit à 740°C également.

## C O N C L U S I O N

Les composés  $CeRu_2$  et  $LaRu_2$  ont été élaborés au laboratoire. Nous avons montré par une étude systématique de leur transition supraconductrice que la condition optimale pour obtenir des échantillons les plus homogènes possibles était de réaliser un traitement thermique à  $1300^\circ C$  sous vide secondaire dans le four à induction. Des composés de  $CeRu_2$  ayant une température critique (6,18 K) et une largeur de transition convenables ont pu alors être obtenus. Des difficultés demeurent quant à l'élaboration de  $LaRu_2$ .

L'hydrogénation de  $CeRu_2$  et  $LaRu_2$  nous a permis de montrer qu'il est possible de fabriquer les hydrures ternaires  $CeRu_2H_x$  et  $LaRu_2H_x$ . L'étude de ces hydrures par rayons X révèle qu'ils ont la même structure cubique que les composés intermétalliques de départ, mais avec des paramètres de maille fortement dilatés. Les raies sont cependant élargies et témoignent de l'existence d'un désordre atomique local.

La désorption des hydrures a été effectuée en les chauffant sous vide primaire. A des températures inférieures à  $200^\circ C$ , nous avons obtenu des états intermédiaires qui sont constitués de mélange de la solution solide  $CeRu_2(\alpha)$  et de  $CeRu_2H_x(\beta)$ . La proportion de la phase  $\alpha$  augmente quand la température de désorption croît. A  $200^\circ C$  on n'observe plus que la solution solide  $\alpha$ . Enfin nous avons pu achever la désorption en portant l'hydrure à  $740^\circ C$ . Nous y avons alors retrouvé toutes les propriétés de  $CeRu_2$ .

Les hydrures, de  $CeRu_2$  et  $LaRu_2$ , ne sont pas supraconducteurs. Concernant le  $CeRu_2$  nous avons montré à l'aide des données cristallographiques et des mesures d'aimantation et de susceptibilité, que le cérium change de valence pour devenir trivalent dans l'hydrure  $CeRu_2H_x$ . De plus un renforcement important de la susceptibilité de la matrice a été observé dans l'un de nos échantillons. Le modèle protonique de l'hydrogénation rend compte de ce renforcement.

Enfin un ordre magnétique apparaît à basse température ( $T \sim 1,4$  K) dans  $CeRu_2H_x$ .

Le changement de valence de Ce après hydrogénation de  $CeRu_2H_x$  permet de comprendre le problème posé par l'hydrogénation de  $CeFe_2$ . En effet, Buschow et Van Diepen<sup>(39)</sup> ont montré :

- que l'hydrogénation de  $CeFe_2$  provoque une augmentation du moment par unité de formule qui passe de  $2,60 \mu_B/F.U.$  à  $4,14 \mu_B/F.U.$  ;
- que contrairement aux autres systèmes  $R-Fe_2$  dont la température d'ordre diminue après hydrogénation, celle de  $CeFe_2$  augmente de  $230 K$  à  $358 K$  / /.

L'hypothèse de changement de valence de cérium, devenant trivalent, et renforçant l'échange peut être une explication

Cependant le système  $CeFe_2$  est un peu trop compliqué. En effet

- $CeFe_2H_x$  est amorphe et ne donne pas de raies.
- le Fer est magnétique et le moment par unité de formule de presque tous les  $R-Fe_2$  augmentent après hydrogénation.

Il est donc difficile de mettre en évidence le changement de valence en question. Partant d'un système plus simple,  $CeRu_2$ , et comparable au  $CeFe_2$  (le fer et le ruthénium sont deux métaux de transition ayant le même nombre d'électrons d) nous avons fourni un argument expérimental renforçant cette hypothèse.

Nous avons bien conscience que l'étude du cycle absorption-désorption des composés  $CeRu_2$  et  $LaRu_2$  et des propriétés des hydrures correspondant n'est pas terminée.

Une caractérisation complète de ces hydrures est nécessaire. Elle exigerait une connaissance plus précise de leur concentration en hydrogène et de la position de ceux-ci dans le réseau. Des expériences de diffraction de neutrons, qui, à la différence des rayons X voient les atomes d'hydrogène pourraient probablement résoudre ce problème en même temps qu'elles fourniraient des informations sur l'ordre magnétique que nous avons mis en évidence. De plus elles permettraient de vérifier nos hypothèses concernant l'état fondamental du cérium.

Un meilleur contrôle du processus de désorption pourrait être effectué par spectroscopie Mössbauer, comme dans le cas de l'étude de  $EuRh_2H_x$ <sup>(38)</sup> à condition de substituer quelques noyaux Mössbauer à l'un des métaux. Une étude Mössbauer permettrait aussi de préciser l'état électronique du système .

Enfin une étude systématique du renforcement du paramagnétisme des hydrures en fonction de leur concentration en hydrogène pourrait être effectuée à l'aide de mesures magnétiques ou par RMN. Elle serait très utile pour comprendre le rôle de la bande d dans le mécanisme d'hydrogénation.

A N N E X E

ETUDE DE L'EFFET DE LA PRESSION SUR LA TEMPERATURE CRITIQUE  
de  $\text{CeRu}_2$  et  $\text{LaRu}_2$



## I - METHODE EXPERIMENTALE

Les échantillons sont brisés en petits morceaux de formes irrégulières et introduits dans un tube en téflon de 2 mm de diamètre et 10 mm de long. Les deux extrémités de ce tube sont fermées à l'aide de rondelles de plomb ou d'étain de 1 mm de hauteur et 2 mm de diamètre. L'ensemble est ensuite introduit dans une cellule autonome<sup>(60)</sup> (clamp), réalisée par Peyrard en alliage de cuivre beryllium faiblement magnétique.

La cellule est mise sous pression à la température ambiante à l'aide d'une presse. La méthode de compression symétrique employée permet d'améliorer l'uniformité de la pression et de maintenir la position du centre de l'échantillon par rapport au cylindre. La pression maximum que l'on peut atteindre avec ce clamp est de 10 Kbar à la température ambiante.

L'inhomogénéité estimée de la pression est de 6 %.

L'ensemble est introduit dans un cryostat afin de mesurer la température de transition supraconductrice par susceptibilité alternative, à différentes pressions.

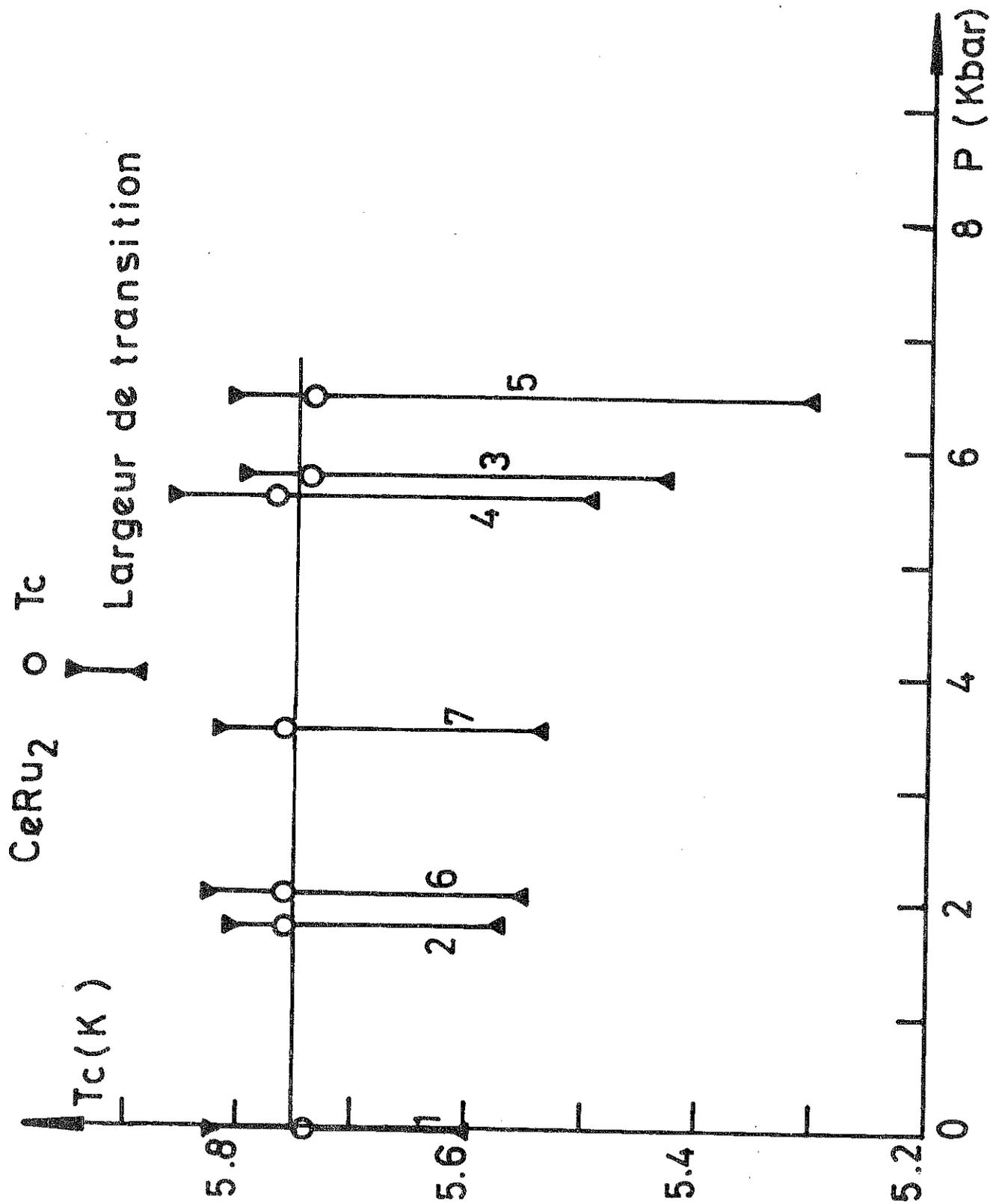
Au cours du refroidissement de la cellule, la pression à l'intérieur du clamp varie par suite de l'action combinée des contractions thermiques et de l'augmentation des coefficients élastiques des différentes pièces du clamp<sup>(1)</sup>. La pression diminue d'environ 30 % entre la température ambiante et 4,2 K. Il faut donc la mesurer à basse température. Elle est déduite de la mesure de la température critique d'un supraconducteur placé près de l'échantillon. C'est le rôle des rondelles de plomb ou d'étain. Le comportement de la température critique du plomb ou de l'étain en fonction de la pression est connu. Dans le domaine utilisé, la variation de  $T_c$  en fonction de la pression est linéaire.

Pour l'étain :

$$\frac{\Delta T_c}{\Delta P} = - 44,7 \text{ mK/Kbar}$$

(moyenne des valeurs données par plusieurs auteurs<sup>61,62,63,64</sup>).

fig. 1



La valeur prise pour le plomb est  $\frac{\Delta T_c}{\Delta P} = -44,4 \text{ mK/Kbar}^{(65)}$ .  
L'étain ( $T_c \sim 3,7 \text{ K}$ ) a été utilisé pour  $\text{CeRu}_2$  et le plomb ( $T_c \sim 7,7 \text{ K}$ ),  
pour  $\text{LaRu}_2$ .

## II - RESULTATS

### A) $\text{CeRu}_2$ .

Le composé  $\text{CeRu}_2$  II (voir tableau I, chapitre I) a été utilisé dans ces mesures. La fig. 1 représente les variations de  $T_c$  en fonction de la pression.  $T_c$  est la température à mi-hauteur de la transition. Les barres verticales représentent la largeur de transition prise entre 10 % et 90 % de l'amplitude totale. L'ordre dans lequel les mesures ont été faites est signalé par un numéro en dessous de chaque point.

On remarque que l'inhomogénéité de pression est l'un des facteurs d'élargissement de la transition. L'élargissement est surtout marquée du côté des faibles températures. Cet effet est d'ailleurs réversible quand on relâche la pression. La température critique définie comme indiquée ci-dessus semble constante à 2 % près.

### B) $\text{LaRu}_2$ .

Nous présentons ici les résultats de nos mesures sur  $\text{LaRu}_2$  I (chapitre I, tableau I). La susceptibilité alternative de l'échantillon pour différentes valeurs de la pression est représentée sur la figure 2. L'ordre dans lequel les mesures ont été effectuées est indiqué sur chacune des courbes.

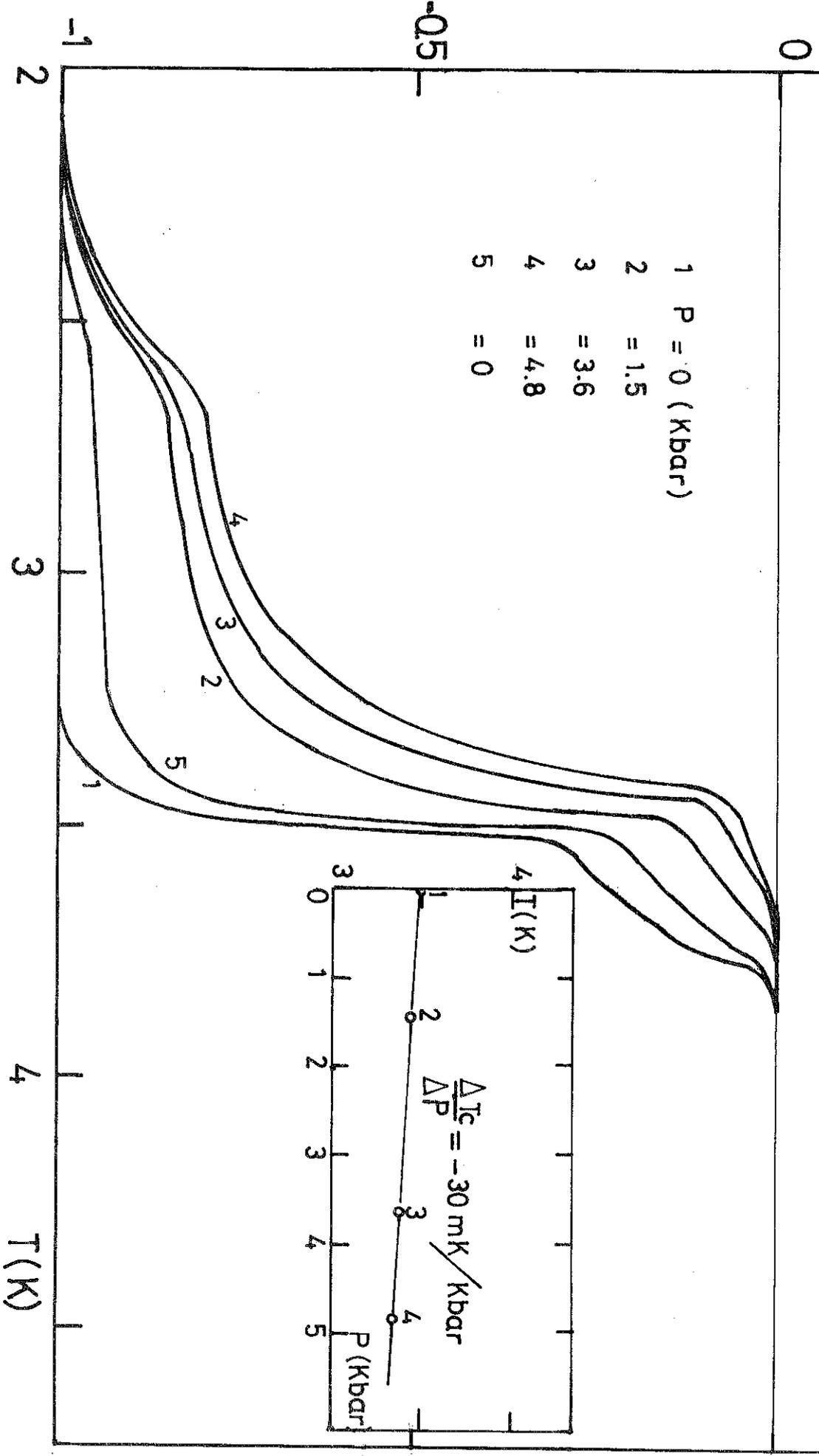
On remarque tout d'abord qu'à pression nulle deux transitions supraconductrices distinctes sont observées, l'une (transition A) est assez étroite et de forte amplitude, l'autre (transition B) beaucoup plus large et de moindre amplitude.

Lorsqu'on augmente la pression la transition A n'est pratiquement pas modifiée en amplitude et sa température caractéristique diminue. La transition B diminue en amplitude et sa température caractéristique diminue aussi. Enfin il apparaît à plus basse température ( $T \sim 2,5 \text{ K}$ ) une troisième transition C dont l'amplitude augmente quand la pression augmente.

$X_r$

fig.2

- 1  $P = 0$  (Kbar)
- 2  $= 1.5$
- 3  $= 3.6$
- 4  $= 4.8$
- 5  $= 0$



Lorsqu'on détend la pression l'amplitude de la transition B n'est que 80 % de son amplitude initiale. D'autre part la transition C ne disparaît pas complètement. Cela peut être dû à l'existence dans la cellule d'une pression résiduelle.

Nous avons inséré dans la figure 2 la courbe  $T_c = f(P) \cdot T_c$  a été choisie à mi-hauteur de la transition A. On remarque que  $\frac{\Delta T_c}{\Delta P}$  est négatif et vaut - 30 mK/Kbar.

### III - DISCUSSION

#### A) La Ru<sub>2</sub>.

L'interprétation des résultats est délicate compte-tenu des effets métallurgiques déjà évoqués. Cependant, l'effet observé et sa quasi-réversibilité vont dans le sens de l'existence de l'instabilité structurale à basse température observée par ailleurs<sup>(23)</sup>.

En effet, l'effet de la pression qui se traduit par des contraintes induit des distorsions. Celles-ci favorisent la transformation structurale qui se manifeste par l'apparition progressive de la transition C et la disparition de la transition B. Un effet semblable a d'ailleurs été observé dans des alliages (Hf, Zr)V<sub>2</sub><sup>(26)</sup>.

Ces contraintes distribuées de façon hétérogène dans les grains provoquent une distribution de  $T_c$  variable d'un grain à un autre et contribuent à élargir les transitions. Ce phénomène contribue également à l'élargissement de la transition dans le cas de CeRu<sub>2</sub>.

#### B) CeRu<sub>2</sub>.

Diverses expériences et modèles donnent pour le cérium une valence proche de 4<sup>+</sup> dans CeRu<sub>2</sub>. Il existe cependant des arguments pouvant mettre en doute le fait que le cérium est parfaitement tétravalent dans CeRu<sub>2</sub><sup>(17)</sup> :

- la variation de volume des atomes de cérium due à une variation de valence d'une unité est de l'ordre de 30 % ; alors que celle déduite de la comparaison des paramètres de réseau de CeRu<sub>2</sub> et du composé hypothétique Ce<sup>3+</sup>Ru<sub>2</sub> (obtenu par extrapolation des paramètres de réseau des autres R Ru<sub>2</sub>) n'est que de 9 %.

- il faut 30 % de Néodymium ion fortement magnétique dans  $\text{CeRu}_2$  pour en supprimer la supraconductivité.

On peut alors penser qu'en comprimant l'ion Ce on achèvera ce changement de valence en favorisant l'ion tétravalent. L'augmentation sous pression de  $T_c$  sera un révélateur de cette évolution.

Nos mesures montrent que la valeur de  $T_c$  est pratiquement constante jusqu'à 6 Kbar, ce qui est en accord avec la faible valeur positive  $\frac{\Delta T_c}{\Delta P} = 2 \text{ mK/Kbar}$  donnée par Lawson<sup>(66)</sup>.

Mais nous pensons que le résultat obtenu est celui d'une compensation entre un accroissement de  $T_c$  provenant de l'effet de changement de valence et une diminution de  $T_c$ , résultant d'un effet global de la pression sur le réseau R-Ru<sub>2</sub> qu'on peut évaluer par le rapport  $\frac{\Delta T_c}{\Delta P} = - 30 \text{ mK/Kbar}$  obtenu pour LaRu<sub>2</sub>.

On aurait donc un accroissement important ( $\approx 30 \text{ mK/Kbar}$ ) de  $T_c$  dû à l'évolution de la valence de cérium vers l'état  $4^+$ . Cette hypothèse serait confirmée si, par des mesures à plus haute pression, on observait une diminution de  $T_c$ . Ce serait alors l'indication que l'état  $4^+$  est définitivement atteint.

## R E F E R E N C E S

1. J. Of The Less Common Metals 49, 1/2, 1976.
2. Proceedings of the 2nd International Congress of Hydrogen in Metals, Paris (6 to 10 June 1977).
3. Hydrides for Energy Storage, Proceedings of an International Symposium held in Geito, Norway, 14-19 August 1977, A.F. ANDERSON and A.J. MAELAND.
4. F.A. LEWIS, The Palladium Hydrogen system, Academic Press 1967, London and New York.
5. W. BUCKEL and B. STRITZKER, Phys. Lett. 43A, 403 (1973).  
B. STRITZKER, Z. Physik 268, 261 (1974).
6. DONALD G. WESTLAKE, CAMERON B., SATTERTHWAITTE and John H. WEAVER, Physics Today, november 1978/
7. RANDALL CATON and C.B. SATTERTHWAITTE, J. of the Less Common Metals 52, (1977), 307-321.
8. K.H.J. BUSCHOW and R.C. SHERWOOD, J. Appl. Physics 49 (3), march 1978.
9. HYDROGEN IN METALS (basic properties), G. ALEFELD and J. VÖLKL (1978).
10. F.A. KULJPERS, Phys. Res. Repts, suppl. (1973), n° 2.
11. K.H.J. BUSCHOW, J. Less Comm. Met. 51, 1973 (1977).
12. S.K. MALIK, T. TAKESHITA and W.E. WALLACE, Magnetism Letters, Vol. 1, pp. 33-39, 1979.
13. K.H.J. BUSCHOW, R.C. SHERWOOD, J. of Appl. Physics 48 (11), nov. 1977.
14. D. SHALTIEL, I. JACOB and D. DAVIDOV, J. of the Less Comm. Mat. 53 (1977) 117-131.

15. Vera B. COMPTON and Bern T. MATHIAS,  
Acta Cryst. (1959), 12, 651.
16. GSCHNEIDNER,  
Rare Earth Alloys,  
Van Nostrand, 1961.
17. Brunot CORNUT,  
Thèse Grenoble, 1976.
18. Walter OBROWSKI,  
Z. Metallide.
19. Vera COMPTON and Berno T. MATHIAS,  
Acta Cryst. (1959), 12, 651.
20. O. BETHOUX, B. CORNUT et M. FERRARI,  
Revue de Physique Appliquée, Tome 5, décembre 1970, page 865.
21. WILHELM and B. HILLENBRAND,  
J. Phys. Chem. Solids, vol. 31, pp. 559-565 (1970).
22. R.R. JOSEPH, K.A. GSCHNEIDER and D.C. KOSTIMAKI,  
Phys. Rev. vol. 6, n° 9, 1973.
23. ENGEL,  
Thèse Université de Berlin, 1974.
24. LAWSON, BABERSCHKE and U. ENGEL,  
Phys. Letters 48A, n° 2, 3 June 1974.
25. VISWANATHAN R. and LUO H.L.  
Solid State Com. 9, 1733-6 (1971).
26. R.N. SMITH and A.C. LAWSON,  
J. Phys. F, Metal Physics, vol. 3, dec. 1973.
27. J.E. DOHERTY and D.F. GRIBBONS,  
Phys. Stat. Solidi (b), 44, 5-8 (1971).
28. H. SAJ† and T. YAMADAYA,  
Phys. Lett. 39A, 359-60 (1972).
29. A. ROGER,  
Thèse Faculté d'Orsay, Univ. de Paris.  
A. KRUMBÜGE - NYLUND,  
Thèse Orsay, Oct. 1974.
30. K.H.J. BUSCHOW and A.R. MIEDEMA,  
Hydride for energy storage (proceedings of an International Symposium,  
Geilo, Norway), 14-19 Aug. 1977, p. 239.  
Van MAL and A.R. MIEDEMA,  
idem, p. 251-260.
31. H.H. VAN MAL, K.H.J. BUSCHOW and A.R. MIEDEMA,  
J. of the Less Common Metals 35, 65-76 (1974).

32. K.H.J. BUSCHOW, H.H. VAN MAL and A.R. MIEDEMA,  
J. of the Less Common Metals 42, 163-178 (1975).
33. A.R. MIEDEMA, K.H.J. BUSCHOW and H.H. VAN MAL,  
J. of the Less Common Metals 49, 463-472 (1976).
34. A.R. MIEDEMA,  
J. of the Less Common Metals 32, 117-136 (1973).
35. A.R. MIEDEMA, R. ROOM and F.R. DE BOER,  
J. of the Less Common Metals 41, 283-298 (1975).
36. J. SHINAR, I. JACOB, D. DAVIDOV and D. SHALTIEL,  
idem (30), p. 337-352.
37. American Society for Testing and Materials,  
1967.
38. K.H.J. BUSCHOW, R.L. COHEN and K.W. WEST,  
J. Appl. Phys. 48 (12) déc. 1977.
39. VAN DIEPEN and K.H.J. BUSCHOW,  
Solid State Comm., vol. 22, pp. 113-115 (1977).
40. OESTERRICHER et al.,  
Mat. Res. Bull., vol 11, pp. 1241-1248 (1948).
41. K.H.J. BUSCHOW,  
J. Less Common Met. 51, 173 (1977).
42. J. CLINTON, H. BITTNER and H. OESTERREICHER,  
J. of Less Common Metals , 41, 187-189 (1975).
43. R. VAN HOUTEN and S. BARTRAM,  
Metallurgical transactions.
44. SHALTIEL,  
J. of Less Common Metals 62, 407-416, 62 (1978).
45. J.C. ACHARD, G. GIVORD, A. PERCHERON GUEGAN, J.L. SOUBEYROUX,  
F. TASSE,  
Conférence "Physique des Terres Rares à l'état métallique",  
4-7 septembre 1978, St Pierre de Chartreuse.
46. P. FISCHER, W. HÁLG, L. SCHLAPBACH and F. STUCKI, A.F. ANDERSON,  
Mat. Res. Bull., vol. 13, p. 931-946 (1978).
- 47.-K.H.J. BUSCHOW,  
Physica 86-88 B (1977).  
Solid State Comm., vol. 19, pp. 421-423.  
-K.H.J. BUSCHOW and A.M. VAN DIEPEN,  
Sol. State Comm., vol. 19, pp. 79-81 (1976).

48. H. DIAZ,  
Thèse Docteur-Ingénieur, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI,  
(1978).
49. K.R. LEA, M.J.M. LEASK and W.P. WOLF,  
J. PCS 23, 1381 (1962).
50. B. BABARA, J.X. BOUCHERLE, J.L. RUEBOZ, M.F. ROSSIGNOL and  
J. SCHWEIZER,  
Solid State Comm. 24, 481 (1977).
51. J.A. WHITE and H.J. WILLIAMS, J.H. WERNICK and R.C. SHERWOOD,  
Physical Review, vol. 131, n° 3, 1 August 1963.
52. O. PENA and R. TOURNIER, A. BENOIT and J. FLOUQUET,  
Solid State Comm., vol. 21, pp. 971, 974 (1977).
53. A. HERPIN,  
Théorie du Magnétisme,  
Presse Universitaire de France, 1968.
54. TEBBLE GRAIK,  
Magnetic Materials, 1969.
55. W.E. WALLACE,  
Hydrogen in Metals I basic properties, p. 169-195,  
Springer Verlag Edition, vol. 28.
56. J.L. THOLENCE,  
Thèse Grenoble, 1973.
57. M. WILHELM and B. HILLENBRAND,  
Forschungs Laboratorium Erlangen der Siemens A.G. Germany,  
B. HILLENBRAND and M. WILHELM,  
Aussois (Savoie), 29/03 - 01/04 1971.
58. FISCHER and PETER,  
Magnetism V ed Radio Suhl, New York, Academic Press (1973).
59. H. HÖCHST,  
Diplomarbeit Frie Universität Berlin (1974).
60. J. PAUREAU,  
Hautes pressions aux basses températures, Phys. Abstract, 630.
61. BERMAN, N.B. BRANDT and N.I. GINZBURG,  
Sov. Phys. J.E.T.P., vol. 26, n° 1, jan. 1968.
62. J. HATTEN,  
Phys. Rev., vol. 103, n° 5, sept. 1956.
63. J.L. OLSEN, K. ANDRES and K.H. GEBALLE,  
Phys. Letters, vol. 26A, n° 6, 12 feb. 1968.

64. T.F. SMITH, C. W. CHU and M.B. MAPLE,  
Cryogenics, 9-53-6 (1969).
65. D.H. BOWEN and G.O. JONES,  
Dept. of Physics, Queen Mary College (University of London).
66. R.N. SHELTON, A.C. LAWSON, K. BABERSCKE,  
Solid State Comm., vol. 24, pp. 465-468.



Dernière page d'une thèse

VU

Grenoble, le 4/3/79

La Présidente de la thèse

J. Kozłowski

Vu, et permis d'imprimer,

Grenoble, le 5 mai 1979

Le Président de l'Université  
Scientifique et Médicale

G. Calvi

Dr G. CALVI

